

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

CIÊNCIA DO SOLO

TESE

**Desenvolvimento de um Organomineral
Regenerador de Solo com Tecnologia de
Microcarbonos e Liberação Lenta de K**

Danielle França de Oliveira Torchia

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM ORGANOMINERAL REGENERADOR
DE SOLO COM TECNOLOGIA DE MICROCARBONOS E
LIBERAÇÃO LENTA DE K**

DANIELLE FRANÇA DE OLIVEIRA TORCHIA

*Sob orientação do Professor
Andrés Calderín García*

*e co-orientação do Professor
Everaldo Zonta*

Tese submetida como requisito parcial para obtenção de título de **Doutora** em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica, RJ
Fevereiro, 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T676p Torchia, Danielle Francia de Oliveira, 1990-
Desenvolvimento de um organomineral regenerador de solo com tecnologia
de microcarbonos e liberação lenta de K / Danielle Francia de Oliveira Torchia.
– Seropédica, 2023.
161 f. : il.

Orientador: Andrés Calderín García.
Tese (Doutorado). – – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo, 2023.

1. Acúmulo de carbono. 2. Fertilizantes potássicos. 3. Liberação lenta. 4. Rotação
de cultura. I. García, Andrés Calderín, 1981-, orient. II Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do
Solo III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

**O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento
de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (CIÊNCIAS DO SOLO)



HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 3 / 2023 - CPGACS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.011904/2023-98

Seropédica-RJ, 03 de março de 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

DANIELLE FRANÇA DE OLIVEIRA TORCHIA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

TESE APROVADA EM 27/02/2023.

Andrés Calderín García. Dr. UFRRJ

(Orientador)

Ricardo Luiz Louro Berbara. PhD. UFRRJ

Fabiana Abreu de Rezende. Dra. EMBRAPA

Marcio Osvaldo Lima Magalhães. Dr. UNEMAT

Orlando Carlos Huertas Tavares. Dr. UFRRJ

(Assinado digitalmente em 03/03/2023 14:18)

ANDRES CALDERIN GARCIA
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1399485

(Assinado digitalmente em 03/03/2023 16:47)

RICARDO LUIZ LOURO BERBARA
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 387406

(Assinado digitalmente em 03/03/2023 14:31)

FABIANA ABREU DE REZENDE
CPF: 034.897.056-02

(Assinado digitalmente em 06/03/2023 21:19)

ORLANDO CARLOS HUERTAS TAVARES
CPF: 098.383.947-69

(Assinado digitalmente em 03/03/2023 16:24)

MARCIO OSVALDO LIMA MAGALHÃES
CPF: 092.017.077-38

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **3**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **03/03/2023** e o código de verificação: **d4d7d09046**

DEDICATÓRIA

Ao Deus, Autor da vida. A minha família, base forte onde sempre pude me apoiar. Ao meu esposo Cristiano, meu companheiro e amigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro à Deus, meu guia, meu amigo, fortaleza e refúgio.

Ao meu esposo Cristiano que sempre me apoiou com zelo e amor, me fortalecendo nos dias maus e se alegrando nas conquistas.

Aos meus pais Admir e Márcia que tanto trabalharam e incentivaram a cada degrau desta longa escada da vida, muitas vezes abrindo mão de muitas coisas em prol da minha educação.

Ao meu irmão Afonso e cunhada Juliana que sempre incentivaram a caminhar e crescer cada vez mais.

Aos meus sogros Soraia e Romildo e cunhados Viviane e Jordan por me acolherem na família com amor e por todo o suporte. Ao meu sobrinho Valentin por trazer alegria mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Andrés Calderín García pelos ensinamentos intelectuais e profissionais. Por incentivar a cada dia buscar mais conhecimento e compartilhá-los. Pela busca de oportunidades e paciência durante todo o período de doutorado. Pelas ideias e pela confiança em colocá-las em prática.

Ao meu coorientador Everaldo Zonta pelos ensinamentos, que contribuíram para o enriquecimento da pesquisa.

Ao Orlando Tavares pela grande ajuda e ensinamentos na parte estatística que foram cruciais neste trabalho.

À minha amiga Camila Barros que há um bom tempo compartilha comigo a vida acadêmica, sendo minha parceira científica, conselheira, companheira de estrada e ajudadora.

À Kimberly e Franciele pelo apoio, amizade e dedicação no trabalho, que em tão pouco tempo aprenderam, deixando o trabalho mais leve e tornando grandes amigas.

Aos queridos amigos do LQBS pela amizade e por sempre estarem disponíveis e prontos para ajudar na condução de experimentos, nas coletas, medições, tornando este trabalho viável. Em especial Hellen, Lucas, Thainá, Tadeu, Octavio, Raphaella, Samuel, Ayhessa, Isabela, Nayume, Sael.

A todos os professores do Departamento de Solo que contribuíram com grandes ensinamentos. A todos os professores que passaram pela minha vida e tanto ensinaram.

Ao Laboratório de Análise Relação Solo-Planta (LSP) e ao Laboratório de Gênese e Classificação do Solo (LGCS) por disponibilizar a utilização de seus recursos para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Laboratório de Papel e Celulose por disponibilizar recursos para a produção do Biochar.

À Adriana França pelas análises de absorção atômica e CHN. Aos membros da secretaria do CPGA-CS e todos os funcionários do Departamento de Solo, Instituto de Agronomia – UFRRJ.

Ao Departamento de Química da UFRRJ pela realização das análises estruturais de RNM e FTIR. Ao Laboratório Multusuário de Microscopia Eletrônica (LMME-UFF) pela realização de análises de MEV. Ao Luis Maqueira Espinosa pelas análises de DSL e microscopia óptica. À IHSS pelo treinamento na Università degli Studi di Napoli Federico II,

juntamente com os professores Alessandro Piccolo, Riccardo Spaccini e Vicenza e todo o departamento de agrária, em especial Silvana Cangemi, Davide Savy e Mariavittoria Verrilo.

Aos meus amigos e familiares que de forma direta ou indireta fortaleceram e contribuíram nesta caminhada.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) por me acolher e disponibilizar os recursos para a realização dos trabalhos. À CAPES, CNPQ, FAPERJ e PPGA-CS pelo apoio financeiro e institucional. A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

Danielle França de Oliveira Torchia, filha de Admir Pinto de Oliveira e Márcia França de Oliveira, nascida na cidade de Barra Mansa – RJ, em 09 de julho de 1990. Graduou-se em 2014 no curso de Engenharia Ambiental, no Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), onde desenvolveu trabalho de iniciação científica na área de análise da qualidade da água, sob a orientação da prof. Dr^a. Joice Andrade e realizou seu trabalho de conclusão de curso sob a orientação da prof. Dr^a Ana Carolina Callegario, na área de análise de contaminação de solos por metais pesados. Obteve o título de Mestre na Universidade Federal Fluminense (UFF) em 2017, onde desenvolveu a dissertação na área de uso de zeólitas na adsorção de metais pesados em solução, orientada pelo prof. Dr. Mendelssom Kister e pela prof. Dr^a Fabiana Soares. Em 2018 ingressou no doutorado, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, na UFRRJ, na área de Manejo do solo e qualidade ambiental, sob a orientação do prof. Dr. Andrés Calderín García e co-orientação do prof. Dr. Everaldo Zonta.

RESUMO GERAL

TORCHIA, Danielle França de Oliveira. **Desenvolvimento de um organomineral regenerador de solo com tecnologia de microcarbonos e liberação lenta de K.** 2023. 161f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo) Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A agricultura desenvolvida em solos frágeis, como no estado do RJ, precisa de tecnologias que promovam a regeneração do solo e ao mesmo tempo disponibilize os nutrientes necessários para desenvolvimento vegetal. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é gerar as bases tecnológicas para a elaboração de organominerais inteligentes baseados em tecnologia *multi-target* (multipropósito) e de distribuição baseada em *micro-C* (micro-carbonos) direcionada para as especificações dos solos frágeis e pobres, compostos por C-recalcitrante (Biochar) para o aumento da matéria orgânica, C-húmico (SH) para o estímulo do sistema radicular e liberação lenta de potássio, em consonância com o modelo da FAO “*Climate Smart Agriculture*”. No Capítulo I foi realizada a caracterização de Biochars artesanais produzidos na região através de técnicas químicas e estruturais. As características químicas e estruturais tiveram variação entre os Biochars. Os teores de nutrientes dos Biochars não foram suficientes a ponto de mostrar potencial de suprir o desenvolvimento vegetal. Dentre os Biochars artesanais analisados, o B1 apresentou uma estrutura mais aromática, portanto, com maior recalcitrância. No Capítulo II foram testados os Biochars artesanais no cultivo de arroz para avaliar a influência na germinação e no crescimento em material do horizonte superficial de solo Planossolo de textura arenosa. A aplicação de todos os Biochars não atendeu as exigências das plantas de arroz, sendo necessária suplementação aos 20 dias. Essa exigência foi notada na análise de fluorescência transiente da clorofila a aos 26 dias. No Capítulo III foram produzidos e caracterizados Biochars de maravilha de eucalipto, cavaco de eucalipto e lodo de esgoto, em três temperaturas, 300, 400 e 500 °C. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de pirólise afeta o rendimento de Biochar, a quantidade de compostos voláteis, cinzas e carbono fixo. A estrutura do Biochar é substancialmente modificada de uma característica alifática para uma estrutura mais aromática e mais hidrofóbica, principalmente com o aumento da temperatura de pirólise. No Capítulo IV os Biochars produzidos foram utilizados como base para o desenvolvimento de um organomineral que atue na regeneração de solos arenosos do estado do Rio de Janeiro e também promova a liberação lenta de K ao solo. Os ORSK-L possuem maiores concentrações de macro e micronutrientes, os ORSK apresentaram valores significativos de COT. Os ORSK estão dentro dos padrões de garantia de fertilizante organomineral potássico determinados pelo MAPA. ORSK-M500, ORSK-C500 e ORSK-L500 apresentaram estrutura mais aromática com predomínio de estruturas CAr-H,R e CAr-O, enquanto ORSK-M300, ORSK-C300 e ORSK-L300 estruturas mais alifáticas e maior presença de grupos carboxílicos. Mostraram tamanho de partículas e dispersão diferentes, sendo ORSK-L500 o de maior diâmetro de partículas, maior dureza e menor quantidade de partículas em suspensão, entretanto mostrou dissolução inicial rápida, aumentando a condutividade elétrica da solução. No Capítulo V foram aplicados os ORSK produzidos e caracterizados no capítulo anterior, visando verificar a eficiência das bases utilizadas (Biochar e AH) na regeneração de solo arenoso e na disponibilidade mais eficaz de potássio para o cultivo de plantas de arroz. Cada ORSK obtido de Biochar de diferentes biomassas produziu efeitos também diferentes quando aplicados ao solo no cultivo de arroz. Resultados mostram que as bases utilizadas para a construção desse organomineral possuem efeitos potenciais para uso tanto na regeneração do solo, quanto na liberação mais lenta de K.

Palavras-chaves: Acúmulo de carbono. Fertilizantes potássicos. Liberação lenta. Regeneração de solo.

GENERAL ABSTRACT

TORCHIA, Danielle França de Oliveira. **Development of a soil regenerating organomineral with microcarbon technology and slow release of K.** 2023. 161p. Thesis (Doctorate in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

Agriculture developed in fragile soils, as in the state of RJ, needs technologies that promote soil regeneration and at the same time provide the necessary nutrients for plant development. In this context, the objective of this work is to generate the technological bases for the elaboration of intelligent organominerals based on multi-target technology (multipurpose) and distribution based on micro-C (micro-carbons) directed to the specifications of fragile and poor soils, composed of recalcitrant-C (Biochar) to increase organic matter, humic-C (SH) to stimulate the root system and slow release of potassium, in line with the FAO model "Climate Smart Agriculture". In Chapter I, the characterization of artisanal Biochars produced in the region through chemical and structural techniques was carried out. Chemical and structural characteristics varied between Biochars. The nutrient contents of the Biochars were not enough to show potential to support plant development. Among the analyzed artisanal Biochars, B1 presented a more aromatic structure, therefore, with greater recalcitrance. In Chapter II, artisanal Biochars were tested in rice cultivation to evaluate the influence on germination and growth in material from the surface horizon of a Planossolo with sandy texture. The application of all Biochars was not sufficient for the requirements of the rice plants, requiring supplementation at 20 days. This requirement was noted in the transient fluorescence analysis of chlorophyll a at 26 days. In Chapter III, Biochars of eucalyptus shavings, eucalyptus chips and sewage sludge were produced and characterized at three temperatures, 300, 400 and 500 °C. The results show that increasing the pyrolysis temperature affects the Biochar yield, the amount of volatile compounds, ash and fixed carbon. The Biochar structure is substantially modified from an aliphatic characteristic to a more aromatic and hydrophobic structure, mainly with the increase of the pyrolysis temperature. In Chapter IV, the produced Biochars were used as a basis for the development of an organomineral that acts in the regeneration of sandy soils in the state of Rio de Janeiro and also promotes the slow release of K to the soil. The ORSK-L have higher concentrations of macro and micronutrients, the ORSK showed significant TOC values. The ORSK are within the potassic organomineral fertilizer guarantee standards determined by MAPA. ORSK-M500, ORSK-C500 and ORSK-L500 showed a more aromatic structure with a predominance of CAR-H,R and CAR-O structures, while ORSK-M300, ORSK-C300 and ORSK-L300 structures were more aliphatic and with a greater presence of groups carboxylic. They showed different particle size and dispersion, with ORSK-L500 having the largest particle diameter, the highest hardness and the lowest amount of particles in suspension, however it showed rapid initial dissolution, increasing the electrical conductivity of the solution. In Chapter V, apply the ORSK produced and characterized in the previous chapter, aiming to verify the efficiency of the bases used (Biochar and AH) in the regeneration of sandy soil and in the more effective availability of potassium for the cultivation of rice plants. Each ORSK obtained from Biochar of different biomasses also produced different effects when applied to the soil in rice cultivation. Results show that the bases used for the construction of these organominerals have potential effects to be used both in soil regeneration and in the slower release of K.

Keywords: Carbon accumulation. Potassium fertilizers. Slow release. Soil regeneration.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Macro e micronutrientes nos Biochars.	26
Tabela 2. Análise química do solo.....	36
Table 3. Gravimetric yield and proximate analysis.	58
Tabela 4. Composição elementar do AH extraído de vermicomposto.	79
Tabela 5. Análise das partículas dos organominerais. Diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) e contagem do número de partículas.....	85
Tabela 6. Comparação entre as características dos ORSK e as garantias do MAPA.....	88
Tabela 7. Análise química de amostra superficial de solo Planossolo Háplico.....	98
Tabela 8. Assinalação das bandas presentes nos espectros ATR-FTIR das amostras de AH obtidos dos solos experimentais.	115
Tabela 9. Composição elementar dos Biochars.....	161

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectros de RMN ^{13}C para as amostras de Biochars. Fonte: Bueno (2017).....	4
Figura 2. Influência da temperatura no rendimento do Biochar. Fonte: Demirbas, (2004).	5
Figura 3. Estágios da decomposição da biomassa durante a pirólise. Fonte: Odinga et al. (2020).	6
Figura 4. Compatibilidade entre adubos. Fonte: (SILVA; LOPES, 2012b).....	13
Figura 5. Esquema de briquetagem. Fonte: (CARVALHO; BRINCK, 2010).....	14
Figura 6. Briquetagem em prensa hidráulica. Fonte: Arquivo pessoal.	14
Figura 7. Peletizadora vertical. Fonte: Adaptado de (USHIMA, 2017).....	15
Figura 8. Fenômenos físicos que ocorrem durante a granulação. Fonte: (HAPGOOD et al., 2007).....	16
Figura 9. Análise de componentes principais da composição química dos Biochars.	27
Figura 10. ATR-FTIR spectra of Biochars; B). PCA scores C) and loadings obtained with pure ATR-FTIR spectra.....	28
Figura 11. Espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos Biochars: A) Espectros dos Biochars; B) Análise de componentes principais (PCA) scores; C) Análise de Resolução Multivariada de Curvas (MCR); D) Quantidade relativa dos tipos de carbonos; E) Aromaticidade, alifaticidade e índice de hidrofobicidade.	29
Figura 12. Avaliação da massa fresca (A1-C1) e da massa seca (A2-C2) da raiz, bainha e folha de plantas de arroz cultivadas em diferentes condições (Controle, B1, B2, B3 e B4. Barras com a mesma letra não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).	39
Figura 13. Concentrações de macro e micronutrientes em plantas de arroz cultivadas em solo tratado com diferentes doses de Biochars (Controle, B1, B2, B3 e B4). Biochars com a mesma letra maiúscula dentro de cada nível de dose não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). Doses com a mesma letra minúscula dentro de cada nível de Biochar não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).	41
Figura 14. Parâmetros fotossintéticos de plantas de arroz cultivadas sob doses (10, 20 e 30 ton ha^{-1}) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS pela análise do teste JIP de fluorescência transiente normalizados usando o controle como referência. A1) Análise de B1 em 26 dias; A2) Análise de B1 em 32 dias; B1) Análise de B2 em 26 dias; B2) Análise de B2 em 32 dias; C1) Análise de B3 em 26 dias; C2) Análise de B3 em 32 dias; D1) Análise de B4 em 26 dias; D2) Análise de B4 em 32 dias.	43
Figura 15. Fluorescência transiente de clorofila a de folhas adaptadas ao escuro de plantas de arroz (<i>Oryza Sativa L.</i>) cultivadas sob doses (10, 20 e 30 ton ha^{-1}) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS. Fluorescência variável relativa entre as etapas O e P (Wt) em escala logarítmica de tempo (A, D, G, J); Fluorescência variável relativa entre as etapas O e I (WOI; em escala de tempo logarítmica) (B, E, H, K); fluorescência variável relativa entre as etapas I e P (WIP) e WOI no inserto (C, F, I, L).....	44
Figura 16. Fluorescência variável relativa de plantas de arroz cultivadas sob doses (10, 20 e 30 ton ha^{-1}) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS entre as etapas O e J (WOJ; eixo vertical esquerdo e gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos) representada entre as etapas O e J (ΔWOJ), revelando a banda K (A , C, E G); Fluorescência variável relativa entre as etapas O e K (WOK; eixo vertical esquerdo e	

gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos) representada entre as etapas O e K (Δ WOK), revelando a banda L (B , D, F, H).....	45
Figura 17. Morfologia radicular de plantas de arroz cultivadas em diferentes doses de Biochar (Controle, B1, B2, B3 e B4). Parâmetros morfológicos do sistema radicular. Biochars com a mesma letra maiúscula dentro de cada nível de dose não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). Dose com a mesma letra minúscula dentro de cada nível de Biochar não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). ..	47
Figure 18. FTIR spectra of biomass and Biochars. A) Biomass and Biochars produced from eucalyptus shavings at temperatures of 300, 400 and 500 °C; B) Biomass and Biochars produced from eucalyptus chips at temperatures of 300, 400 and 500 °C; C) Biomass and Biochars produced from sewage sludge at temperatures of 300, 400 and 500 °C.	60
Figure 19. CP-MAS ^{13}C NMR spectra of biomass and Biochars produced by slow pyrolysis at different temperatures. A) Biomass and Biochars produced from eucalyptus shavings at temperatures of 300, 400 and 500 °C; B) Biomass and Biochars produced from eucalyptus chips at temperatures of 300, 400 and 500 °C; C) Biomass and Biochars produced from sewage sludge at temperatures of 300, 400 and 500 °C. The * means pinning side bands of aromatic region.	62
Figure 20. Principal component analysis obtaining from FTIR pure spectra loading. A) Scores and B) loadings in spectra line form.....	63
Figure 21. Principal component analysis obtaining from CP-MAS ^{13}C NMR pure spectra loading. A) Scores and B) loadings in spectra line form.	64
Figure 22. Hydrophobicity and hydrophilicity analysis of biomass and Biochars using the MCR technique.....	65
Figure 23. Evolution of the microstructure of Biochars. ES (A, A1); BES300 (B, B1); BES400 (C, C1); BES 500 (D, D1); EC (E, E1); BEC300 (F, F1); BEC400 (G, G1); BEC500 (H, H1); SS (I, I1); BSS300 (J, J1); BSS400 (K, K1); BSS500 (L, L1).....	66
Figura 24. Obtenção dos ORSK após a granulação.	76
Figura 25. Espectro de FTIR de AH extraído de vermicomposto.	80
Figura 26. Espectro de ^{13}C RMN CPMAS de AH extraído de vermicomposto e distribuição relativa dos grupos de carbono.	81
Figura 27. Teores de macronutrientes nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).....	82
Figura 28. Teores de micronutrientes nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).....	83
Figura 29. Teores de carbono orgânico total nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).	84
Figura 30. Teste Tyndall dos ORSK.	84
Figura 31. Microscopia óptica e teste de dureza dos organominerais. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-	

M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).	86
Figura 32. Teste de condutividade elétrica em função do tempo. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).	87
Figura 33. Espectros de FT-IR dos organominerais potássicos regeneradores de solo. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).....	89
Figura 34. Espectros de RMN dos organominerais. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).....	90
Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura dos ORSK. Organomineral composto por maravalha de eucalipto: A) ORSK-M300; A1) ORSK-M400; A2) ORSK-M500; Organomineral composto por cavaco de eucalipto: B) ORSK-C300; B1) ORSK-C400; B2) ORSK-C500; Organomineral composto por lodo de esgoto: C) ORSK-L300; C1) ORSK-L400; C2) ORSK-L500.	91
Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva dos ORSK. A) ORSK-M300; A1) ORSK-M400; A2) ORSK-M500; B) ORSK-C300; B1) ORSK-C400; B2) ORSK-C500; C) ORSK-L300; C1) ORSK-L400; C2) ORSK-L500. .	92
Figura 37. Biomassa vegetal aos 24 DAS com os ORSK-L obtidos a 300, 400, 500 °C. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.....	103
Figura 38. Biomassa vegetal aos 32 DAS com os ORSK-L. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	104
Figura 39. Teores de K ⁺ na raiz, bainha e folha das plantas de arroz aos 24 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	106
Figura 40. Teores de K ⁺ na raiz, bainha e folha das plantas de arroz aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	107
Figura 41. Teores de COT e K ⁺ no solo após coleta. A) 24 DAS; B) 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste	

Tukey a 5%. Letras “x” a “z” corresponde a diferença estatística do fator dose dentro de fator adubo no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo dentro de cada dose no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	109
Figura 42. Espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L.	110
Figura 43. Quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L sem adição de N+P.	111
Figura 44. Quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L com adição de N+P.	112
Figura 46. PCA- ^{13}C NMR CP/MAS realizada a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L: A e B) Tratamentos sem adição de N+P; C e D) Tratamentos com adição de N+P.	113
Figura 47. MCR- ^{13}C NMR CP/MAS realizada a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L. A e B) Tratamentos sem adição de N+P. C e D) Tratamentos com adição de N+P.	114
Figura 49. PCA ATR-FTIR realizada a partir dos espectros dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L. A e B) Tratamentos sem adição de N+P. C e D) Tratamentos com adição de N+P.	117
Figura 50. Biomassa vegetal aos 24 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	119
Figura 51. Biomassa vegetal aos 32 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	120
Figura 52. Teor de K ⁺ nas raízes, bainhas e folhas das plantas. A) Coleta aos 24 DAS; B) Coleta aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	122
Figura 53. Teor de K ⁺ no solo. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fatos adubo. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	123
Figura 54. Biomassa vegetal aos 24 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.	125

Figura 55. Biomassa vegetal aos 32 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle	126
Figura 56. Teor de K ⁺ nas raízes, bainhas e folhas das plantas. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras “x” a “z” corresponde a diferença estatística do fator dose dentro de fator adubo no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo dentro de cada dose no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle	128
Figura 57. Teores de COT e K ⁺ no solo. A) Coleta aos 24 DAS; B) Coleta aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle	129

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Biochar e suas Variações	3
2.2 Características de Biochars	3
2.2.1 Influência da temperatura de pirólise	3
2.2.2 Influência da biomassa	6
2.3 Potencial do Biochar como Regenerador de Solo	7
2.3.1 Mecanismos de interação Biochar-solo-planta	8
2.4 Substâncias Húmicas	11
2.5 Biochar como Base para Fertilizante Organomineral de Liberação Lenta	12
2.5.1 Métodos tradicionais de aglomeração dos fertilizantes a base de Biochar	13
2.6 Agricultura Regenerativa	17
2.7 Smart Climate Agriculture	18
3. CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSIÇÃO DE BIOCHAR ARTESANAL	19
3.1 RESUMO	20
3.2 ABSTRACT	21
3.3 INTRODUÇÃO	22
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	24
3.4.1 Origem dos diferentes Biochar utilizados neste estudo	24
3.4.2 Macro e micronutrientes nos Biochars artesanais	24
3.4.3 Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos espectros dos Biochars artesanais	24
3.4.4 Caracterização estrutural por CP-MAS ^{13}C RMN dos Biochars artesanais	24
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.5.1 Macro e micronutrientes nos Biochars artesanais	26
3.5.2 Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos Biochars artesanais	27
3.5.3 Caracterização estrutural por CP-MAS ^{13}C RMN dos Biochars artesanais	28
3.6 CONCLUSÕES	30
4. CAPÍTULO II EFEITOS DOS DIFERENTES BIOCHARS ARTESANAIS NA GERMINAÇÃO E NO CRESCIMENTO DE PLANTAS DE ARROZ EM PLANOSOLOS DE TEXTURA ARENOSA	31
4.1 RESUMO	32
4.2 ABSTRACT	33
4.3 INTRODUÇÃO	34
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.4.1 Material vegetal, condições de crescimento, delineamento experimental e análise estatística	36
4.4.2 Avaliação fisiológica, morfológica e bioquímica em plantas de arroz	37
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

4.5.1 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na produção de biomassa de plantas de arroz.....	38
4.5.2 Efeito da Aplicação de Biochars artesanais na concentração de nutrientes em plantas de arroz.....	39
4.5.3 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na emissão da fluorescência transiente da Clorofila <i>a</i>	42
4.5.4 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na morfologia das raízes de plantas de arroz.....	45
4.6 CONCLUSÕES.....	48
5. CAPÍTULO III PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED FROM DIFFERENT BIOMASS AND PYROLYSIS TEMPERATURE	49
5.1 ABSTRACT	50
5.2 RESUMO	51
5.3 INTRODUCTION	52
5.4 MATERIAL AND METHODS	54
5.4.1 Preparation of Biochars.....	54
5.4.2 Characterization of biomasses and Biochars.....	54
5.5 RESULTS AND DISCUSSION	57
5.5.1 Gravimetric yield and proximate analysis	57
5.5.2 Nutrients and metal analysis	58
5.5.3 Structural characterization by Fourier transform infrared spectroscopy.....	59
5.5.4 Structural characteristics by CP-MAS ¹³ C NMR.....	60
5.5.5 Chemometric analysis	62
5.5.6 Morphological characteristics	65
5.5.7 Potential agronomic applications	67
5.6 CONCLUSION	68
5.7 FUTURE PERSPECTIVES	69
6. CAPÍTULO IV ELABORAÇÃO DE ORGANOMINERAIS GRANULADOS POTÁSSICOS: CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E ESTRUTURAL, PARÂMETROS DE QUALIDADE E TESTES DE LIBERAÇÃO DE K	70
6.1 RESUMO	71
6.2 ABSTRACT	72
6.3 INTRODUÇÃO	73
6.4 MATERIAL E MÉTODOS	74
6.4.1 Obtenção e purificação do ácido húmico	74
6.4.2 Caracterização do ácido húmico	74
6.4.3 Produção de organominerais potássicos regeneradores de solo (ORSK)	75
6.4.4 Caracterização dos ORSK	76
6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.5.1 Caracterização do AH de vermicomposto.....	79
6.5.2 Caracterização dos organominerais potássicos regeneradores de solo	81
6.6 CONCLUSÕES	93
7. CAPÍTULO V EFEITOS DOS ORGANOMINERAIS POTÁSSICOS EM PLANTAS CRESCIDAS EM SOLO ARENOSO	94

7.1 RESUMO	95
7.2 ABSTRACT	96
7.3 INTRODUÇÃO	97
7.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	98
7.4.1 Coleta e análise do solo utilizados nos experimentos	98
7.4.2 Teste de bioatividade.....	98
7.4.3 Análises das plantas	99
7.4.4 Análises do solo utilizado no experimento	99
7.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
7.5.1 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-L aos 24 e aos 32 dias após semeadura	102
7.5.2 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-M aos 24 e aos 32 dias após semeadura	117
7.5.3 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-C aos 24 e aos 32 Dias após semeadura	123
7.6 CONCLUSÕES.....	130
8. CONCLUSÕES GERAIS	131
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
11. ANEXOS.....	161

1. INTRODUÇÃO GERAL

Aumentar a capacidade de estabilizar e acumular o carbono no solo é uma prioridade hoje para as ciências agrárias e do meio ambiente. Os estudos mais modernos hoje indicam que os solos possuem a capacidade de regenerar suas funções, melhorá-las e aperfeiçoá-las quando manejados de forma adequada (GILLER et al., 2021; SCHREEFEL et al., 2020). No entanto, solos frágeis e pobres de textura arenosa possuem baixa capacidade de regeneração e, portanto, estoca baixa quantidade de matéria orgânica (MOS), são distróficos, com tendência à erosão e ao estresse. As alternativas disponíveis para atenuar esses problemas incluem, entre muitas, a prática do sistema de plantio direto (SPD) e a aplicação de fertilizantes que possuem na sua composição matéria orgânica lável (OGLE et al., 2019). Em ambos os casos, os resultados destas práticas ainda estão em debate e o retorno efetivo de melhoria do solo a longo prazo não está totalmente estabelecido. Estudo realizado em clima tropical mostra que um aumento do acúmulo de carbono orgânico importante no solo pela prática de SPD pode chegar somente após 10-15 anos de estabelecimento deste tipo de manejo (CORBEELS et al., 2016).

Nas condições de solos frágeis, práticas agrícolas como a preconizada pelo modelo CSA (*climate smart agriculture*) da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) se mostram altamente promissoras, isto porque com este modelo é possível a aplicação exógena de carbono estabilizado, como o compostado (humificado) e o Biochar, com a finalidade de contribuir para o acúmulo de MOS e melhorar as condições química, físicas e biológicas. Carbonos pirolisados (Biochar) quando aplicados ao solo, promovem a curto e longo prazo, fixação de carbono no solo, e concomitante, a diminuição de emissão CO₂, promoção de crescimento e desenvolvimento de microrganismos, aumento da umidade do solo. Também promovem resiliência, resistência e capacidade de regeneração do solo diante sua utilização para a agricultura (ALI et al., 2021). Ao mesmo tempo, as substâncias húmicas (SH) constituem uma outra fonte de carbono que quando aplicado ao solo, possui capacidade para promover a disponibilidade de nutrientes (CTC), estimula o crescimento radicular em plantas e promove proteção diante estresse por seca (GARCÍA et al., 2012b; VAN TOL DE CASTRO et al., 2022).

Estudos tem mostrado a capacidade do Biochar e das SH para melhorar as condições químicas, físicas e biológicas do solo (DOKOOHAKI et al., 2017; GARCÍA et al., 2016a; KAVITHA et al., 2018; NOVAK et al., 2012; PERMINOVA et al., 2019; WANG; XIONG; KUZYAKOV, 2016), entretanto há a necessidade de entender melhor o seu uso combinado como uma fonte tecnológica.

Um exemplo são as tecnologias multipropósito (*multi-target, multi-components, multi-objective ou double-target*), que vem crescendo nos últimos anos (BU et al., 2022; DANG et al., 2022; WANG et al., 2019a). Essas tecnologias permitem construir uma nova geração de fertilizantes inteligentes que, ao mesmo tempo em que promovam capacidade de regeneração do solo, reduza gradualmente a necessidade de aportes de grande quantidade de insumos.

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como objetivo gerar as bases tecnológicas para a elaboração de organominerais inteligentes baseados em tecnologia multipropósito e de distribuição baseada em *micro-C* (*micro-carbonos*) direcionada para as especificações dos planossolos dos estado do Rio de Janeiro, compostos por C-recalcitrante (*Biochar*) para o aumento da matéria orgânica, C-húmico (SH) para o estímulo do sistema radicular e liberação lenta de potássio como nutriente em consonância com o modelo *Climate Smart Agriculture*.

A tese está organizada em cinco Capítulos:

Capítulo I - Caracterização estrutural e composicional de Biochar obtidos via artesanal. Teve como objetivo caracterizar através de técnicas químicas e espectroscópicas Biochars artesanais produzidos na região da Baixada Fluminense, no estado do Rio de Janeiro.

Capítulo II - Efeitos dos diferentes Biochars artesanais na germinação e no crescimento de plantas de arroz em Planossolo de textura arenosa. Teve como objetivo aplicar os Biochars artesanais no cultivo de arroz e avaliação da sua influência no desenvolvimento vegetal, através da análise de nutrientes, biomassa, fluorescência transiente da clorofila a e morfologia das raízes.

Capítulo III - Produção de Biochar obtidos a partir de resíduos vegetais e lodo de esgoto: Monitoramento estrutural do processo de pirólise. Teve como objetivo produzir Biochars a partir de maravalha de eucalipto, cavaco de eucalipto e lodo de esgoto, nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C e verificar as suas características estruturais, morfológicas e químicas.

Capítulo IV - Elaboração de organominerais potássicos regeneradores de solo: caracterização composicional, estrutural, parâmetros de qualidade e testes de liberação de K. A partir dos conhecimentos adquiridos nos capítulos anteriores, este capítulo teve como objetivo propor bases para o desenvolvimento de um organomineral que atue na regeneração de solos arenosos do estado do Rio de Janeiro e também promova a liberação lenta de K ao solo, para isso, foram confeccionados organominerais potássicos regeneradores de solo (ORSK) utilizando os Biochars obtidos a partir das três diferentes biomassas (maravalha de eucalipto, cavaco de eucalipto e lodo de esgoto), nas três temperaturas (300, 400 e 500 °C) como fonte de carbono recalcitrante, ácido húmico de vermicomposto de esterco bovino (AH) como fonte de carbono e estímulo para desenvolvimento vegetal, e sulfato de potássio, como fonte de potássio. Foi feita a caracterização estrutural, química e testes de qualidade dos grânulos.

Capítulo V - Efeitos dos organominerais potássicos regeneradores de solo em plantas de arroz crescidas em solo de textura arenosa. Teve como objetivo testar os efeitos dos organominerais em solo Planossolo, de textura arenosa e nas plantas de arroz cultivadas nesse solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Biochar e suas Variações

O Biochar consiste na decomposição térmica de material orgânico, em condição anóxica ou com baixa concentração de oxigênio, que origina um resíduo carbonáceo e incombustível, denominado *char*, também conhecido como carbono pirogênico (PRESTON; SCHMIDT, 2006; UDEN, 1993).

A ampla aplicabilidade do Biochar em questões ambientais e agrícolas deve-se ao fato de ser um material ecologicamente eficiente e versátil, principalmente quando aplicado como condicionante de solo. As principais utilizações do Biochar encontradas na literatura são na imobilização de metais, aumento na resistência pedológica à seca e na fertilização e recuperação de solos, visto que possui grande influência no aumento do pH, devido sua elevada capacidade de retenção de água (OGAWA; OKIMORI; TAKAHASHI, 2006; SCHMIDT, 2012; ZHAO et al., 2013).

O Biochar aplicado ao solo pode funcionar como reserva de nutrientes e atuar na estabilização do húmus, devido à criação de complexos *char-argila-húmus*, além disso, tem a capacidade de aumentar o rendimento das culturas (BUDAI et al., 2014; SCHMIDT, 2012).

As propriedades físico-químicas do Biochar são influenciadas diretamente pela biomassa de origem, que pode ser rica em nutrientes e atribuir ao material gerado a característica de fonte de nutrientes, e ao tipo de tratamento realizado, como a temperatura de pirólise, que interfere na estrutura e características químicas do Biochar (UCHIMIYA et al., 2010). Inclusive, a aplicação do Biochar no solo pode acarretar benefícios a curto e a longo prazo, visto que possui alta resistência à degradação, por conter carbono orgânico recalcitrante em sua estrutura, o que preserva suas características quando aplicado no sistema solo (AL-WABEL et al., 2013). Diante disso, tem-se observado diversos estudos voltados à utilização do Biochar no sequestro de carbono no solo, o qual apresenta relevante potencial de captura (BUDAI et al., 2014; LAIRD, 2008; LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006).

Além dos diversos benefícios apresentados, o Biochar aplicado ao solo pode apresentar comportamentos diferentes, devido à variedade de características apresentadas, não podendo o seu uso ser generalizado. A aplicabilidade deve ser analisada em cada caso específico, visto que as circunstâncias climáticas e agrícolas também interferem nos resultados obtidos (BUDAI et al., 2014).

Ademais, o Biochar tem-se apresentado como potencial condicionante de solo, beneficiando a disponibilidade dos nutrientes às plantas, entretanto, é necessário o estudo de suas características intrínsecas para elucidar o seu comportamento no solo e, verificar as diferentes transformações que ocorrem durante o processo de pirólise.

2.2 Características de Biochars

2.2.1 Influência da temperatura de pirólise

O Biochar é comumente produzido através do processo de pirólise. Esse processo consiste na degradação térmica, podendo ser classificado em três formas: pirólise lenta, rápida e o procedimento denominado “flash”. Os dois últimos estão geralmente relacionados com a produção de gás e óleo, visto que com a taxa rápida de aquecimento há elevada perda de massa e maior liberação de gases e vapores condensáveis (BAHNG et al., 2009; CONZ, R. F.; ABBRUZZINI, T. F.; PELLEGRINO, 2015; JOSEPH et al., 2009). Em contrapartida, a pirólise lenta promove a transformação do material com maior formação de produto sólido, uma vez

que a taxa de aquecimento varia entre 1 a 20° C por minuto e o tempo de residência é mais duradouro (BROWN, 2009).

Durante a transformação pela pirólise, conforme a temperatura aumenta, ocorrem fases diferentes. A primeira fase é referente à desidratação, princípio da degradação lignocelulósica e ação térmica sobre o oxigênio, formando radicais livres. Essa fase ocorre entre 120 e 300 °C. Ao passar os 300 °C, dá-se início a liberação de alcatrão menos reativo que os radicais livres, que podem ser liberados ou ocorrer reação entre eles. A terceira fase consiste no momento em que a temperatura atinge os 500 °C e 600 °C. Nesse estágio da pirólise a produtividade é afetada, entretanto, forma-se um material mais reativo, visto que os radicais livres podem penetrar nos poros do Biochar. Na última fase, acima dos 600 °C, há a liberação de nitrogênio (N), oxigênio (O), em contraste, há maior concentração de carbono (C) (CONZ, R. F.; ABBRUZZINI, T. F.; PELLEGRINO, 2015; JOSEPH et al., 2009).

Bueno (2017) realizou um estudo de caracterização do Biochar obtido da palha de cana de açúcar (BCA) nas temperaturas de 250°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C e 600°C. A autora verificou que as assinaturas principais foram encontradas nos sinais em 38, 130 e 158 ppm. O sinal 158 ppm é associado ao carbono aromático presente na lignina (ALHO et al., 2013), principalmente de unidades siringila, que demonstra que mesmo com o aumento da temperatura de pirólise, a parede celular da lignina não foi decomposta até alcançar 600 °C, como é possível verificar nos espectros obtidos por RMN ¹³C, na Figura 1.

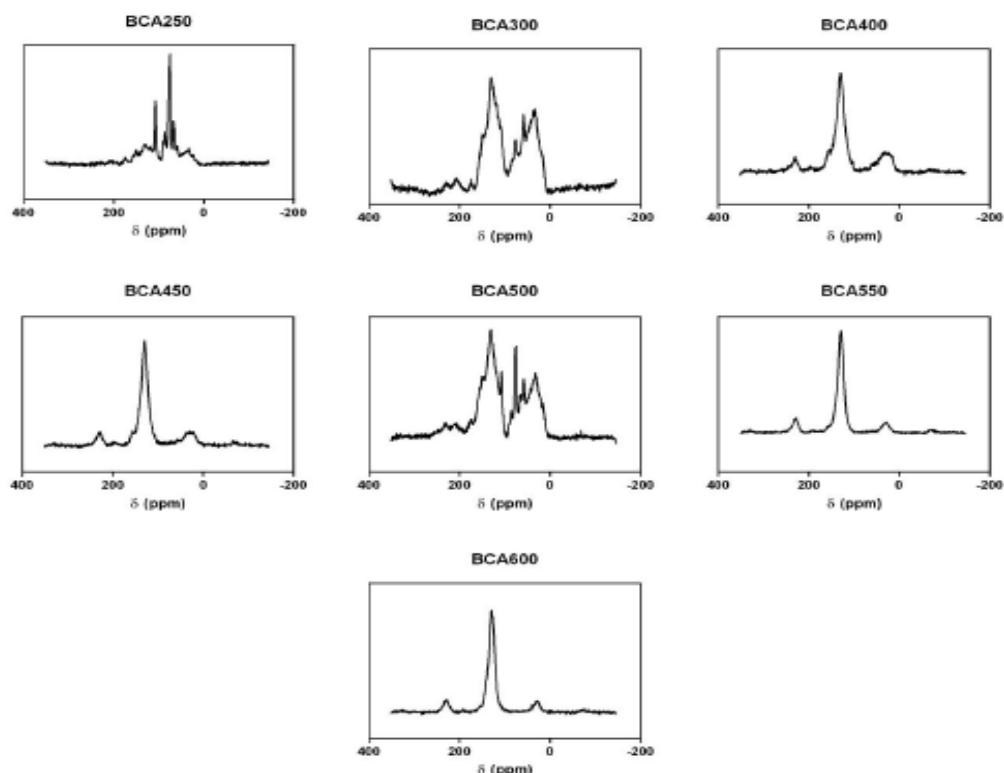


Figura 1. Espectros de RMN ¹³C para as amostras de Biochars. Fonte: Bueno (2017).

A temperatura afeta as propriedades do produto final, como pH, teor de material volátil e recalcitrância. Além disso, a produtividade é diretamente afetada devido à perda de massa, visto que em temperaturas elevadas há redução no material volátil, o qual é lançado para fora do Biochar, o que infere no aumento da proporção de C presente em sua estrutura (BROWNSORT; MAŠEK, 2009; ZHAO et al., 2013). Demirbas (2004) verificou a influência

da temperatura de pirólise em três tipos de biomassas, casca de oliva, sabugo de milho e resíduo de chá, em pirólise lenta entre 677 °C e 977 °C. O estudo resultou na obtenção de menor rendimento com o aumento da temperatura para todas as biomassas estudadas (Figura 2), também verificou-se maior reatividade do Biochar da casca de oliva, devido ao maior teor de cinzas produzido.

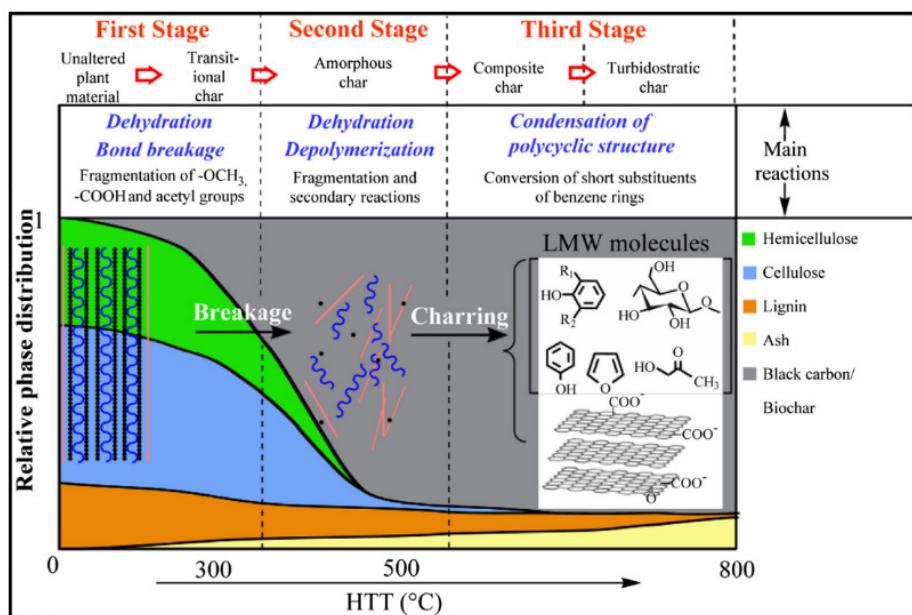


Figura 2. Influência da temperatura no rendimento do Biochar. Fonte: Demirbas, (2004).

De acordo com Chen et al. (2014), o Biochar a partir de lodo de esgoto, produzidos a 500, 600, 700, 800 e 900°C apresentaram aumento do pH, do teor de cinzas e perda de produtividade. Os autores relataram que o C é perdido parcialmente como material volátil, entretanto, outra parte permanece como fixo. Além disso, houve redução de N, H e O, que são perdidos como grupos funcionais nos materiais voláteis.

Alguns tipos de reações ocorrem durante a pirólise da biomassa (Figura 3). No início há perda de massa devido à eliminação de água, quebra de ligação, aparecimento de radicais livres e formação de grupos carbonila e carboxila (COLLARD; BLIN, 2014; DEMIRBAŞ; ARİN, 2002). No segundo estágio, acontece a despolimerização, fragmentação e reações secundárias, o que ocasiona uma perda de peso da biomassa (COLLARD; BLIN, 2014; VAN DE VELDEN et al., 2010). Quando a pirólise atinge temperaturas muito altas há o processo de carbonização, onde ocorre a condensação da estrutura policíclica (anéis de benzeno), devido à composição lenta dos resíduos sólidos de Biochar. Conforme a temperatura aumenta, essas estruturas também se tornam maiores e mais condensadas (COLLARD; BLIN, 2014; ODINGA et al., 2020). Portanto, é notória a importância da elucidação das transformações da composição orgânica que ocorrem durante a pirólise, visto que a partir dela é possível entender os mecanismos que explicam a estrutura final do Biochar e a perda de C durante o processo.

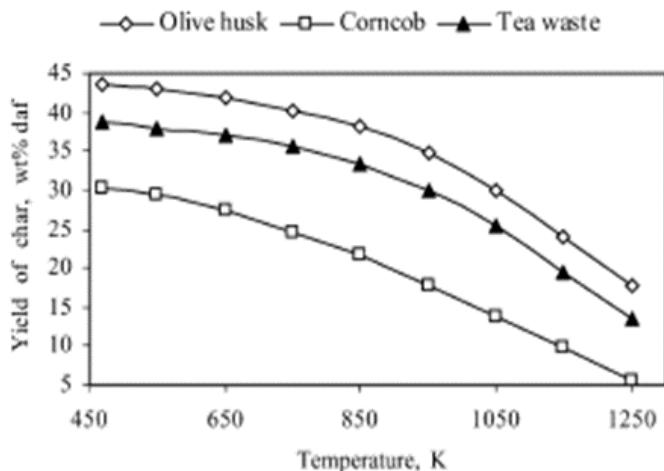


Figura 3. Estágios da decomposição da biomassa durante a pirólise. Fonte: Odinga et al. (2020).

2.2.2 Influência da biomassa

A produção do Biochar pode ocorrer através da transformação de uma variedade de biomassas, sendo os resíduos agrícolas mais frequentemente utilizados, devido ao custo reduzido e ao valor ambiental agregado. As características da biomassa vegetal escolhida afetam nas propriedades do Biochar produzido. Além disso, a proporção de lignina, celulose e hemicelulose afeta nas transformações que ocorrem durante a pirólise, à medida que a temperatura é elevada. À medida que a biomassa vegetal é carbonizada, a lignina e a celulose são transformadas em material sólido com alto teor de carbono (carvão vegetal) (BROWNSORT; MAŠEK, 2009).

De acordo com Kwapiński et al. (2010), a estabilização do C que permanece no Biochar após a pirólise é determinada pela proporção das moléculas de lignina, celulose e hemicelulose presentes na biomassa. Além disso, essa proporção também infere na evolução da liberação de C volátil no bio-óleo e no gás.

Yang et al. (2007) averiguaram, através de análise termogravimétrica acompanhada de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a degradação e as principais moléculas liberadas dos componentes de biomassa vegetal. Notaram que com o evoluir da temperatura, há a degradação de compostos diferentes. Na faixa de 220 a 315 °C houve a degradação da hemicelulose, na qual ocorreu elevada emissão de dióxido de carbono (CO_2), visto que possuem em sua estrutura grupos carboxilas (COOH). À medida que a temperatura aumentou e chegou a 400 °C ocorreu a quebra de estrutura dos grupos carbonilas e carboxilas (C=O e COOH), também foi evidenciada a liberação de monóxido de carbono (CO). Outras degradações ocorrem no decorrer da pirólise, na extensa faixa dos 150 e 900 °C, é o caso da quebra dos anéis aromáticos, das metoxilas (-OCH₃) e queima da lignina, que culmina na alta liberação de metano e gás hidrogênio (CH₄ e H₂).

Diversas matérias primas utilizadas para a produção do Biochar apresentam elevadas concentrações de minerais, transportando essa característica para o produto final, visto que eles se concentram a medida que C e N são liberados. Uma parte dos minerais está incorporada às camadas de cadeias aromáticas e outra parte encontra-se na estrutura carbonácea. A volatilização nesses nutrientes através da degradação térmica ocorre de maneiras diferentes, uma vez que K e Cl são liberados em temperaturas baixas, todavia, elementos como Zn, Ca, Mg, Mn, Si, P e S, ligados aos compostos orgânicos e inorgânicos, apresentam maior estabilidade, sendo necessárias temperaturas elevadas para os degradarem (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

De acordo com Zhao et al. (2013), as propriedades que são mais influenciadas pela matéria prima são: conteúdo de C, C fixo, CTC, concentração de minerais e teor de cinzas. Adicionalmente, Singh, Singh & Cowie (2010a) verificaram que as diferentes fontes de biomassa estudadas, esterco, resíduos animais e madeira, influenciaram significativamente na condutividade elétrica do Biochar, apresentando destaque aos materiais provenientes de animais. Relataram ainda que o teor de nutrientes, também nos dejetos de animais, foi maior do que no material vegetal, entretanto, houve maior conteúdo de C neste último.

Outras informações importantes foram reportadas por Kloss et al. (2012), que evidenciaram maiores teores de cinza e de nutriente e menores estabilidade térmica e área superficial em Biochar advindo de palha vegetal, quando comparado à utilização de material lenhoso como matéria prima.

2.3 Potencial do Biochar como Regenerador de Solo

A aplicação de Biochar no solo repercute em uma série de efeitos físicos, químicos e biológicos. O Biochar, como é estável no solo, pode influenciar de imediato e a longo prazo na capacidade do solo reter água, devido sua macroporosidade, a qual é refletida de acordo com o material de origem (SOHI et al., 2010). Esses macroporos possuem predominantemente tamanhos milimétricos, os quais impactam diretamente na textura do solo em macroescala (BRODOWSKI et al., 2007), o que melhora o movimento e permanência da umidade no solo.

A modificação da estrutura física do solo funciona como uma proteção para os nutrientes no solo, promove o aumento da ciclagem e reduz a perda por lixiviação, além da estabilização química dos nutrientes (SOHI et al., 2010). Em geral, a CTC do solo é influenciada principalmente pelas frações mineral e orgânica do solo, a qual controla grande parte do fluxo de íons. Estudos mostram que a adição de Biochar impacta no aumento da CTC do solo, visto que com o aumento da temperatura de pirólise, microporos são formados e, consequentemente, origina maior área superficial específica (BIRD et al., 2008). Outro fator é o aumento de grupos de carboxilas na superfície, os quais propiciam maior interação com o solo e nutrientes.

Além disso, o Biochar possui C com tempo médio de residência no solo em torno de centenas e milhares de anos, diferentemente da maioria de outras fontes de biomassa, as quais são rapidamente decompostas (SCHMIDT et al., 2011; WANG et al., 2017). Isso impacta positivamente no sequestro de C a longo prazo, contribuindo para aumento do estoque de carbono no solo (LEHMANN, 2007). Biochar de madeira pirolisados nas temperaturas de 450 a 500 °C tem tempo médio de residência no solo de centenas a mil anos, entretanto, Biochar de esterco possui décadas de residência (KUZYAKOV; BOGOMOLOVA; GLASER, 2014; KUZYAKOV; GAVRICHKOVA, 2010; SINGH et al., 2015; SINGH; COWIE; SMERNIK, 2012; WANG; XIONG; KUZYAKOV, 2016).

Essa permanência no solo é definida pela recalcitrância do Biochar, a qual é gerada pela estrutura aromática, que tem a taxa de formação dependente da taxa de aquecimento, da proporção de lignina para celulose e hemicelulose, tempo de aquecimento e conteúdo mineral (BUDAI et al., 2016; LENG; HUANG, 2018; RAWAL et al., 2016). A temperatura de pirólise acima de 450 °C tem se mostrado mais eficiente em converter a matriz de C em uma estrutura nanográfica tridimensional e altamente persistente (MCDONALD-WHARRY; MANLEY-HARRIS; PICKERING, 2016). McBeath, Wurster & Bird (2015) relataram em uma ampla gama de matérias primas, que menos de 20 % do Biochar é persistente em temperaturas de pirólise <450°C, e com mais de 80 % persistente em 600–700°C.

As características da matéria prima do Biochar ainda tem sido um fator mais difícil de abordar em relação a persistência no solo, visto que há uma quantidade extensa de biomassas utilizadas atualmente na produção. Estudos mostram que um fator que pode ser abordado é a proporção elementar de hidrogênio e carbono orgânico (H/Corg) utilizado como um parâmetro

para mensurar a persistência, entanto ainda não é um método com excelente confiabilidade (BUDAI et al., 2016). Outros métodos mais modernos tornam essa mensuração mais eficiente, como os métodos espectrais e térmicos e oxidação química, que reproduzem mais informações importantes (LENG; HUANG, 2018; LI; CHEN, 2018).

Além das propriedades do Biochar, os fatores edáficos e climáticos também impactam na persistência. A interação entre o Biochar, os minerais e a matéria orgânica do solo pode reduzir a mineralização do carbono, aumentando a persistência, principalmente em solos com minerais que formam agregados mais estáveis (caulinita e sesquióxidos) (FANG; SINGH; SINGH, 2015; FUNGO et al., 2017). Portanto, entender os mecanismos de interação que o Biochar exerce no solo é de suma importância.

2.3.1 Mecanismos de interação Biochar-solo-planta

O Biochar ao ser aplicado ao solo, tanto puro quanto como componente de formulado, interage tanto com a superfície do solo, quanto com a semente ou planta presente. Na maioria das vezes o Biochar é aplicado logo na semeadura, ou também, o Biochar pode ser encubado no solo durante 1 a 3 semanas antes da semeadura.

Além disso, comumente é aplicado em conjunto com fertilizantes minerais, orgânicos e também como constituinte de um organomineral. De acordo com Joseph et al. (2017), alguns mecanismos envolvem a interação que ocorre do Biochar tanto com o solo quanto com a planta, os quais são divididos em três estágios. No primeiro estágio, que ocorre nas 3 primeiras semanas, o Biochar exerce efeitos na germinação das sementes e nas mudas. No segundo estágio, o primeiro mês até o sexto mês, superfícies reativas são criadas no Biochar, as quais geram efeitos no crescimento e rendimento da planta. E no último estágio, a partir do sexto mês, os efeitos podem ser notados nos ciclos subsequentes das culturas, devido ao envelhecimento do Biochar no solo.

a) Primeiro estágio do Biochar no solo

No primeiro estágio ocorrem as reações de curto prazo, pois, ao ser inserido no solo, logo os poros do Biochar funcionam como ambiente para retenção de água. Com a entrada de água, os compostos solúveis como compostos orgânicos e minerais solúveis presentes nas superfícies externa e interna são dissolvidos. Essa dissolução promove o aumento de carbono orgânico dissolvido, cátions e ânions na solução do solo, e, consequentemente, a condutividade elétrica e o pH (JOSEPH et al., 2015; SILBER; LEVKOVITCH; GRABER, 2010). Essas alterações são dependentes tanto das características do Biochar quanto das do solo (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; SCHREITER et al., 2020). A dissolução e liberação de íons ocorre rapidamente na primeira semana, as quais são reduzidas nas semanas subsequentes. Essa rápida dissolução inicial é decorrente de troca iônica, desprendimento das partículas, dissolução nas imperfeições da estrutura cristalina do Biochar e dissolução de sais (WANG et al., 2020).

Posteriormente ocorre uma dissolução contínua, que em solos ácidos e com baixo teor de nutrientes, pode ocorrer mais rapidamente (SILBER; LEVKOVITCH; GRABER, 2010). O processo de granulação de fertilizantes com Biochar em sua composição reduz a quantidade e a taxa da dissolução dos compostos de N, devido às reações que ocorrem no processo, tanto físicas quanto químicas (CHEN et al., 2017; SHI et al., 2020). A CTC do Biochar é em torno de 50 a 200 mmol kg⁻¹ e a CTA geralmente <200 mmol kg⁻¹ (LAWRINENKO et al., 2017; MITCHELL; DALLEY; HELLEUR, 2013), que aumentam na medida que os grupos funcionais são criados na superfície do Biochar ao longo do tempo, o que aumenta a possibilidade da

adsorção e retenção de cátions e ânions (HAGEMANN et al., 2017b, 2017a; WANG et al., 2019a).

A composição do Biochar produzido em temperaturas até 450 °C normalmente apresentam teores mais altos de compostos lábeis, como compostos orgânicos solúveis de peso molecular baixo, polifenóis e macromoléculas complexas (REYNOLDS et al., 2018; TAHERYMOOSAVI et al., 2018). De maneira oposta, Biochar em altas temperaturas possuem menor quantidade de compostos lábeis, pois são removidos durante a pirólise, gerando uma estrutura aromática. Essa aromaticidade gera uma hidrofobicidade que pode impedir a absorção de água nos poros e na superfície do Biochar, entretanto, essa característica é reduzida com o tempo de permanência no solo por causa da presença de óxido, hidróxido e carbonato (GRAY et al., 2014).

O Biochar ao interagir com o solo pode gerar uma série de reações, tanto nos poros quanto na superfície externa, nas quais ocorrerá uma difusão do oxigênio nos poros, que poderá reagir com moléculas orgânicas redox-ativas e minerais como Fe e Mn (CHEW et al., 2020; JOSEPH et al., 2015). Além disso, com a presença em grande quantidade de H⁺ nos solos ácidos, podem ocorrer reações com os minerais presentes no Biochar, como calcita e dolomita (AMONETTE; JOSEPH, 2009]). O Biochar também pode influenciar na formação de espécies reativas de oxigênio, se possuir alta quantidade de radicais livres e, ainda, acelerar a oxidação não só do próprio Biochar, mas também da matéria orgânica e dos resíduos vegetais ((PIGNATELLO; MITCH; XU, 2017; YU; KUZYAKOV, 2021).

Para mais, a fauna do solo também desempenha papel importante, pois realiza a fragmentação e fratura do Biochar, transformando-o em partículas menores, na ordem micrométrica, as quais são móveis, tem maior superfície específica, carga de superfície e reatividade. Isso também aumenta a reatividade do Biochar no solo e na disponibilidade de nutrientes (WANG et al., 2020; YU; KUZYAKOV, 2021).

Essas reações do Biochar no solo influenciam também nas interações com as plantas. Entretanto, ao mesmo tempo que o Biochar pode beneficiar a fase inicial da planta, na germinação e no crescimento das plântulas, em doses elevadas pode ser prejudicial (JOSEPH et al., 2021). Há questões importantes a serem investigadas que são cruciais na determinação do efeito benéfico ou prejudicial. Dentre elas, o quanto de sais o Biochar libera para a solução do solo, a presença de fitotoxinas, hormônios indutores ou carriquinas, efeitos físicos que afetam a capacidade de retenção de água e porosidade do solo (JOSEPH et al., 2017). Neste contexto, Gascó et al. (2016) relataram que Biochar produzido com resíduo de madeira a 620 °C com uma dose de Mg ha⁻¹ inibiu a germinação de tomates. Ainda no mesmo estudo mostram que Biochars de casca de trigo a 500 °C e lodo de esgoto a 600 °C não apresentaram esse efeito inibitório em sementes de lentilha, tomate, agrião, pepino e alface. Estudo com Biochar na composição de fertilizante mostrou que a taxa de germinação não foi alterada e o crescimento foi maior que nas amostras com apenas fertilizante mineral (LIAO et al., 2014; ZHENG et al., 2017a).

Outra questão importante é que quando o Biochar aumenta a aeração do solo, pode ocorrer o fornecimento de oxigênio para a germinação e melhorar a capacidade de penetração de raízes e favorecer o crescimento (OBIA et al., 2018). Entretanto, a germinação pode ser inibida por conta de estresse osmótico provocado quando o Biochar libera quantidade excessiva de sais solúveis, os quais são dependentes da condutividade elétrica (JOSEPH et al., 2021). Moléculas de fenóis e polifenóis que são liberadas do Biochar para a solução do solo podem influenciar na quebra da dormência de sementes, entretanto, algumas moléculas também podem apresentar fitotoxicidade (JAISWAL et al., 2018; REYNOLDS et al., 2018).

A presença de metais pesados também pode ser um problema na aplicação de Biochar no solo, principalmente nos quais foram produzidos a partir de lodo de esgoto ou biomassa que foi cultivada em solo contaminado, devido à característica de bioacumulação (DAS; GHOSH;

AVASTHE, 2022). Outro limitante pode ser a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que podem ser produtos da combustão incompleta, que, ao serem introduzidos ao solo também podem inibir a germinação e o crescimento vegetal, entretanto, em Biochar produzido em pirólise lenta não é um problema frequente (BUSS et al., 2015; HILBER et al., 2017).

b) Segundo estágio do Biochar no solo

No segundo estágio do Biochar no solo começam a ocorrer as reações de médio prazo, em que há maior interação entre as raízes das plantas e o Biochar (JOSEPH et al., 2021). Como o Biochar possui alta porosidade, os pelos radiculares são capazes de acessar esses poros, como também, as partículas micrométricas dos Biochars conseguem aderir às raízes (CHEW et al., 2020; JOSEPH et al., 2013; PRENDERGAST-MILLER; DUVALL; SOHI, 2014).

A rizosfera também tem a abundância de microrganismos aumentada pelo Biochar, que influencia diretamente no crescimento e saúde das plantas (JAISWAL et al., 2018). Nesse estágio, a dissolução rápida inicial é desacelerada e ocorrem processos tanto bióticos quanto abióticos nos poros do Biochar, os quais alteram as propriedades, aumentando a área superficial e também a porosidade (SCHREITER et al., 2020). Além disso, as superfícies interna e externa dos poros são cobertas por uma fina camada de matéria orgânica que possui grupos funcionais como C-O e C-N. Com esse processo a adsorção de cátions, ânions e compostos orgânicos é intensificada (JOSEPH et al., 2021).

Dentre as reações que ocorrem estão a quelação, a complexação, ligação covalente, troca de ligantes, troca de cátions e ânions, precipitação (HAGEMANN et al., 2017b). Com isso, pode ocorrer a interação com nutrientes como N e P e os poros se preencherem com matéria orgânica e minerais. Esse processo é importante pois impossibilita a degradação da matéria orgânica através da proteção física e química e reduz a disponibilidade de nutriente, como potássio (PIGNATELLO; MITCH; XU, 2017). Na superfície do Biochar ocorre a formação de microaglomerados constituídos por nanopartículas que se ligam às moléculas orgânicas, os quais são responsáveis pela maioria das reações, devido a presença de grupos funcionais– C–O, – C=O, – COOH ou – NH (JOSEPH et al., 2021). Portanto, a inserção de microcarbono no solo pode promover com maior facilidade as reações entre Biochar, solo e planta.

Em relação aos nutrientes presentes no Biochar, a maioria do N não está disponível para a planta, entretanto, grande parte do K se encontra de forma solúvel e é liberada a curto prazo para a solução do solo, tornando disponível (SILBER; LEVKOVITCH; GRABER, 2010). O teor de P pode ser aumentado com a aplicação do Biochar, principalmente se forem produzidos com biomassa vegetal e esterco em baixas temperaturas, o que contrariamente acontece em biomassa rica em carbono aromático e com baixo teor de K, como o lodo de esgoto (BUSS et al., 2015; WANG et al., 2019a). Isso ocorre porque durante o processo de pirólise o P orgânico é convertido em P inorgânico. Entretanto, esse efeito é dependente do pH do solo e da composição da solução do solo, com destaque no teor de Ca. A lixiviação de N foi reduzida com a aplicação de Biochar, devido sua capacidade de reter o nutriente que é liberado do fertilizante mineral ou que já está presente no solo (HAIDER et al., 2020). Os exsudados radiculares podem ser absorvidos pelo Biochar e gerar dissolução de compostos minerais, aumentando os nutrientes disponíveis e resultando em locais de adsorção (PRENDERGAST-MILLER; DUVALL; SOHI, 2014), além disso, a raiz pode também encapsular o Biochar prendendo-o. Esse contato do Biochar com a raiz pode promover o armazenamento ou liberação de íons e nutrientes e facilitar a absorção e nutrientes na planta (CHEW et al., 2020; SUN et al., 2017).

c) Terceiro estágio do Biochar no solo

Nesse estágio ocorrem as reações a longo prazo, na medida que ocorre o envelhecimento do Biochar. Durante o tempo de permanência no solo o Biochar sofre alterações, devido a condições climáticas, pela fauna que promove a fragmentação, ou até mesmo pelo cultivo, o que pode gerar maior oxidação dos microaglomerados (WANG et al., 2020). A presença conjunta de magnetita e hematita pode contribuir para a disponibilidade de P a longo prazo, por ocorrência da ciclagem redox do P (HAIDER et al., 2020), como relatado em um experimento de 5 anos de duração no qual esse aprimoramento foi identificado (GLASER; LEHR, 2019).

Além disso, um mecanismo que pode promover a estabilização de C a longo prazo é a proteção dos rizodepósitos, promovida pelos microagregados e óxido hidróxidos de Fe, que podem também proteger o Biochar e promover reações de longo prazo com o solo (HAN WENG et al., 2017). A redução de metais pesados no solo também pode ser promovida pelo Biochar a longo prazo, de forma que os deixem imobilizados (BIAN et al., 2014). Uma única aplicação de Biochar também pode promover aumento no rendimento da cultura mesmo após anos da aplicação (RAFIQ et al., 2020). Microcarbonos também podem migrar pelo perfil do solo, através do desprendimento dos microagregados. O melhoramento na agregação do solo pode a longo prazo proteger a matéria orgânica, estabilizando o C por longos períodos no solo.

2.4 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica é de extrema importância para o solo, principalmente em regiões tropicais, pois ela irá representar grande parte da carga negativa desses solos. Há dois grandes compartimentos que dividem a matéria orgânica do solo, a fração não humificada e a fração humificada.

A fração não humificada é composta por compostos orgânicos com categoria bioquímica definida, como proteínas, açúcares, resinas, entre outros, os quais são derivados de restos vegetais e animais pouco decompostos. A fração humificada, também chamada de substâncias húmicas, é derivada de intensas transformações dos resíduos orgânicos e polimerização dos compostos orgânicos, principalmente devido à reações de condensação, demetilação e oxidação (CANELLAS et al., 2001).

As substâncias húmicas são compostas por diferentes frações, sendo elas distinguidas de acordo com a sua solubilidade. Para a investigação dessa propriedade e, consequentemente separação das frações, é realizado o fracionamento químico, o qual leva à definição operacional das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina (IHSS, 2014).

De forma resumida, se tratando de uma extração alcalina com HCl concentrado, a precipitação da fração de massa molecular mais elevada é forçada. Essa fração representa os ácidos húmicos, que são solúveis em meio alcalino, mas insolúveis em meio ácido. A fração que permanece insolúvel é denominada ácidos fúlvicos, que consiste em compostos com massa molecular relativamente mais baixo e estrutura mais funcionalizada. A humina é a fração que permanece fortemente ligada à fração mineral do solo (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

Dentre as frações, os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos são os mais estudados, sendo este último foco de estudo neste trabalho. A atuação dos ácidos húmicos em solos está em constante estudo e já apresentam respostas bem definidas, como: melhorias nos aspectos físicos, químicos e biológicos, aumento de agregação, melhora da capacidade de troca catiônica, da porosidade, possibilidade de complexação de íons tóxicos e melhoria nas condições para o desenvolvimento vegetal (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; DE SOUZA et al., 2019; GARCÍA et al., 2012, 2019).

García et al. (2014) reportaram que as interações químicas e físicas entre ácido húmico de vermicomposto e o sistema radicular de planta de arroz gera efeito protetor ao estresse hídrico, proporcionando melhor desenvolvimento da planta.

Essas diversas funções dos AH no solo devido à sua estrutura e propriedades geradas por ela abre caminhos para a otimização do desenvolvimento vegetal, criando tecnologias para prática mais sustentável da agricultura.

2.5 Biochar como Base para Fertilizante Organomineral de Liberação Lenta

Na agricultura, para atender à alta demanda nutricional dos diversos cultivos, é comum o uso de fertilizantes minerais. O uso desses fertilizantes tem como objetivo suprir as necessidades nutricionais da planta e alcançar rendimentos satisfatórios. Devido à essa grande demanda outras tecnologias foram desenvolvidas com o intuito de não só disponibilizar nutrientes, mas também proporcionar o desenvolvimento mais sustentável da agricultura.

O Biochar é uma alternativa que tem sido amplamente estudada nas últimas décadas, tanto como provedor do melhoramento das condições do solo como também consequentemente do desenvolvimento da planta. Entretanto, apesar dos diversos benefícios já mencionados o Biochar sozinho a curto prazo não tem sido a melhor fonte para o desenvolvimento vegetal, pois naturalmente pode não suprir as necessidades nutricionais da planta. Laghari et al. (2016) relataram que a aplicação de Biochar de serragem melhorou o crescimento da planta, entretanto, não se mostrou uma alternativa economicamente e agronomicamente viável, pois não havia quantidade expressiva dos nutrientes. Nesse sentido, o Biochar tem disso estudado como base para fertilizante, visto que suas características, como as descritas nos tópicos anteriores, podem promover uma liberação mais lenta do nutriente e potencializar o seu uso (GWENZI et al., 2017).

Os efeitos dessa combinação foram encontrados tanto a curto prazo quanto também a longo prazo, pois pode funcionar como um transportador de nutrientes, aumentando a utilização pela cultura em comparação com o fertilizante mineral convencional. Biochar de sabugo de milho misturado com macro e micronutrientes mostrou-se eficiente na prolongação do período de liberação dos nutrientes, que foi associado a presença e tamanho dos poros, capacidade da interação com o íon e a taxa de adsorção em sua superfície (LATEEF et al., 2019).

Com isso, diversas combinações tem sido estudadas com o intuito de estabelecer um fertilizante ótimo na capacidade de liberar lentamente os nutrientes. A liberação lenta de N ocorreu em fertilizante composto por Biochar de casca de arroz, H₃PO₄ e amônia, tendo uma estabilidade e consistência maior que o fertilizante mineral e, consequentemente, com menores perdas (SIM et al., 2021). An et al. (2020) reportaram que um fertilizante com Biochar de palha de algodão, betonita, K₃PO₄ e Biochar apresentou efeitos mais satisfatórios na liberação de K e P quando comparado a um fertilizante com a mesma composição com exceção do Biochar.

A biomassa do Biochar também influencia na taxa de liberação do nutriente. Fertilizantes com Biochar de casca de arroz misturado com ureia apresentou uma taxa de liberação de N mais rápida que o preparado com Biochar de palha de arroz (VENDRA SINGH et al., 2020). Muitas outras combinações estão sendo estudadas e tem apresentado resultados satisfatórios mostrando que esse tipo de fertilizante composto com base de Biochar pode levar a um sistema agrícola de produção eficiente, reduzir o desperdício a zero e o uso de fertilizante químico (HADDAD et al., 2021).

Um detalhe importante a ser observado na escolha dos constituintes dos fertilizantes a base de Biochar é a compatibilidade dos adubos selecionados. Quando se faz mistura física de adubos podem ocorrer algumas reações físicas e químicas, portanto é necessário verificar a compatibilidade entre cada adubo a ser utilizado. De acordo com Silva & Lopes (2012) as misturas podem ser divididas em 3 grupos, de acordo com a compatibilidade: 1) Compatíveis

– quando não ocorre nenhuma reação que possa alterar as características dos adubos; 2) Semi-compatíveis – para evitar reações que possam alterar as características, a mistura deve ser feita pouco antes da aplicação, por exemplo ureia e superfosfato; 3) Incompatíveis – misturas que não podem ser realizadas, pois podem alterar a eficiência do adubo, como ureia e termofosfato por exemplo (Figura 4).

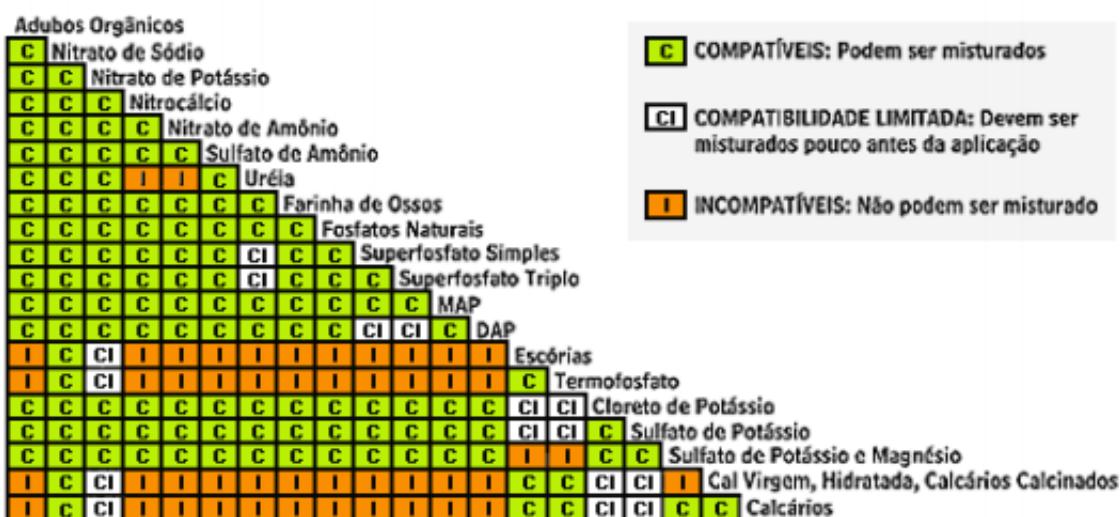


Figura 4. Compatibilidade entre adubos. Fonte: (SILVA; LOPES, 2012b).

2.5.1 Métodos tradicionais de aglomeração dos fertilizantes a base de Biochar

O termo aglomeração geralmente é utilizado quando se utiliza operações sobre materiais de granulometria fina, com a finalidade de transformá-los em produtos coesos devido à consolidação e ligação rígida das partículas. Para esta finalidade, pode-se utilizar mecanismos físicos ou químicos que geram aglomerados de diversas formas e tamanhos (CARVALHO; BRINCK, 2010).

Existem diversas técnicas utilizadas para esta finalidade, mas de forma geral, elas se dividem em duas categorias principais: aglomeração por pressão e aglomeração sem pressão. Na aglomeração com pressão, a compressão mecânica é empregada em uma forma, moldando o material, com pouca ou nenhuma umidade, já na aglomeração sem pressão utiliza-se processo de tombamento das partículas, unindo-as e formando grânulos, podendo usar algum aglutinante no processo (FEECO, 2016).

Dentre as técnicas de aglomeração com pressão a mais utilizada é a briquetagem e peletização e, para aglomeração sem pressão, a granulação.

a) Briquetagem

A briquetagem baseia-se na utilização de compressão para a aglomeração de partículas finas, com a utilização ou não de ligante, produzindo um material compactado, com forma e tamanhos adequados. Essa compressão pode ser realizada a frio ou com aquecimento e obtém materiais chamados briquetes (DUTRA, 2015).

De acordo com (CARVALHO; BRINCK, 2010) a briquetagem pode ser feita em três formas:

1. Prensa de rolo: Há a alimentação contínua de material que passa entre dois rolos que giram em sentido contrário. Esses rolos possuem cavidades que servem como moldes e a medida que os rolos giram, o material que preenche essas cavidades é prensado (Figura 5).

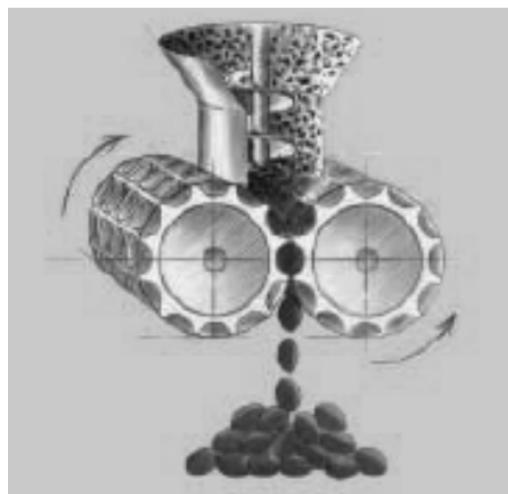


Figura 5. Esquema de briquetagem. Fonte: (CARVALHO; BRINCK, 2010).

2. Extrusão: É feita por meio de máquinas rotativas e originam materiais aglomerados sem a necessidade de aglutinantes, aplicando temperaturas de 150 a 200 °C. A vantagem dessa técnica em materiais que contêm lignina é que com a alta temperatura, advinda do atrito das câmaras de compressão, ocorre a liquefação, criando uma camada externa no material. Posteriormente, esse material é colocado a altas pressões, para maior compactação. Com o resfriamento, a resistência é aumentada e a lignina se solidifica, atribuindo maior resistência à umidade (MARINHO, 2019).

3. Prensa hidráulica: São utilizados moldes nos quais o material é inserido e depois prensado (Figura 6).

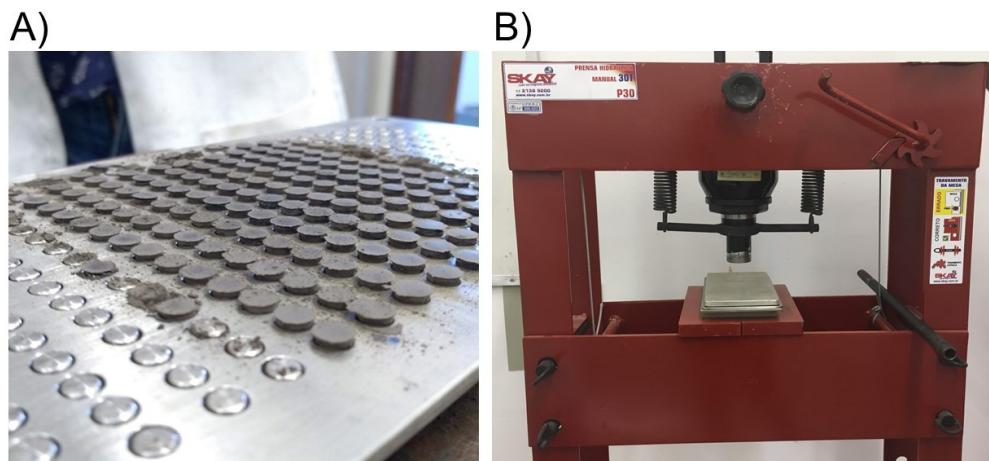


Figura 6. Briquetagem em prensa hidráulica. Fonte: Arquivo pessoal.

De forma a obter briquetes de qualidade alguns fatores deve-se considerar: a) Trabalhabilidade - as características físicas e químicas dos materiais utilizados precisam ser avaliadas, para verificar a necessidade e aglutinantes ou não, qual a técnica necessária, se será preciso aplicar temperatura ou não, a quantidade de água a ser aplicada, tamanho e forma dos briquetes; b) Condições operacionais – avaliação da pressão necessária a ser aplicada, a necessidade e ajuste de umidade e velocidade de trabalho; c) Operações complementares – verificar se há necessidade de classificar por tamanho os componentes da mistura, de pré-

mistura, pré-prensagem, tempo de cura e das condições de armazenamento, visando a melhoria da qualidade dos briquetes (CARVALHO; BRINCK, 2010).

b) Peletização

É um processo que ocorre na presença de umidade em que materiais finos são aglomerados na presença de um agente ligante (FEECO, 2016).

Durante o processo de peletização há a geração de calor, devido ao atrito entre as partículas do material e a parede da peletizadora (Figura 7). O calor é importante pois confere maior coesão ao agregado e reduz a necessidade de aplicação de alta pressão (JACINTO, 2017). Além disso, em materiais que contém lignina a alta temperatura pode melhorar a dureza do aglomerado, pois funciona como uma cola termoplástica, levando a uma ligação mais forte entre as partículas (SILVA, 2007). Durante a peletização, sob condições estáveis de operação, a matriz (Figura 7A) pode chegar a 90 °C, enquanto a temperatura da biomassa fica na faixa de 70 °C (SERRANO, 2009). Já Nielsen et al. (2009) relataram que durante o processo a temperatura pode chegar na faixa de 110 a 130 °C. De acordo com Silva (2007) a temperatura ótima de operação é na faixa de 100 °C, pois neste ponto a lignina se plastifica e atua como aglutinante natural. Conforme os rolos se movimentam, o material é prensado no disco matriz (Figura 7B) fazendo com que os pallets sejam expelidos pelos orifícios (Figura 7C).

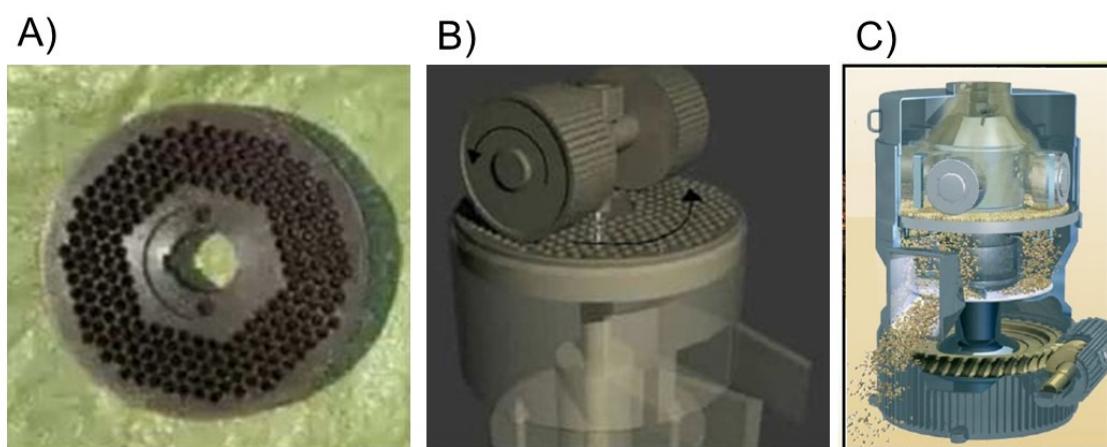


Figura 7. Peletizadora vertical. Fonte: Adaptado de (USHIMA, 2017).

Em condições de alta pressão, os componentes da biomassa atuam como ligantes naturais, como amido, proteínas, lignina e pectina, que são extraídos da partícula e contribuem para a ligação inter-partícula. Geralmente a pressão utilizada na produção de pellets é na faixa de 110 a 250 N/mm², mas depende das características da matéria prima utilizada (KALIYAN; MOREY, 2009).

c) Granulação

O termo granulação é empregado para denominar processo de aglomeração que resulta no aumento do tamanho das partículas. Essa aglomeração pode ser de matérias primas sólidas, líquidas e também gasosas, que se juntam com a presença de um líquido ligante e forma agregados. Esse processo é importante, pois permite controlar as características químicas e físicas de fertilizantes granulares (RODRIGUES, 2012). A granulação é a técnica que não utiliza pressão implementada para a formação de grânulos, normalmente realizada em granulador rotatório com o auxílio da adição de um ligante.

Em termos agronômicos, o processo de granulação reduz a área superficial dos fertilizantes, dando maior durabilidade ao fertilizante no solo e também efeitos residuais. Essa metodologia facilitou tanto o transporte dos fertilizantes, quanto a eficácia pois o fertilizante em pó apresenta muitos problemas de empedramento, perdas e facilita na dosagem de aplicação.

O processo de granulação tem vários estágios e diferentes mecanismos para que o pó se transforme em grânulo. Quando o material em pó é inserido no tambor rotatório, sem a adição de ligante, as forças fracas de atração entre as partículas atuam (Van der Walls e eletrostática) e se limitam apenas quando as partículas se aproximam. Já quando o ligante é inserido esse mecanismo muda e aumenta a resistência do grânulo, pois os vazios vão sendo preenchidos e as forças de Van der Walls aumentadas (RODRIGUES, 2012). É um processo que inclui vários fenômenos físicos concorrentes que resultam na formação do grânulo e podem ser divididos em basicamente três grupos: 1 - umedecimento, nucleação e distribuição de ligante; 2 - consolidação e crescimento; e 3 - atrito e quebra (Figura 8) (HAPGOOD et al., 2007).

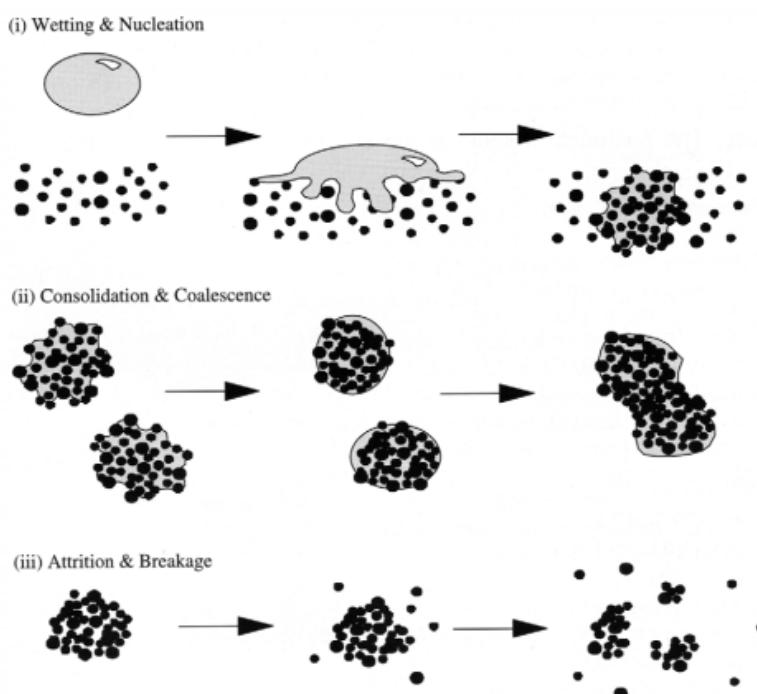


Figura 8. Fenômenos físicos que ocorrem durante a granulação. Fonte: (HAPGOOD et al., 2007).

Na primeira fase da granulação ocorre a adição e a distribuição do aglutinante líquido sobre o pó móvel, através de pulverização. O líquido vai envolvendo as partículas até formar um núcleo de grânulo. Caso a taxa de adição de líquido seja lenta, poderá formar grandes aglomerados úmidos na superfície do pó, entretanto, tem casos que a forças de cisalhamento são capazes de quebrar esses aglomerados e distribuir mais líquido no aglomerado (Figura 8i). Conforme o granulador gira, os núcleos dos grânulos vão sofrendo colisões entre eles e nas paredes da bandeja rotatória, promovendo a consolidação dos grânulos e maior resistência à deformação, além de influenciar nas propriedades dos grânulos. Há também a possibilidade de dois grânulos se colidirem e formar um único grânulo maior, promovido pelo crescimento por coalescência (HAPGOOD et al., 2007). Esse crescimento do grânulo depende do sucesso da colisão. Para isso o processo depende de duas coisas: da energia de impacto absorvida durante a colisão e de uma forte ligação formada no contato entre os grânulos (RODRIGUES, 2012).

Por último, ocorre atrito e quebra dos grânulos úmidos o que influencia na distribuição final do seu tamanho, principalmente quando há alto poder de cisalhamento no granulador. Esses processos definem as propriedades finais do grânulo (HAPGOOD et al., 2007).

2.6 Agricultura Regenerativa

A agricultura regenerativa pode ser definida como um sistema de princípios agrícolas, que tem como finalidade promover a reabilitação do ecossistema e utilizar os recursos naturais de forma que evite o esgotamento. Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2020), não se limita a uma agricultura sustentável, e sim utiliza das próprias tendências naturais do ecossistema em voltar ao estado anterior da perturbação (regeneração).

As práticas definidas como sustentáveis refletem numa melhoria pequena nos métodos agrícolas predominantes e auxilia em retardar o processo de deterioração. As práticas regenerativas buscam desenvolver um novo desenho do sistema e promover a restauração e revitalização dos recursos bases através de serviços ecológicos naturais. Simbioticamente, a restauração de um solo altamente degradado leva a melhora da qualidade da água, da vegetação e, consequentemente, da produtividade da terra (RHODES, 2015).

A agricultura regenerativa tem com base alguns princípios, dentre eles: aumentar a fertilidade do solo, melhorar progressivamente todos os agroecossistemas (solo, água e biodiversidade), criar projetos com decisões holísticas melhorando a relação entre colaboradores e produtores, conectando o agricultor com seus agroecossistemas e biorregião (DIWAN et al., 2021).

Dados mostram que até o final do século atual os efeitos de erosão, desertificação, salinização e perda de carbono do solo serão tão intensos que podem acarretar a uma insuficiência no solo superficial, reduzindo a biodiversidade e a capacidade de produzir alimentos, além do aumento da temperatura global (RHODES, 2017). Diante disso, a necessidade do emprego de práticas regenerativas que visem, principalmente, aumentar o aporte de matéria orgânica do solo, torna-se cada vez mais imediata.

O armazenamento de C no solo depende da quantidade de matéria orgânica adicionada ao solo e da textura do solo, em que o armazenamento é maior em solos de textura argilosa do que nos arenosos (CHIVENGE et al., 2007). O cultivo e degradação frequentes de um solo argiloso pode causar um esgotamento rápido do C do solo, mesmo assim, ainda terá um potencial maior de armazenar C que um solo arenoso degradado (GILLER et al., 2021).

As técnicas aplicadas buscam manter e construir a matéria orgânica do solo, dentre as mais utilizadas a lavoura mínima, cultura de cobertura e adubos verdes, compostagem, rotação de culturas entre outras, que necessitem de adicionar nulo ou minimamente os insumos artificiais como fertilizantes e herbicidas (RHODES, 2017).

Além das técnicas apresentadas, o Biochar tem crescido nesse sentido de acumulação de C no solo e promoção da regeneração. Isso por se tratar de um apporte de C recalcitrante, de lenta decomposição e que pode permanecer no solo por milhares de anos (DIWAN et al., 2021). A prática da queima de resíduos vegetais, transformando os em carvão e aplicando ao solo, foi adotada na agricultura amazônica durante milhares de anos, a qual contribuiu para a formação da terra preta, solo altamente fértil e com elevada capacidade de se auto regenerar (SPONSEL, 1986). Com base nisso, estudos relacionam a aplicação do Biochar ao solo e a capacidade de regeneração (AMALINA et al., 2022; ANGHEL; POPESCU, 2014; GOPAL et al., 2020; TAGLIAFERRO; ROSSO; GIORCELLI, 2020).

Gopal et al. (2020) relataram potencial de correção e regeneração do solo de Biochars produzidos a partir de biomassa rica em lignina (resíduos de coco), com resultados positivos na correção do pH do solo, no aumento do teor de NPK, promoção da microbiota, das atividades enzimáticas, do crescimento da planta e colonização de micorrizas.

2.7 Smart Climate Agriculture

O modelo de *Smart Climate Agriculture* (CSA) ou agricultura inteligente para o clima surgiu para estruturar o conceito de como os sistemas agrícolas podem, ao mesmo tempo em que produzem alimentos, promover uma segurança alimentar e melhorar os meios de subsistências rurais, facilitar a adaptação às mudanças climáticas e fornecer métodos benéficos de mitigação (SCHERR; SHAMES; FRIEDMAN, 2012). Esse termo surgiu no ano de 2010 e uma das principais instituições internacionais que o lidera é a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) (MILDER; MAJANEN; SCHERR, 2011; SCHERR; SHAMES; FRIEDMAN, 2012).

Esse conceito inclui muitas das práticas de manejo sustentável que já vem sendo implementadas nas terras agrícolas, como lavoura de conservação, sistemas agroflorestais, gestão de resíduos e outras (CAMPBELL; PYE-SMITH, 2023; MILDER; MAJANEN; SCHERR, 2011). O foco é atuar no melhoramento das práticas já desenvolvidas de modo que reduzam as mudanças climáticas. Entretanto, essas práticas já são defendidas e desenvolvidas em muitos sistemas agrícolas, sem utilizar essa terminologia (CAMPBELL; MANN; MELÉNDEZ-ORTIZ, 2011; CAMPBELL; PYE-SMITH, 2023; LIPPER et al., 2014). Apesar de já utilizada, a FAO defende que é necessária uma abordagem mais ecossistêmica e não só apenas em nível de fazenda, mas sim trabalhar em escala de paisagem (MILDER; MAJANEN; SCHERR, 2011). Além disso, essa prática também inclui planejamento integrado de terra, agricultura, pesca e água em múltiplas escalas. Também compreende uma estrutura unificada de governança, visando difundir métodos e tecnologias agrícolas que aumentam a produtividade das culturas e, ao mesmo tempo, reduzem as emissões dos gases de efeito estufa e criem condições de resiliência às mudanças climáticas (TAYLOR, 2018).

O modelo de CSA promove um novo tipo de agricultura que permitirá o uso do solo para uma produção agrícola que acorde aos desafios ambientais atuais. Com este modelo será possível então desenvolver tecnologias que permita o surgimento de solos climaticamente inteligente (*climate smart soil*) (PAUSTIAN et al., 2016). Esse modelo teve uma ascensão notável nos últimos 5 anos, passando a ser uma discussão predominante na política agrícola contemporânea. Isso acontece porque há um crescente reconhecimento das mudanças climáticas, o que em poucos anos irá restringir cada vez mais as questões de produção agrícola já existentes, tornando necessária uma mudança de paradigma (TAYLOR, 2018).

A adoção de um modelo de agricultura CSA se mostra promissor no estado do Rio de Janeiro, onde a agricultura predominante é de pequena escala, familiar e se desenvolve em solos pobres, com baixa capacidade para fixar carbono, baixa quantidade de MOS, baixa fertilidade e com tendência para a erosão e estresses abióticos (CARVALHO FILHO; LUMBRERAS; SANTOS, 2000).

3. CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE BIOCHAR ARTESANAL

3.1 RESUMO

O Biochar pode atuar no melhoramento das condições físicas e químicas do solo e, consequentemente, propiciar um melhor desenvolvimento agrícola. Nas condições físicas, a adição de Biochar proporciona estabilidade ao agregado do solo, reduzindo a taxa de desagregação e melhorando a porosidade, com isso, há melhora na retenção de água nos poros. Nesse sentido, o presente trabalho caracterizou química e estruturalmente quatro Biochars artesanais denominados B1, B2, B3 e B4, com a finalidade de verificar suas diferenças e entender como esses Biochars poderiam agir quando aplicados ao solo. Os Biochars artesanais foram caracterizados pela sua composição química, e características estruturais através das técnicas de RMN CP/MAS e FTIR. Os Biochars produzidos de maneira artesanal possuem características estruturais e compostionais diferentes. As características espectroscópicas mostraram uma estrutura com maior aromaticidade em B1 e, consequentemente, maior hidrofobicidade. Em termos de presença de grupamentos funcionais detectada mediante FTIR-ATR, os Biochars denominados como B3 e B4 são semelhantes, mas B1 e B2 não possuem semelhança com outro Biochar. O mesmo comportamento foi observado para as estruturas do carbono quando caracterizados mediante ^{13}C NMR CP/MAS, onde índice de hidrofobicidade mostrou a seguinte ordem: B1>B2>B4 \cong B3. Em termos compostionais, B3 e B4 mostraram maior conteúdo de N, Ca, Fe, Mg, P. Tais resultados auxiliam o entendimento do uso de Biochar produzidos de forma artesanal como melhoradores de solo. De acordo com estes resultados, a produção de Biochar em grande escala não é condição única para sua utilização no solo, se faz necessária uma caracterização química estrutural dos materiais.

Palavras-chaves: Biochar artesanal. Caracterização espectroscópica. Teor de nutrientes de Biochar.

3.2 ABSTRACT

Biochar can improve the physical and chemical conditions of the soil and, consequently, provide better agricultural development. In physical conditions, the addition of Biochar provides stability to the soil aggregate, reducing the disaggregation rate and improving the porosity, with this, there is an improvement in the retention of water in the pores. In this sense, the present work chemically and structurally characterized four artisanal Biochars named B1, B2, B3 and B4, with the purpose of verifying their differences and understanding how these Biochars could act when applied to the soil. The artisanal Biochars were characterized by their chemical composition, and structural characteristics through CP/MAS NMR and FTIR techniques. Biochars produced by hand have different structural and compositional characteristics. The spectroscopic characteristics showed a structure with greater aromaticity in B1 and, consequently, greater hydrophobicity. In terms of the presence of functional groups detected by FTIR-ATR, the Biochars named as B3 and B4 are similar, but B1 and B2 have no similarity with another Biochar. The same behavior was observed for the carbon structures when characterized by ^{13}C NMR CP/MAS, where the hydrophobicity index showed the following order: B1>B2>B4>B3. In compositional terms, B3 and B4 showed higher content of N, Ca, Fe, Mg, P. Such results help to understand the use of Biochar produced in an artisanal way as soil improvers. According to these results, the production of Biochar on a large scale is not the only condition for its use in the soil, a structural chemical characterization of the materials is necessary.

Keywords: Artisanal Biochar. Nutrient content of Biochar. Spectroscopic characterization.

3.3 INTRODUÇÃO

A caracterização do Biochar é uma ferramenta importante, visto que alterações em sua composição podem gerar propriedades diferentes e, consequentemente estabelecer funções no solo. As propriedades fisico-químicas do Biochar podem causar mudanças na disponibilidade de C e nutrientes no solo e, ainda, servir de habitat para microrganismos, protegendo-os de predadores e, consequentemente alterar a diversidade microbial do solo (LEHMANN et al., 2011; WU et al., 2020b). Biochar produzido em temperatura relativamente baixa de pirólise (aproximadamente 300 °C) possui alto conteúdo de material volátil e contém estruturas que são facilmente compostas e que podem favorecer o desenvolvimento vegetal (ROBERTSON et al., 2012; MUKHERJEE & ZIMMERMAN, 2013). De forma inversa, Biochar derivado de alta temperatura de pirólise (> 400 °C) possui maior área de superfície, estrutura com alto conteúdo de carbonos aromáticos, o que pode favorecer a capacidade de adsorção, além de favorecer o sequestro de carbono, devido o caráter recalcitrante (LEHMANN, 2007). A biomassa de origem é outro fator importante que afeta as propriedades do Biochar, uma vez que carrega as características do precursor, as quais são determinantes para a aplicabilidade e efeitos no solo (JINDO et al., 2014).

O Biochar consiste em um material sólido, produzido através da pirólise de uma biomassa em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2015; PLACIDO; CAPAREDA; KARTHIKEYAN, 2016). No entanto, na produção do Biochar artesanal não há o controle do processo de pirólise, o que torna ainda mais importante a sua caracterização. A aplicação do Biochar no solo pode acarretar benefícios a curto e a longo prazo, visto que possui alta resistência a degradação, por conter carbono orgânico recalcitrante em sua estrutura, o que preserva suas características quando aplicado no sistema solo (AL-WABEL et al., 2013).

Tais características permitem aplicações crescentes do Biochar na mitigação das mudanças climáticas, geração de energia renovável, condicionador de solo, tratamento de águas residuais e remediação do solo (AHMAD et al., 2014; ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; SOHI, 2012; WAQAS et al., 2018; WU et al., 2020b). O Biochar artesanal pode ser uma forte ferramenta para a otimização do cultivo de algumas culturas e também para atuar como condicionador do solo, devido a sua viabilidade acessível e econômica.

O Biochar pode atuar no melhoramento das condições físicas e químicas do solo e, consequentemente, propiciar um melhor desenvolvimento agrícola. Nas condições físicas, a adição de Biochar proporciona estabilidade ao agregado do solo, reduzindo a taxa de desagregação e melhorando a porosidade, com isso, há melhora na retenção de água nos poros. Nessas questões físicas, o tipo de solo e a textura tem grande influência, pois em um solo de textura grossa, com partículas na faixa de 0,5 – 1,0 mm, a atuação do Biochar é mais eficaz e proporciona maiores benefícios, pois são mais responsivos do que solos ricos em argila (BLANCO-CANQUI, 2017; IBRAHIM et al., 2017). Entretanto, as concentrações de Biochar maiores que 3% se mostraram mais eficientes na retenção de água em solos argilosos em até 60 % (KAMEYAMA et al., 2016). Já em solo franco-argiloso, a aplicação de Biochar em concentração maior que 5% reduziu o tamanho dos poros e, como consequência, afetou a condutividade hidráulica do solo (DEVEREUX; STURROCK; MOONEY, 2013). Outro fator que influencia na aplicação do Biochar é a matéria-prima, Biochar de cavaco de madeira mostrou-se mais eficiente nas propriedades hidráulicas do solo do que Biochar de esterco de gado, devido a sua maior porosidade e área superficial (LEI; ZHANG, 2013). Além disso, o carvão possui o tempo médio de residência no solo de 3000 anos, o que indica sua estabilidade. Além dos benefícios descritos acima, os Biochars também afetam várias outras propriedades físicas de um solo, como intumescimento / encolhimento, resistência à tração, área de superfície e densidade de rachaduras (ZONG; CHEN; LU, 2014).

A aplicação de Biochar demonstrou produzir uma ampla gama de benefícios para o crescimento das plantas e controle do estresse. Estudos documentaram o papel do Biochar na melhoria dos parâmetros agronômicos e ambientes para várias espécies de plantas. A adição de 5% de Biochar aumentou a germinação, o rendimento e o desenvolvimento da raiz dos halófitos, como a sesbania e a malva costeira (ZHENG et al., 2017b).

Alvarez-Campos et al. (2018) também mostraram que a aplicação de 2% de Biochar à base de casca de arroz em solo arenoso aumentou o rendimento de biomassa e o teor de sacarose das plantas de cana-de-açúcar. Biochar de casca de coco adicionado a uma taxa de 30 t ha⁻¹ foi associado a um aumento de 90% da biomassa de *Zea mays* em comparação com o controle sem Biochar (GONZAGA et al., 2018). Em outro estudo, a aplicação de Biochars de bambu em concentrações inferiores a 10% melhorou a nodulação e promoveu o crescimento da soja (SCHEIFELE et al., 2017). Em relação ao crescimento e desenvolvimento da raiz, a biomassa da raiz pode ser aumentada significativamente quando o Biochar alcalino é usado em vez do Biochar ácido (BOPP et al., 2016).

A aplicação de Biochar também pode melhorar os ciclos de nutrientes. Na cultura do trigo, a adição de Biochar a 10% em combinação com uréia melhorou a eficiência agronômica de N em 63% (ABBAS et al., 2017).

A aplicação de 50 % de Biochar de lodo de esgoto no solo atua como um condicionador e estimula o crescimento de grama, mesmo em solos urbanos (YUE et al., 2017). Outros estudos descobriram que o Biochar pode expandir a diversidade de plantas, beneficiando atividades de reflorestamento em solos de baixo carbono. A capacidade de reflorestamento se deve ao aumento do carbono total do solo nos locais reflorestados (DRAKE et al., 2015).

O estresse das plantas é um dos principais problemas encontrados em ambientes agrícolas. Existem tipos de estresse bióticos e abióticos para as plantas. Muitos estudos relataram que o Biochar tem o potencial de mitigar o estresse das plantas. (PANEQUE et al., 2016) descobriram que o Biochar dosado a 15 t ha⁻¹ aumentou significativamente a eficiência do uso de água de plantas de girassol cultivadas em condições de deficiência hídrica. Da mesma forma, o Biochar pode aliviar a absorção de Zn em solo contaminado com Zn e melhorar o crescimento de *Ficus benjamina* sob condições de estresse de metal (KUMAR et al., 2018).

Além disso, a adição de 1% de Biochar no solo melhorou a resposta antioxidante da quinoa ao lidar com as condições complexas de seca e acúmulo de sal, aumentando os hormônios promotores das plantas e a sorção de sal e diminuindo a absorção de K⁺ e Na⁺ (FARHANGI-ABRIZ; TORABIAN, 2017; MUHAMMAD et al., 2017; THOMAS et al., 2013).

Entretanto, a sua utilização também possui algumas desvantagens que devem ser levadas em conta, pois podem alterar o ambiente no qual é aplicado e proporcionar danos aos vegetais, animais e também humanos. As potencialidades do Biochar para promover efeitos benéficos ou deletérios estão diretamente relacionadas com as suas características químicas, estruturais e compostionais. Portanto, a caracterização química e estrutural se torna ferramenta importante para prever os efeitos. Nesse sentido, o presente capítulo possui como objetivo caracterizar química e estruturalmente quatro Biochars produzidos de forma artesanal, denominados nesta tese como B1, B2, B3 e B4, com a finalidade de estabelecer critérios de estudos sobre suas diferenças e semelhanças, o que permitirá entender a natureza de seus efeitos quando aplicados a solo pobres, de textura arenosa presentes na região da baixada fluminense-Rio de Janeiro. A hipótese é que Biochars produzidos de forma artesanal apresentam características diferentes entre eles, tanto em questões estruturais quanto compostionais.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Origem dos diferentes Biochar utilizados neste estudo

Os Biochar utilizados neste estudo foram coletados a partir da elaboração de carvão realizada em carvoeiras por produtores na região da baixada fluminense, Rio de Janeiro (RJ). Os carvões foram obtidos mediante a carbonização de biomassa proveniente de restos de madeira. Informações fornecidas pelos produtores sugerem que as condições de obtenção podem corresponder a uma temperatura de 270 a 380°C e um tempo de 24 h.

3.4.2 Macro e micronutrientes nos Biochars artesanais

Para a quantificação de macro e micronutrientes, as amostras foram primeiramente abertas por digestão ácida, adaptada do método EPA 3050. Pesou-se uma amostra total de 0,25 g, que foi inserida em tubos de digestão. Um volume de 5 mL de ácido nítrico (HNO_3 P.A) foi adicionado a cada tubo e colocado no bloco digestor em uma capela de exaustão por 15 minutos a 95 °C. Posteriormente, foram adicionados mais 10 ml de ácido nítrico, que foi mantido por mais 2 h no bloco digestor. As amostras foram retiradas do bloco digestor e adicionados 8 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O volume da amostra foi levado a 50 ml com água destilada e depois filtrado. A quantificação foi realizada com espectroscópio de absorção atômica (VARIAN 55B), o teor de K^+ foi determinado com fotômetro de chama (DIGIMED DM-62) e o teor de P foi determinado pelo método colorimétrico (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

3.4.3 Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos espectros dos Biochars artesanais

Os espectros ATR-FTIR foram obtidos registrando na região do número de onda de 400,00 a 4000,00 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} , coletando 32 varreduras em cada medição. Para tanto, um espectrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi acoplado a um dispositivo de reflexão totalmente atenuado (ATR) de diamante e platina, constituído por um disco diamantado que funciona como elemento interno de reflexão. Os materiais foram colocados no cristal ATR para registrar o espectro. Como espectro branco, o registro do espectro do ar foi usado antes de cada análise. A coleta e gravação de espectros foram realizadas usando o software OPUS-Bruker (GARCÍA et al., 2016).

3.4.4 Caracterização estrutural por CP-MAS ^{13}C RMN dos Biochars artesanais

A análise CP-MAS ^{13}C RMN foi realizada no Centro Analítico usando um PPGQ/UFRRJ em um instrumento Bruker AVANCE II NMR de 400 MHz equipado com uma sonda MAS estreita de 4 mm e operando em uma sequência de ressonância ^{13}C de 100 a 163 MHz. As amostras foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de dióxido de zircônio (ZrO_2) com caps Kel-F em uma frequência de rotação de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram selecionados coletando 2.283 pontos de dados para um número fixo de varreduras em um tempo de captura de 34 ms com um atraso de reciclagem de 5 s. O tempo de contato para a sequência de rampa 1 H foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foram realizadas usando o software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos de indução livre (DLI) foram transformados aplicando um preenchimento de zero de 4 k seguido de um ajuste de função exponencial (extensão de linha) de 70 Hz. Os espectros foram analisados usando o software ACD/Labs v.12.01 (Freeware Academic Edition). Para calcular a quantidade relativa de tipos de carbono, os espectros foram

divididos em deslocamentos químicos, e as áreas foram determinadas após a integração de cada região e expressas como porcentagens da área total. As regiões foram designadas da seguinte forma: alquil-C (CAlkyl-H,R) 0–45 ppm; metoxil e N-alquil C (CAlkyl-O,N) 45–60 ppm; O-alquil C (CAlkyl-O) 60–90 ppm; di-O-alquil C (anomérico) (CAquil-di-O) 90–110 ppm; aromático C (CAromático-H,R) 110–145 ppm; O,N-aromático C (CAromático-O,N) 145–160 ppm; carboxil C (CCOO-H,R) 160–190 ppm; e carbonil C (CC=O) 190–220 ppm. A razão entre os índices de hidrofobicidade e hidrofilicidade (HB/HI) foi calculada da seguinte forma: HB/HI = [(0 – 45 ppm) + (45 – 60 ppm) + (110 – 145 ppm) + (145 - 160 ppm)] / [(60 - 90 ppm) + (90 - 110 ppm) + (160 -190 ppm) + (190 - 220 ppm)] (MAZZEI et al., 2022). Análises quimiometrísticas (PCA e MCR) foram realizadas nos espectros ^{13}C NMR CP/MAS e FTIR-ATR usando o software Unscrambler X 10.3 Package (Camo Software AS. Inc. Oslo, Noruega).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Macro e micronutrientes nos Biochars artesanais

Os teores totais de N, C, H e O obtidos por analisador CHN estão descritos na Tabela 1. Os Biochars apresentam altos teores de C, todos acima de 60 % sendo considerados de classe 1, de acordo com as normas propostas pela International Biochar Initiative (IBI, 2015). Altos teores de carbono indicam Biochars com maior recalcitrância, por possuírem maior quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura (FEITOSA et al., 2020). Foram observados baixos teores de N nos Biochars avaliados, indicando maior volatilização durante o processo da degradação térmica. Os teores de O e H foram baixos, visto que no processo de pirólise ocorre a perda de água e a volatilização de hidrocarbonetos, resultando numa redução dos teores de H e O (TORCHIA et al., 2021). Valores baixos de O e H podem ser associados com maior hidrofobicidade do Biochar devido à menor presença de grupos funcionais. Isso pode ser observado na razão O/C, que indica a polaridade e abundância de grupos funcionais de superfície que contem O polar e na razão H/C que indica a estabilidade e o conteúdo aromático. Essas razões baixas indicam que houve transformações estruturais e perdas de grupos funcionais de superfície hidrofílica durante o processo de pirólise (PRADHAN et al., 2020). Em relação aos macro e micronutrientes, destacam-se os valores elevados de P nos Biochars B3 e B4 e baixa concentração de Ca e Mg no B1.

A capacidade de fixação fotossintética de C nas plantas, através do acúmulo de N ou P, é expressa pelas razões C:N e C:P. A razão N:P indica a eficiência com que N e P são utilizados no crescimento das plantas, portanto, alterações nesta relação influenciam nos mecanismos fisiológicos (GÜSEWELL, 2004; ZHANG et al., 2013). Desse modo, nota-se que B4 possui elevada razão C:N e baixa relação N:P, que indicam limitações de N. Por outro lado, as relações C:P e N:P altas indicam principalmente limitação de P (HUANG et al., 2018), o que foi notado nos Biochars B1 e B2. A compreensão das relações estequiométricas destes três elementos encontra-se relacionada a seu uso eficiente pelas plantas, para promover seu crescimento.

Tabela 1. Macro e micronutrientes nos Biochars.

	B1	B2	B3	B4
N (%)	0,6 ± 0,02	0,7 ± 0,21	1,0 ± 0,32	0,2 ± 0,04
C (%)	78,2 ± 0,71	71,5 ± 1,24	66,5 ± 0,12	71,8 ± 1,65
H (%)	3,7 ± 0,02	4,5 ± 0,41	3,2 ± 0,49	4,0 ± 0,19
O (%)	17,6 ± 0,75	23,4 ± 1,14	29,2 ± 0,27	24 ± 1,77
C:N (%)	136,2 ± 3,64	120,5 ± 49,6	76,8 ± 32,34	452,8 ± 87,95
O:C	0,23	0,33	0,44	0,33
H:C	0,05	0,06	0,05	0,06
P (g kg ⁻¹)	52,78 ± 3,36	17,99 ± 0,95	273,57 ± 21,39	274,57 ± 20,03
K (g kg ⁻¹)	2,33 ± 0,16	4,27 ± 0,89	2,87 ± 0,08	4,20 ± 0,14
Na(g kg ⁻¹)	0,33 ± 0,08	0,93 ± 0,29	0,27 ± 0,14	0,40 ± 0,08
Cu (g kg ⁻¹)	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Mn (g kg ⁻¹)	0,18 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,08 ± 0,00
Mg (g kg ⁻¹)	0,70 ± 0,03	10,55 ± 0,18	10,85 ± 1,53	8,64 ± 0,81
Fe (g kg ⁻¹)	0,11 ± 0,04	2,66 ± 0,06	2,82 ± 0,07	2,31 ± 0,19
Ca (g kg ⁻¹)	10,58 ± 0,55	37,72 ± 3,37	39,27 ± 1,94	30,04 ± 2,17

Através da PCA (Figura 9) é possível notar claramente essas diferenças entre os Biochars, em destaque, a presença de P nos Biochars B3 e B4. Entretanto, a presença Fe, Ca, Mg e grupos funcionais como hidroxilas do B3 pode estar formando complexo com o P, deixando-o não prontamente disponível para a planta. A modificação de Biochar com a aplicação de metais é estudada com o intuito de proporcionar a retenção de P no Biochar (WU et al., 2019, 2020a; YIN; WANG; ZHAO, 2018). Por exemplo, os óxidos de Fe combinam efetivamente com o P, através de um complexo bionuclear formado com os íons na superfície. Portanto, a ligação de dois íons hidroxila de superfície é alterada por um íon de fosfato, formando complexo (PARFITT; ATKINSON; SMART, 1975; WU et al., 2020a). Entretanto, a estrutura mais aromática de B4 e uma menor presença de metais implicaria em uma possível maior disponibilidade de P. Estes resultados em B4 permitiriam explicar como esse Biochar, quando aplicado em solo arenoso, pobre e com baixo teor de P, poderia melhorar as condições para o desenvolvimento vegetal de forma mais eficiente quando comparado com os outros Biochar. Tais pressupostos serão comprovados no Capítulo II.

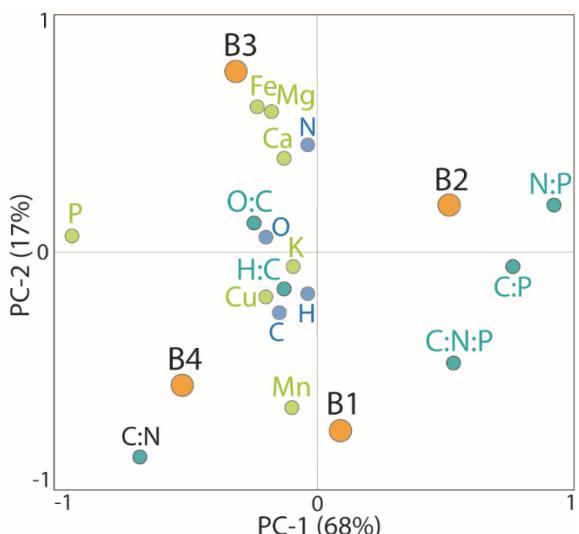


Figura 9. Análise de componentes principais da composição química dos Biochars.

3.5.2 Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos Biochars artesanais

Os espectros de FT-IR (Figura 10) mostram a quantidade de grupos funcionais presentes nos diferentes Biochars estudados. Os Biochars estudados possuem padrão espectral parecido, entretanto é possível visualizar bandas mais intensas em uns que em outros. As bandas na região de $\sim 3371.18\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3199.53\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos -OH e -NH pertencentes a amidas e carboxilas, os quais estão mais evidenciados em B4 e baixa intensidade em B2. A banda na região de $\sim 2921.82\text{ cm}^{-1}$ referente à presença de grupos -CH de fragmentos -CH₃ está novamente em maior evidência no espectro em B4 e em menor evidência em B2. As bandas na faixa de 2960-2850 cm^{-1} mostram formação alifática, o que é uma indicação da presença de celulose, hemicelulose e lignina no precursor (ANTONANGELO et al., 2019; REZA et al., 2020). A banda na região de $\sim 1593.02\text{ cm}^{-1}$ indicam estruturas pertencentes a grupos C=C de hemicelulose, que estão mais pronunciadas em B4. A região de $\sim 1216.94\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a -C-N, referente à estruturas alquil-amina e encontra-se em maior intensidade em B4. A banda na região de $\sim 781.08\text{ cm}^{-1}$ refere-se à grupos C-H, pertencentes a carbonos aromáticos e cadeias de benzeno (LOPES; FASCIO, 2004a). Informações mais detalhadas sobre a variação dos espectros FTIR foram obtidas pela análise de componentes principais (PCA) e os scores e

loadings são mostrados nas Figuras 10B e 10C respectivamente. Dois componentes principais (PC) foram encontrados que explicam a maior variação (96%) dos espectros FTIR com PC1 e PC2 representaram 90% e 6%, respectivamente, da variação total. Os loadings de PC1 teve uma forte correlação negativa nas regiões de 2330, 1470-1400 e 790-550 cm⁻¹, referente a B1 e B2 e positivamente em ~1600 cm⁻¹, mostrando a semelhança de B3 e B4. O loadings do PC2 apresentou forte correlação negativa nas regiões de 1400 e 1550 – 1750 cm⁻¹ mostrando semelhança espectral de B2, B3 e B4 nessas regiões.

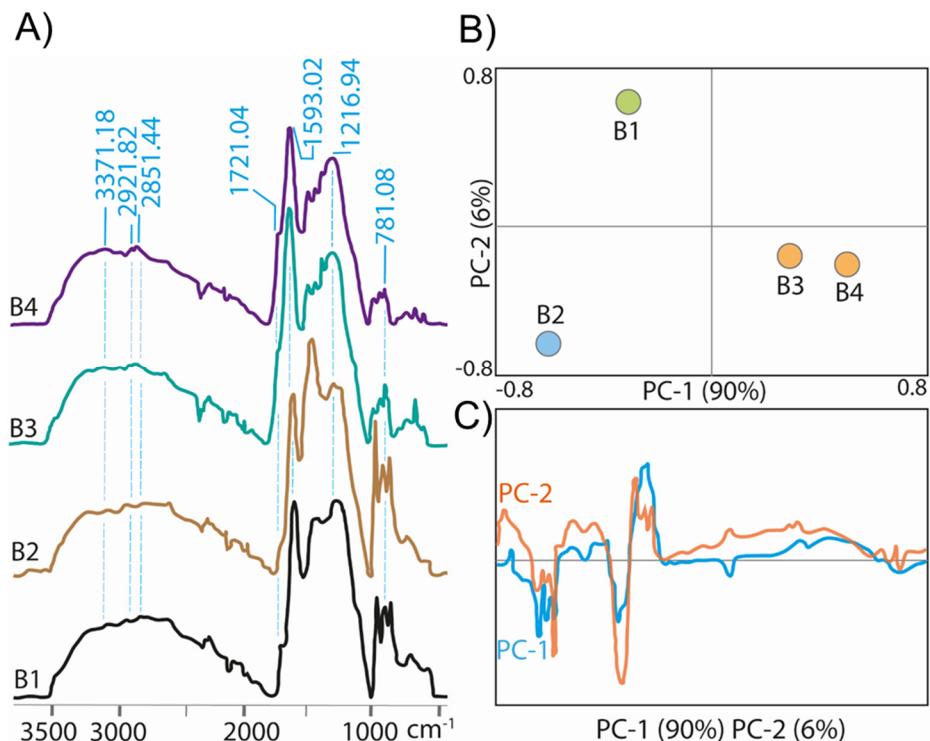


Figura 10. ATR-FTIR spectra of Biochars; B). PCA scores C) and loadings obtained with pure ATR-FTIR spectra.

3.5.3 Caracterização estrutural por CP-MAS ¹³C RMN dos Biochars artesanais

Os espectros de ¹³C NMR (Figura 11) mostraram padrão espectral e estrutural semelhante entre os Biochars. Os picos presentes na região alifática (0-110 ppm) referentes aos grupos C_{Alquil}-O, C_{Alquil-di}-O e C_{Alquil} contribuíram de forma pouco significativa para a composição dos Biochars. As regiões de C_{Alquil} e C_{Alquil}-O referem-se a polissacarídeos, como celulose e hemicelulose e foram menos expressivas no B2 (BONANOMI et al., 2018; KOGEL-KNABNER, 2002). É comum encontrar este sinal com alta intensidade em resíduos vegetais ricos em cutina e cera (PRESTON; NAULT; TROFYMOW, 2009). Portanto, apesar da biomassa e das condições de produção não serem conhecidas, por se tratarem de Biochars artesanais, pode-se dizer que os Biochars estudados são derivados de matéria prima vegetal composto por grupos predominantemente alifáticos, os quais foram reduzidos no processo de produção. Essa redução é consistente com estudos anteriores com resíduos vegetais e influência da pirólise em moléculas de Biochar (BONANOMI et al., 2015, 2018; XIAO; CHEN; CHEN, 2016).

As regiões aromáticas (110-140 ppm e 140-160 ppm) mostraram presença predominante de grupos de carbonos aromáticos, relacionados com a condensação das estruturas aromáticas, produto do processo de carbonização (GARCÍA et al., 2019). Com aumento da degradação

térmica há uma indução da desidratação e degradação seletiva de estruturas de carboidratos e proteínas, o que proporciona uma adição de constituintes aromáticos que foram formados recentemente (GARCÍA et al., 2019). Há fortes evidências de que esta região é intensa em Biochars produzidos a altas temperaturas (BONANOMI et al., 2018; HE et al., 2020; TORCHIA et al., 2021). Portanto, pode-se dizer que B2 foi produzido em temperatura inferior aos demais.

As Figuras 11B e 11C mostram os resultados da PCA de ^{13}C NMR (94% da variância total explicada). Os scores mostraram a diferenciação da composição dos Biochars, dos quais B1 e B2 foram agrupados a valores positivos da PC-1 (61% da variância total explicada) e B3 e B4 agrupados a valores negativos. Essa diferenciação mostra que mesmo Biochars artesanais apresentam composição diferente.

A quantificação relativa dos grupos presentes (Figuras 11D) mostra que os Biochars artesanais estudados apresentam composição ligeiramente diferente. B1 apresentou maior quantidade do grupo aromático ($\text{C}_{\text{Arom}}-\text{H},\text{R}$, enquanto B2 maior quantidade relativa de estruturas de fragmentos de carboidratos (Calquil-O_n), peptídicas (Calquil-O,N), do grupo aromático Caromatic-O,N e grupo carbonila (C=O). As diferentes estruturas geraram propriedades diferentes nos Biochars (Figura 11E). B1 apresentou maior aromaticidade e B2 maior alifaticidade. O índice de hidrofobicidade foi maior para B1, devido a maior presença de estruturas aromáticas.

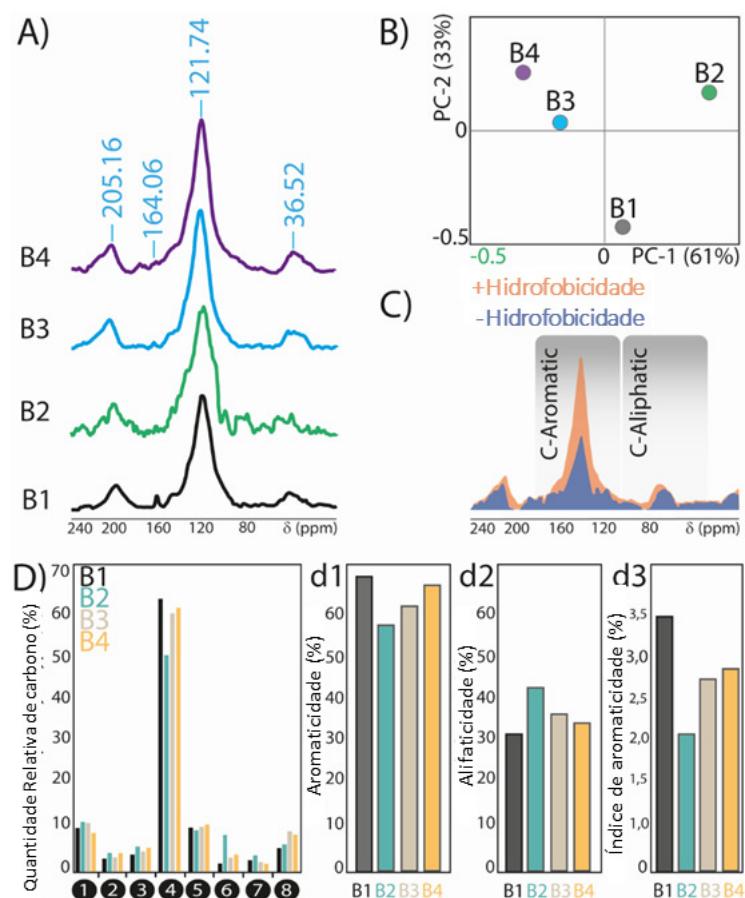


Figura 11. Espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos Biochars: A) Espectros dos Biochars; B) Análise de componentes principais (PCA) scores; C) Análise de Resolução Multivariada de Curvas (MCR); D) Quantidade relativa dos tipos de carbonos; E) Aromaticidade, alifaticidade e índice de hidrofobicidade.

3.6 CONCLUSÕES

Os Biochars artesanais estudados possuem características químicas e estruturais variadas, provavelmente originadas pela variabilidade nas fontes de biomassa e as condições não controladas de obtenção. Os teores de nutrientes não mostraram potencial para suprir a necessidade normal do desenvolvimento vegetal. Foram encontradas limitações de N principalmente em B4 e de P em B1 e B2.

As características espectroscópicas mostraram uma estrutura com maior aromaticidade em B1 e, consequentemente, maior hidrofobicidade.

Os resultados obtidos mostram que as diferenças encontradas entre os Biochars artesanais podem repercutir em como a sua aplicação irá influenciar no condicionamento do solo e também na possibilidade do desenvolvimento vegetal.

4. CAPÍTULO II

**EFEITOS DOS DIFERENTES BIOCHARS ARTESANAIS NA
GERMINAÇÃO E NO CRESCIMENTO DE PLANTAS DE ARROZ EM
PLANOSOLOS DE TEXTURA ARENOSA**

4.1 RESUMO

Os solos de textura arenosa possuem reduzida CTC e baixos teores de matéria orgânica e de nutrientes. A textura influencia na dinâmica do nutriente, ocorrendo, na maioria das vezes, grandes perdas, mesmo quando adubados, o que torna esse solo um ambiente pouco favorável para o desenvolvimento vegetal. No estado do Rio de Janeiro estratégias de manejo são utilizadas para tentar reverter esse cenário, visto que muitos produtores dependem da utilização desses solos. Uma alternativa é a utilização de Biochar como condicionantes de solo. O Biochar possui diversas características como grande área de superfície, presença de grupos funcionais, porosidade, conteúdo de nutrientes e carbono recalcitrante entre outras, que geram propriedades como maior retenção de água, melhor disponibilidade de nutrientes, as quais definem o Biochar como ótimo condicionante de solo. Essas características do Biochar implicam na melhora da agregação do solo, da retenção hídrica, dos nutrientes disponíveis, no desenvolvimento das raízes. Além disso, por se tratar de um material rico em carbono recalcitrante, a taxa de degradação é muito lenta, o que implica em um maior aposte de carbono no solo. Existem diversos Biochars artesanais disponíveis no mercado, e, neste trabalho, foram testados 4 deles (B1, B2, B3 e B4) em três doses diferentes (10 ton ha^{-1} , 20 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1}) aplicados em solo ácido arenoso, com baixos teores de nutrientes utilizado para cultivo de arroz *Oryza sativa* L. nos primeiros 32 dias. Ficou evidente, através das análises de nutriente, ^{13}C CPMAS NMR e FTIR realizadas no capítulo anterior que Biochars artesanais possuem características químicas e estruturais diferentes. A aplicação tão somente de todos os Biochars não foi capaz de suprir as necessidades nutricionais das plantas de arroz, sendo necessária uma suplementação de N e P aos 20 dias de crescimento das plantas. A deficiência no fornecimento de nutrientes pelos Biochars foi detectada neste estudo por meio das análises de fluorescência transiente da clorofila a. A análise da fluorescência transiente da clorofila a também detectou que após 26 dias, quando realizada a suplementação de N e P, houve redução do estresse, provavelmente ocasionada pela fome induzida nas plantas. O Biochar B4 apresentou resultados mais satisfatórios em relação ao teor de nutrientes acumulados pelas plantas, principalmente para a menor dose de 10 ton ha^{-1} . A produção de biomassa, raiz, bainha e folha, também foi maior com a aplicação do B4, em todas as doses. Houve influência dos tratamentos, principalmente do B4, na morfologia das raízes. Biochars artesanais são boas alternativas para auxiliar o desenvolvimento de plantas de arroz em solo de condições extremas de pobreza, entretanto, eles por si só não possuem todos os nutrientes essenciais, sendo necessária uma complementação nutricional. Entretanto, os efeitos indiretos sobre as plantas que uso de Biochar exerce, como a regeneração do solo, melhorias das condições físicas e químicas, acúmulo de carbono, devem ainda ser avaliadas em outros estudos.

Palavras-chaves: Análises espectroscópicas. Biochars. Condicionante de solo. Desenvolvimento vegetal.

4.2 ABSTRACT

Sandy texture soils have low CEC and low organic matter and nutrients content. The texture influences the dynamics of the nutrient, with large losses occurring most of the time, even when fertilized, which makes this soil an unfavorable environment for plant development. In the state of Rio de Janeiro, management strategies are used to try to reverse this scenario, since many producers depend on the use of these soils. An alternative is the use of Biochar as soil conditioners. Biochar has several characteristics such as large surface area, presence of functional groups, porosity, nutrient content and recalcitrant carbon, among others, which generate properties such as greater water retention, better availability of nutrients, which define Biochar as an excellent ground. These characteristics of Biochar imply the improvement of soil aggregation, water retention, available nutrients, root development. In addition, as it is a material rich in recalcitrant carbon, the rate of degradation is very slow, which implies a greater input of carbon into the soil. There are several artisanal Biochars available on the market, and in this work, 4 of them were tested (B1, B2, B3 and B4) at three different doses (10 ton ha⁻¹, 20 ton ha⁻¹ and 30 ton ha⁻¹) applied in sandy acid soil with low levels of nutrients used for rice cultivation *Oryza sativa L.* in the first 32 days. It was evident from the nutrient, ¹³C CPMAS NMR and FTIR analyzes performed in the previous chapter that artisanal Biochars have different chemical and structural characteristics. The application of all Biochars alone was not able to meet the nutritional needs of rice plants, requiring N and P supplementation at 20 days of plant growth. The deficiency in nutrient supply by Biochars was detected in this study through transient fluorescence analysis of chlorophyll a. The transient fluorescence analysis of chlorophyll a also detected that after 26 days, when N and P supplementation was performed, there was a reduction in stress, probably caused by starvation induced in the plants. Biochar B4 showed more satisfactory results in relation to the content of nutrients accumulated by the plants, mainly for the lowest dose of 10 ton ha⁻¹. The production of biomass, root, sheath and leaf, was also higher with the application of B4, in all doses. There was influence of treatments, mainly B4, on root morphology. Artisanal Biochars are good alternatives to help the development of rice plants in soil with extreme poverty conditions, however, they alone do not have all the essential nutrients, requiring nutritional supplementation. However, the indirect effects on the plants that the use of Biochar exerts, such as soil regeneration, improvements in physical and chemical conditions, carbon accumulation, must still be evaluated in other studies.

Keywords: Spectroscopic analysis. Biochars. Soil conditioner. Plant development.

4.3 INTRODUÇÃO

Os solos do estado do Rio de Janeiro são predominantemente pobres e arenosos, com pouca carga negativa em sua superfície, baixo teor de nutrientes e matéria orgânica. Essas condições são pouco ou nada favoráveis para o desenvolvimento vegetal, e mesmo que nutrientes essenciais para a planta sejam adicionados, há muita perda, o que dificulta a disponibilidade para as plantas. Esses solos são definidos com o termo *fragile soil*, que também apresentam baixa estabilidade dos agregados, e, também, em relevos de alto declive susceptíveis à erosão hídrica (GERARD, 1986). Solos com textura arenosa são geralmente classificados como Arenosols, segundo *World Reference Base for Soil* (WRB, 2006), e também *Entisols* arenosos, *Soil Taxonomy* (FAO, 2014). A matéria orgânica é o principal fator que permite a melhora da capacidade de troca catiônica e a disponibilidade dos nutrientes, entretanto, as taxas de perda são extremamente elevadas. Portanto, há a necessidade da utilização de ferramentas que visem não só fornecer nutrientes ao solo, mas também atuar no condicionamento e, consequentemente, reduzir a perda de matéria orgânica, melhorar o aporte de carbono e a perda de nutrientes (DE CASTRO; HERNANI, 2015).

Portanto, o Biochar tem sido estudado como uma alternativa para melhorar as condições físicas, químicas e biológicas de solos arenosos (DOKOOHAKI et al., 2017; LI et al., 2021; MOLNÁR et al., 2016; NOVAK et al., 2012; WANG et al., 2014). Biochar é produto da pirólise de uma biomassa de origem vegetal, animal, entre outras, que é aquecida a temperaturas elevadas. Resumidamente, a pirólise consiste num processo termoquímico, no qual é aplicada temperatura elevada (geralmente acima de 250 °C), numa atmosfera nula ou limitada de O₂ (AGHBASHLO et al., 2019; TABATABAEI et al., 2019). Esse processo resulta em diferentes espécies químicas (gás não condensável, óleo e Biochar), dos quais a quantidade gerada depende do tempo residência, da taxa de aquecimento, da temperatura de reação e do tipo de matéria prima. O Biochar possui propriedades como pH, área de superfície específica, volume de poros, CTC, teores de cinzas, material volátil, carbono, nutrientes que dependem principalmente da matéria prima utilizada na produção, além das condições da pirólise (Chi et al., 2021; Tomczyk et al., 2020). Por exemplo, Biochar produzido em altas temperaturas apresenta maior porosidade, maior área superficial, maior teor de cinzas e carbono e baixos valores de CEC e material volátil (SARFARAZ et al., 2020; TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020; TORCHIA et al., 2021). Além disso, Biochar de resíduos sólidos apresenta uma área superficial menor, teor de carbono menor, mas CEC alta, em comparação à Biochar de biomassa de madeira (SOLAIMAN et al., 2020; TORCHIA et al., 2021).

Existem estudos que comprovam que o Biochar no solo tem grande potencial de aumentar a fertilidade, o teor de nutrientes, a eficiência do uso dos nutrientes, a capacidade de retenção de água, e, consequentemente, a produtividade. Entretanto, diversos estudos também relataram nenhum efeito ou efeito negativo nos solos tratados com Biochar, em relação às propriedades do solo e no crescimento de biomassa vegetal (KAVITHA et al., 2018; REGMI et al., 2022; SEMIDA et al., 2019). Biochar de madeira não teve efeito significativo nos parâmetros de crescimento de videiras (SCHMIDT et al., 2014) e Biochar de cama de aves reduziu o crescimento de girassóis (FURTADO et al., 2016). Esses efeitos conflitantes mostram que cada cultura possui exigências específicas para o seu desenvolvimento, além de também ser dependente das características do solo e do Biochar. O uso de Biochar artesanal tem crescido entre pequenos e até grandes produtores, na medida que o produto tem se tornado mais popular. Entretanto, devido às particularidades já mencionadas, não é possível estabelecer um tipo ou uma dose global para determinada cultura. Também se sabe que os resultados da aplicação de Biochar podem não ser vistos a curto prazo e sim a médio e longo prazo, como forma de proporcionar uma regeneração do solo e, consequentemente, melhorar as condições para o desenvolvimento vegetal.

Portanto, o presente trabalho testou 4 Biochars artesanais (B1, B2, B3 e B4), previamente caracterizados via estrutural e composicional em três doses diferentes (10 ton ha^{-1} , 20 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1}) aplicados a um Planossolo de textura arenosa, utilizando plantas de arroz *Oryza sativa* L.

A hipótese deste estudo é que os efeitos produzidos pela aplicação do Biochar artesanal em material de solo Planossolo de textura arenosa, são diferentes e relacionadas com as características intrínsecas de cada Biochar. Para comprovar ou rejeitar a hipótese foram aplicados a material de solo Planossolo de textura arenosa os Biochars B1, B2, B3 e B4 e avaliados seus efeitos no cultivo de arroz, sendo analisados a cinética de emissão da fluorescência transiente da clorofila “a”, a composição nutricional da parte aérea das plantas, o acúmulo de biomassa fresca e seca e o desenvolvimento do sistema radicular.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Material vegetal, condições de crescimento, delineamento experimental e análise estatística

O experimento foi conduzido com *Oryza sativa* L. (cv. Nipponbare). O estudo foi realizado em casa de vegetação. As sementes de arroz foram previamente desinfetadas com hipoclorito de sódio (2%) por 10 minutos e lavadas com água destilada. Em seguida, foram semeadas para vasos contendo 2 kg de solo, a 3 centímetros de profundidade. A análise química do solo utilizado no experimento encontra-se na Tabela 2. A suplementação nutricional foi realizada aos 21 e 26 dias após a semeadura (DAS) para suprir a necessidade de fósforo devido à deficiência expressa por sintomas visuais, sendo aplicados 31 ppm de fósforo proveniente de duas fontes: 2/3 fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e 1/3 de fosfato de potássio bibásico anidro (K_2HPO_4). A escolha pelas formas e fontes de aplicação se deu pela necessidade da rápida absorção e assimilação deste macronutriente pelas plantas. A colheita ocorreu aos 32 dias após a semeadura.

Foram estudados quatro Biochar artesanais (B1, B2, B3 e B4) e três doses (10 ton ha^{-1} , 20 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1}). O delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado em esquema fatorial com tratamento adicional e sete repetições ((4x3+1)x7). As análises estatísticas foram realizadas por meio do software estatístico R. Os dados foram submetidos a Two-Way Model with interaction ANOVA. Quando indicada a diferença significativa pelo teste F da análise de variância ($p<0,5$) foram feitos os testes de médias por meio do teste de Tukey ($p<0,05$). A ordenação dos dados foi realizada pela análise de componentes principais. Os gráficos foram elaborados nos programas R statistic, SigmaPlot 12.0 e Microsoft Excel 2016.

Tabela 2. Análise química do solo.

Parâmetro	Método	Unidade	Valor
pH	(H ₂ O)		5,74
P	Mehlich-1	mg dm ⁻³	4
K	Mehlich-1	mg dm ⁻³	33
Na	Mehlich-1	cmol _c dm ⁻³	0,00
Ca	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,60
Mg	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,60
K	Mehlich-1	cmol _c dm ⁻³	0,09
Al	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,10
H+Al	(acetate Ca)	cmol _c dm ⁻³	1,16
S	Soma das bases	cmol _c dm ⁻³	1,28
T	CTC	cmol _c dm ⁻³	2,44
V%	Saturação por bases	%	53
m	Saturação por Al	%	7,23
n	Saturação por Na	%	0
t	CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	1,38

4.4.2 Avaliação fisiológica, morfológica e bioquímica em plantas de arroz

a) Macro e micronutrientes

Para a quantificação de macro e micronutrientes, as amostras foram primeiramente abertas por digestão ácida, adaptada do método EPA 3050. Pesou-se uma amostra total de 0,25 g, que foi inserida em tubos de digestão. Um volume de 5 mL de ácido nítrico (HNO_3 P.A) foi adicionado a cada tubo e colocado no bloco digestor em uma capela de exaustão por 15 minutos a 95 °C. Posteriormente, foram adicionados mais 10 ml de ácido nítrico, que foi mantido por mais 2 h no bloco digestor. As amostras foram retiradas do bloco digestor e adicionados 8 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O volume da amostra foi levado a 50 ml com água destilada e depois filtrado. A quantificação de macro e micronutrientes foi realizada com espectroscópio de absorção atômica (VARIAN 55B), o teor de K^+ foi determinado com fotômetro de chama (DIGIMED DM-62) e o teor de P foi determinado pelo método colorimétrico (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

b) Avaliação do parâmetro de fluorescência da clorofila *a* e análise do teste JIP

As folhas foram adaptadas no escuro pelo menos 30 minutos antes das medições. Os parâmetros de fluorescência da clorofila foram medidos usando o Handy Plant Efficiency Analyzer (Plant Efficiency Analyzer; Hansatech, Reino Unido). A fonte de luz medida é uma luz vermelha com um comprimento de onda de 650 nm e uma intensidade de luz de 3000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ fornecida por três diodos emissores de luz, que continuam a registrar 1 s. As medições foram realizadas às 7h. Foram realizadas duas coletas de dados, a primeira aos 26 dias após a semeadura e a segunda aos 32 dias após a semeadura. Uma curva OJIP foi plotada para normalizar os dados de fluorescência para os dados de fluorescência variável relativa, usando a seguinte equação: $V_t = (F_t - F_0)/(F_M - F_0)$, onde V_t é a fluorescência variável relativa no tempo t , F_0 é a inicial fluorescência, F_t é a fluorescência no tempo t e F_M é a fluorescência máxima. Os parâmetros do teste JIP (etapas de fluorescência transitória O, J, I e P) foram calculados de acordo com o algoritmo do teste JIP descrito por (STRASSER; TSIMILLIMICHAEL; SRIVASTAVA, 2004).

c) Medições da morfologia do sistema radicular e acúmulo de biomassa

Os sistemas radiculares das plantas de arroz foram distribuídos uniformemente em uma camada de água em uma bandeja de acrílico transparente (30 cm x 20 cm), e as plantas foram digitalizadas a 600 dpi (pontos por polegada) com um sistema Epson Expression 10000XL Scanner com uma iluminação adicional (TPU) (TAVARES, 2020). O uso do scanner com uma fonte de luz adicional acima dele promoveu maior resolução de digitalização, melhorando a qualidade da imagem e os resultados do programa. As imagens das raízes foram convertidas para um formato de escala de cinza de oito bits. Estas foram trabalhadas e analisadas individualmente, e um total de 5 diferentes características radiculares foram quantificadas: comprimento da raiz (m planta^{-1}), área superficial da raiz ($\text{m}^2 \text{ planta}^{-1}$), diâmetro médio da raiz ($\text{mm raiz}^{-1} \text{ planta}^{-1}$), volume ($\text{m}^3 \text{ planta}^{-1}$), ramificações da raiz ($\text{n}^\circ \text{ planta}^{-1}$) e pontas da raiz ($\text{n}^\circ \text{ planta}^{-1}$).

Para avaliar a massa fresca das plantas, as folhas, bainhas e sistema radicular de cada planta foram separadas e pesadas em balança digital de precisão. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em envelopes de papel e transferidas para estufa de secagem, permanecendo assim por 72 horas a 60 °C. Após esse período, a massa seca do sistema radicular e da parte aérea foi pesada em balança digital de precisão.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na produção de biomassa de plantas de arroz

O efeito da aplicação dos diferentes Biochars na produção das massas fresca e seca de raízes, bainhas e folhas é mostrado na Figura 12. Massa fresca de raízes (Figura 12A1) foi mais estimulada com a aplicação de B4, com aumento não muito discrepante e pouco estimulada na aplicação dos outros tratamentos, que mostraram valores abaixo do controle. A massa seca das raízes (Figura 12A2) teve comportamento parecido, entretanto, o estímulo do B4 foi maior quando comparado com a massa fresca.

A produção de massa fresca de bainha (Figura 12B1) não foi estimulada pela aplicação dos Biochars, estando todos os tratamentos abaixo do controle, entretanto, entre os tratamentos com Biochars, destaca-se a aplicação de B4 em todas as doses. O estímulo na massa seca de bainha (Figura 12B2) foi mais notório, na qual a aplicação de B4 na maior dose (30 ton ha^{-1}) mostrou resultados próximos ao controle e superior aos demais tratamentos. Esse comportamento também foi evidenciado na produção de massa fresca e massa seca de folhas.

A aplicação de 30 ton ha^{-1} de B4 proporcionou maior estímulo na produção de massa fresca (Figura 12C1) e também massa seca das folhas (Figura 12C2) em comparação com a aplicação dos demais Biochars, entretanto, ainda abaixo da produção no controle. Portanto, os Biochars estudados, em destaque B4, estimulou positivamente a produção de massa fresca e seca de raízes, em relação ao controle.

Diversos estudos mostraram que a aplicação de Biochar aumenta a produção de biomassa da parte aérea, principalmente quando a dose é aumentada (DIETRICH et al., 2020; SILVA GONZAGA et al., 2019). Entretanto, efeitos inibitórios também foram evidenciados na produção de *ryegrass* (JEFFERY et al., 2011), *Lepidium* e *Brassica* (MARRA et al., 2018). Os Biochars podem afetar o desempenho da planta, tanto na germinação, como no crescimento. Um estudo de meta-análise relatou que a aplicação de Biochar aumenta o rendimento da planta em torno de 10% a 42% quando a dose é na faixa de $5\text{-}20 \text{ ton ha}^{-1}$, em contrapartida, efeitos inibitórios foram evidenciados em doses acima desta faixa, como ocorreu em B1, B2 e B3 (JOSEPH et al., 2021).

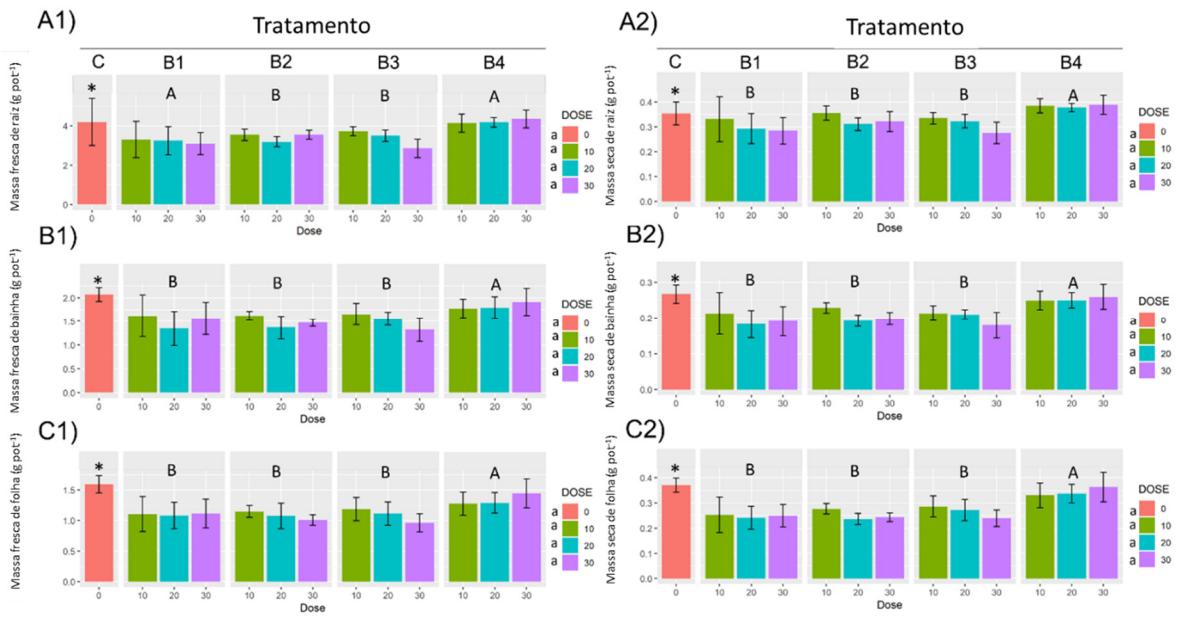


Figura 12. Avaliação da massa fresca (A1-C1) e da massa seca (A2-C2) da raiz, bainha e folha de plantas de arroz cultivadas em diferentes condições (Controle, B1, B2, B3 e B4. Barras com a mesma letra não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.5.2 Efeito da Aplicação de Biochars artesanais na concentração de nutrientes em plantas de arroz

A Figura 13 mostra as concentrações de macro e micronutrientes na parte aérea das plantas. A concentração de P (Figura 13A) apresentou-se maior nos tratamentos com Biochar quando comparado ao controle. O B3 dentro da dose 10 ton ha^{-1} apresentou a maior concentração de P e menor em B1. Os Biochars dentro da dose 20 ton ha^{-1} não apresentaram diferenças na concentração de P. O B2 e B3 dentro da dose 30 ton ha^{-1} apresentaram maior concentração de P e menor em B1 e B4 (Figura 13 A). As doses dentro de B1, B3 e B4 não apresentaram diferenças na concentração de P, contudo, a dose 30 ton ha^{-1} apresentou maior concentração de P e as doses 10 e 20 ton ha^{-1} menores concentrações. A concentração de K (Figura 13B) apresentou-se maior nos tratamentos com Biochar quando comparados ao controle. O B1 dentro da dose 10 ton ha^{-1} apresentou maior concentração de K e o B4 menor concentração na mesma dose. B1 dentro da dose 20 ton ha^{-1} apresentou maior concentração, enquanto B4 novamente menor concentração. B1 e B2 dentro da dose 30 ton ha^{-1} apresentaram maiores concentrações de K. As doses dentro de B1, B3 e B4 não apresentaram diferenças na concentração de K, entretanto, as doses de 10 e 20 ton ha^{-1} dentro do B3 mostraram maiores concentrações de K. As concentrações de Ca (Figura 13C) foram maiores em todas as doses de B1 e B2, e nas doses de 10 ton ha^{-1} e 20 ton ha^{-1} , entretanto, também abaixo que o controle. Nos teores de Mg (Figura 13D) maiores em B1 e B4, em todas as doses aplicadas, as quais também estão abaixo do controle. Os valores de Cu (Figura 13E) foram maiores em B1 e B3 na dose 30 ton ha^{-1} e em B4 na dose de 10 ton ha^{-1} . Na análise de Fe (Figura 13F) houve aumento das concentrações em B1(10 ton ha^{-1}), B2 (10 ton ha^{-1} e 20 ton ha^{-1}), B3 (10 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1}) e B4 (10 ton ha^{-1}). A concentração de Zn (Figura 13G) foi mais pronunciada em B2 e as concentrações de Mn foram abaixo do controle em todos os tratamentos (Figura 13H).

Diversos trabalhos evidenciaram o aumento de macronutrientes na parte aérea de plantas cultivadas em solo tratado com Biochar o qual foi notado ligeiramente neste estudo para P e K

(AGEGNEHU et al., 2016a; AGEGNEHU; SRIVASTAVA; BIRD, 2017; SCHMIDT et al., 2017; XU et al., 2022). Entretanto, corroborando com os resultados deste estudo, o efeito da aplicação de Biochar pode não ser tão evidente na concentração de nutrientes, quando aplicados em solos pobres, que já não possuem concentrações de nutrientes propícias para o desenvolvimento vegetal (HUANG et al., 2020; NAKANDALAGE; SENEWEERA, 2018).

A dose utilizada, a matéria prima, as condições de produção do Biochar e as exigências nutricionais das diversas culturas regulam os efeitos do Biochar. Por exemplo, Biochar produzido a partir de lenha reduz a concentração de micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn) em grãos de trigo (HARTLEY; RIBY; WATERSOON, 2016). Em outra circunstância, Biochar lenhoso aumentou a adsorção de Fe e Zn em leguminosas e vegetais (GAO et al., 2016). Ademais, o uso de Biochar de palha de trigo reduziu a concentração de Mn na parte aérea de milho, mas não reduziu a concentração de Fe (BORNØ et al., 2019).

Portanto, mesmo que o aumento nutricional na parte aérea da planta seja pouco ou nada pronunciado, o uso do Biochar no solo ainda mostra ser uma alternativa eficaz, visto que atua não só na questão nutricional, mas também em outras particularidades do solo, como na retenção de água e aporte de carbono, o que contribui para o desenvolvimento vegetal e regeneração do solo.

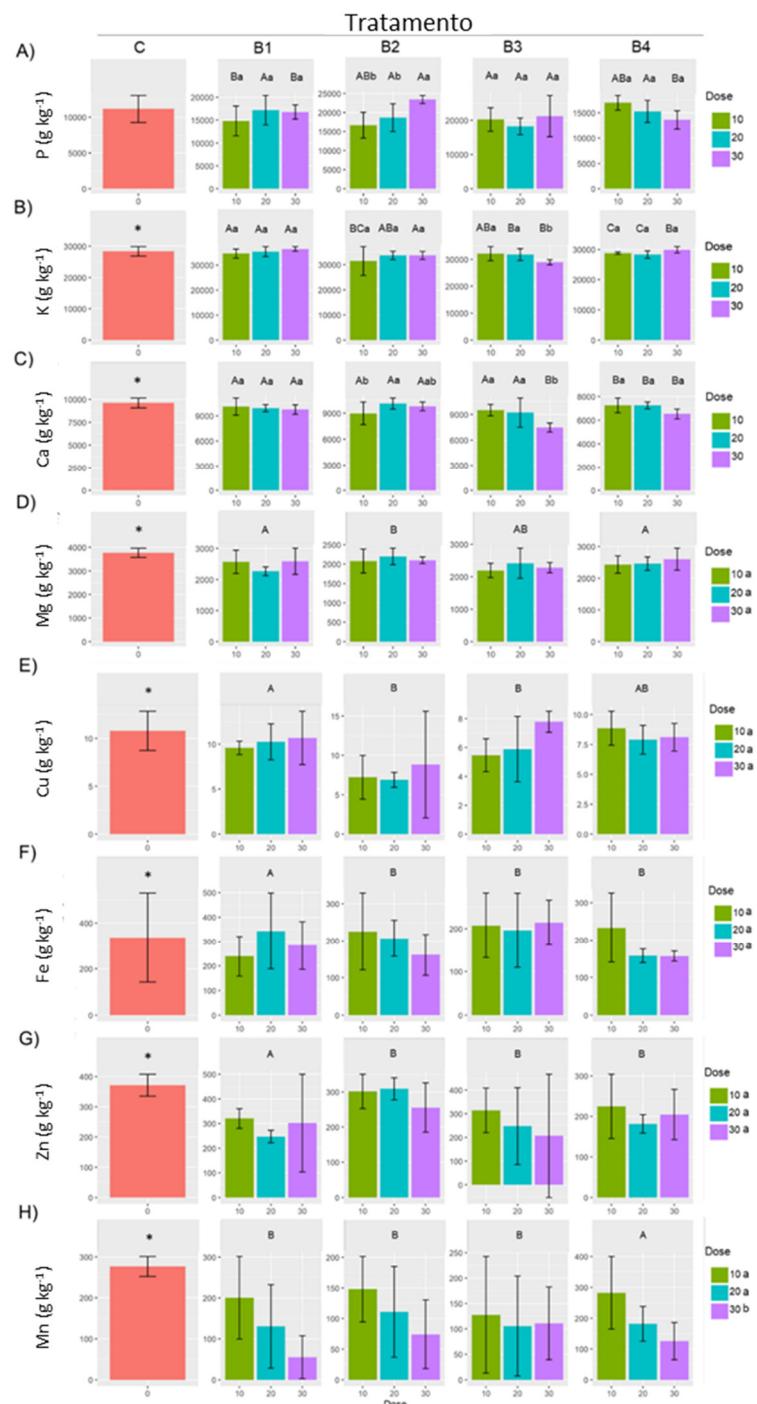


Figura 13. Concentrações de macro e micronutrientes em plantas de arroz cultivadas em solo tratado com diferentes doses de Biochars (Controle, B1, B2, B3 e B4). Biochars com a mesma letra maiúscula dentro de cada nível de dose não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). Doses com a mesma letra minúscula dentro de cada nível de Biochar não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.5.3 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na emissão da fluorescência transiente da Clorofila α

Através da análise Jip-test da fluorescência transiente da clorofila α foram obtidos os parâmetros fotossintéticos das plantas de arroz submetidas aos tratamentos com os Biochars, os quais foram normalizados tendo como referência o controle. As análises foram realizadas aos 26 dias após a semeadura (DAS) e aos 32 DAS. Aos 26 DAS (Figuras 14A2, 14B2, 14C2 e 14D2), alterações significativas nos parâmetros fotossintéticos foram notadas em todos os tratamentos em doses variadas, quando comparadas com o controle. O tratamento com B1 na maior dose (30 ton ha^{-1}) promoveu um aumento no índice de desempenho fotossintético na conservação de energia de excitação para a redução dos aceptores de elétrons do intersistema (PI_{ABS}) das plantas, entretanto nas demais doses houve uma redução. Essa redução também é observada em B2 (10 e 30 ton ha^{-1}) e B4 (30 ton ha^{-1}). Um aumento expressivo do índice de desempenho fotossintético na conservação de energia de excitação para redução dos aceptores finais do PSI (fotossistema I) (PI_{TOTAL}) é observado no tratamento com B4 (30 ton ha^{-1}) e com B3 (10 ton ha^{-1}). O aumento de PI_{ABS} e PI_{TOTAL} mostram que houve na planta melhor funcionalidade da cadeia de transportadores de elétrons (SOUZA, 2022). Os parâmetros de rendimento quântico de transporte de elétrons de QA- para os aceptores de elétrons do intersistema (ϕ_{Eo}) e de rendimento quântico de transporte de elétrons da QA- para o acceptor final de elétrons do FSI (ϕ_{Ro}) tiveram aumentos significativo em B4 (30 ton ha^{-1}) e com B3 (10 ton ha^{-1}). O Biochar B4 também apresentou aumento significativo em atividades específicas por centro de reação (RC), na captura de elétrons por RC (TR_o/RC), no fluxo de captura de energia por RC ativo, capaz de levar a uma redução de quinona A (QA -) (ETO/RC) e no fluxo de elétrons até aceptores finais do PSI por RC (RE_o/RC), na perda de energia na forma de calor (DI_o/RC) e no tamanho aparente do sistema antena (ABS/RC). Contudo, verifica-se que aos 32 DAS (Figura 14A2, 14B2, 14C2 e 14D2) as alterações nos parâmetros foram menos intensas, indicando um reestabelecimento das atividades fotossintéticas das plantas cultivadas em solo tratado com Biochar quando comparado com o controle. Destaca-se, mesmo aos 32 DAS, as plantas cultivadas em solo com a aplicação de B4 na dose de 30 ton ha^{-1} (Figura 14D2) ainda apresentaram um aumento do índice PI_{ABS} e PI_{TOTAL} , demonstrando um maior desempenho fotossintético das plantas tratadas com B4 nessa dose. Esse incremento do PI_{ABS} foi evidenciado na dose de 20 ton ha^{-1} de B3 (Figura 14C2), entretanto numa proporção menor. Nas doses mais baixas de B4 (Figura 14D2) e em todas as doses de B2 (Figura 14B2) houve uma redução dos índices PI_{ABS} e PI_{TOTAL} , indicando uma redução na eficiência fotossintética das plantas que receberam esse tratamento.

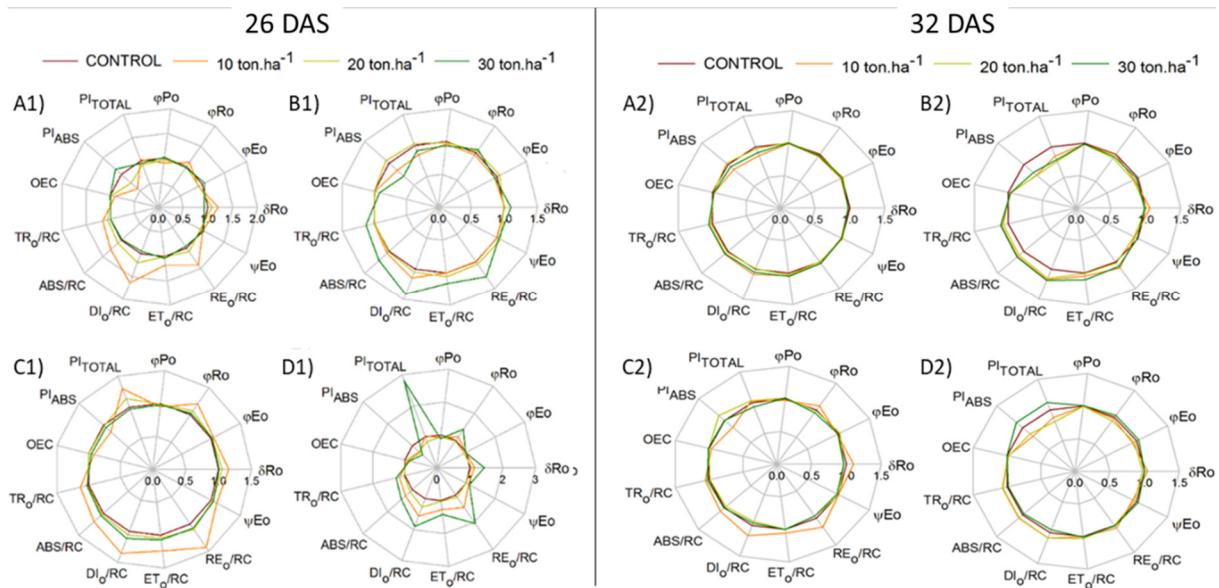


Figura 14. Parâmetros fotossintéticos de plantas de arroz cultivadas sob doses (10, 20 e 30 ton ha^{-1}) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS pela análise do teste JIP de fluorescência transiente normalizados usando o controle como referência. A1) Análise de B1 em 26 dias; A2) Análise de B1 em 32 dias; B1) Análise de B2 em 26 dias; B2) Análise de B2 em 32 dias; C1) Análise de B3 em 26 dias; C2) Análise de B3 em 32 dias; D1) Análise de B4 em 26 dias; D2) Análise de B4 em 32 dias.

Na Figura 15 estão os gráficos da análise de fluorescência transiente da clorofila *a* normalizada como curva de fluorescência variável relativa OJIP (os pontos O50 μs , J2ms, I30ms, e P1s estão marcadas no gráfico) (Wt). Os gráficos de fluorescência variável relativa normalizados entre os pontos O50 μs e I30ms (WOI), e os gráficos de fluorescência variável relativa normalizados entre os pontos I30ms e P1s (WIP). Nos gráficos da fluorescência transiente da clorofila foi observada uma curva padrão OJIP (Wt), entretanto, observa-se no tratamento com B4 (Figura 15J1) nas doses de 10 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1} uma redução expressiva entre os pontos J-I. No gráfico de fluorescência variável relativa normalizados entre os pontos O50 μs e I30ms (WOI) também nota-se uma aumento expressivo quando o mesmo tratamento foi aplicado. O gráfico de WIP (Figura 15L1) mostra que a aplicação da dose de 30 ton ha^{-1} de B4 promoveu uma redução na fluorescência variável relativa (normalização entre os pontos I30ms e P1s), dessa forma, reduzindo a sequência de eventos de transferência de elétrons a partir do PSI para os aceptores finais. O que também foi observado nas menores doses de B4 (Figura 15L1), na dose de 10 ton ha^{-1} de B1 e B3 (Figuras 15C1 e 15I1) e na dose de 30 ton ha^{-1} de B3 (Figura 15I1), mas em menores proporções. Entretanto, esse índice teve um aumento não muito expressivo na aplicação da dose 30 ton ha^{-1} de B1 (Figura 15C1) e da dose 10 ton ha^{-1} de B2 (Figura 15F1). Aos 32 DAS não foram notadas alterações expressivas nos parâmetros avaliados.

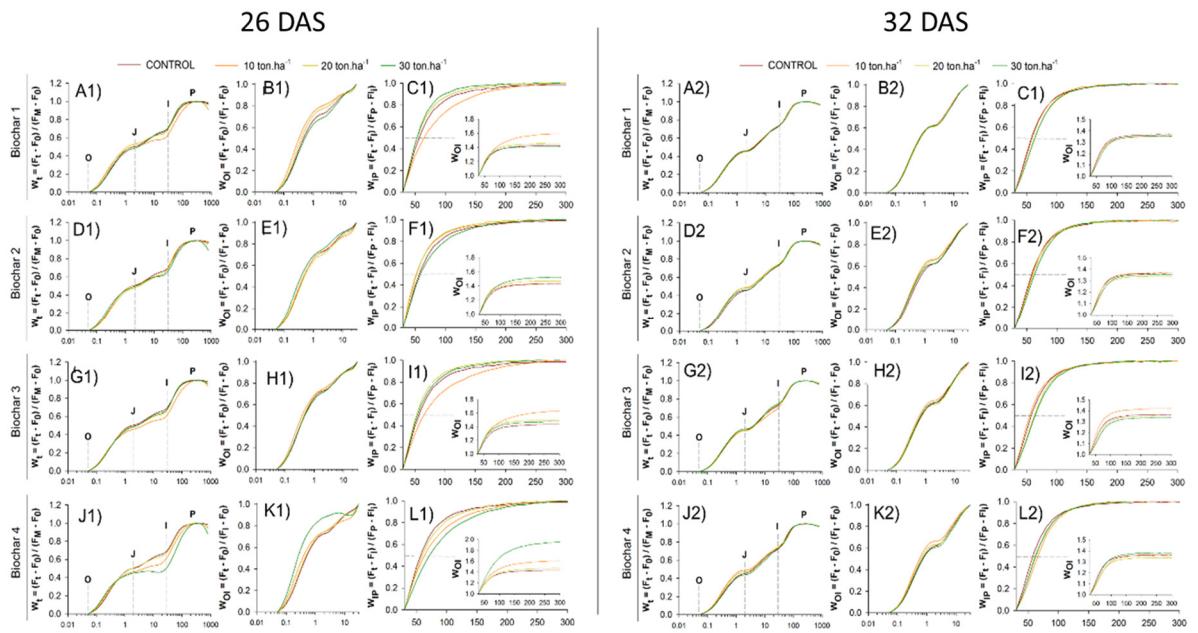


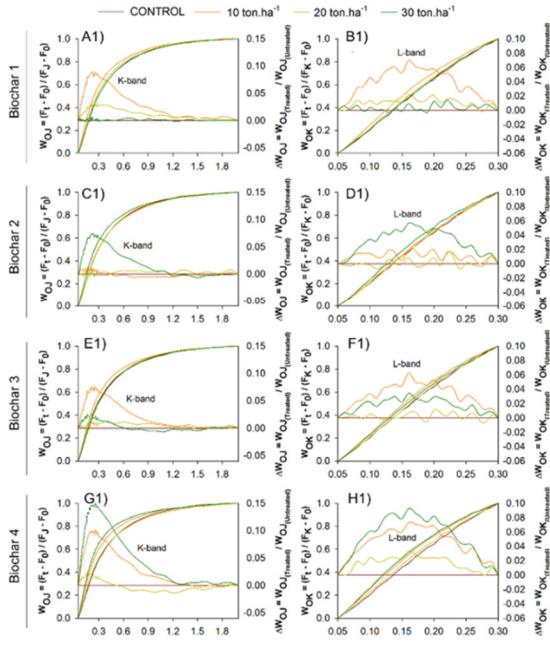
Figura 15. Fluorescência transiente de clorofila *a* de folhas adaptadas ao escuro de plantas de arroz (*Oryza Sativa L.*) cultivadas sob doses (10, 20 e 30 ton ha⁻¹) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS. Fluorescência variável relativa entre as etapas O e P (W_t) em escala logarítmica de tempo (A, D, G, J); Fluorescência variável relativa entre as etapas O e I (WOI; em escala de tempo logarítmica) (B, E, H, K); fluorescência variável relativa entre as etapas I e P (WIP) e WOI no inserto (C, F, I, L).

A Figura 16 mostra a presença de bandas-L (ΔW_{OK}) e bandas-K (ΔW_{OJ}) aos 26 DAS. Foram observados valores positivos na K-band (ΔW_{OK}) nos tratamentos de 10 e 20 ton ha⁻¹ de B1 (Figura 16A1), 30 ton ha⁻¹ de B2 (Figura 16B1), 10 e 30 ton ha⁻¹ de B3 (Figura 16C1) e 10 e 30 ton ha⁻¹ de B4 (Figura 16D1). Essa banda está associada com a atividade do complexo de evolução do oxigênio (OEC) (AYYAZ et al., 2020). Esses valores positivos da K-band indicam que a planta estava sob efeito de estresse, visto que como os dados são normalizados, as plantas em condições favoráveis não apresentam desvio na K-band (OUKARROUM et al., 2007; TOMEK et al., 2001). A banda K positiva presente em quase todos os tratamentos pode refletir uma inibição do complexo de evolução do oxigênio (OEC), o que coincide que o lado doador do fotossistema II está inibido (POSPÍŠIL; DAU, 2000; TOMEK et al., 2001). Isso ocorre visto que há uma lentidão na transferência de elétrons do EOC para Yz em comparação com a transferência de P680 para Q_A, o que resulta no surgimento da banda K. Nesse sentido, quando há uma condição que afeta a capacidade do lado doador, possível estresse, surge a banda K (STRASSER, 1997).

Também foram observados valores positivos na L-band em todos os tratamentos (Figuras 16 B1, D1, F1 e H1), o que indica baixa conectividade energética entre os intersistemas (ΔW_{OJ}) (AYYAZ et al., 2020; YUSUF et al., 2010).

Aos 32 DAS observa-se uma redução da K-band em todos os tratamentos (Figuras 16 A2, C2, E2 e G2). Essa redução indica que houve uma minimização do estresse que estava incidindo na planta, o que pode estar relacionado com a adubação fosfatada realizada. Após a adubação, a planta voltou a responder de forma positiva, indicando que havia um estresse nutricional que foi evidenciado com o surgimento da banda K. A redução da banda L positiva nos dados da segunda coleta (Figuras 16B2, D2, F2 e H2) indica que houve uma estabilidade do sistema com a manutenção da conectividade energética e um consumo eficiente da energia de excitação (DE SOUZA et al., 2020).

26 DAS



32 DAS

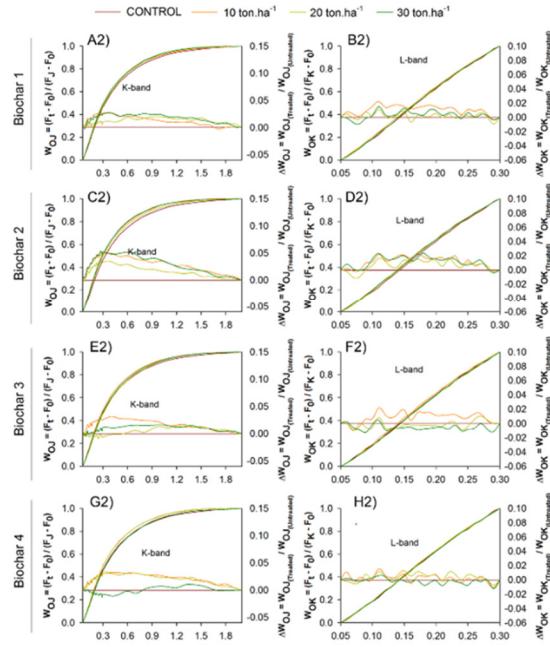


Figura 16. Fluorescência variável relativa de plantas de arroz cultivadas sob doses ($10, 20$ e 30 ton ha^{-1}) de Biochars (B1, B2, B3 e B4) aos 26 e 32 DAS entre as etapas O e J (WOJ ; eixo vertical esquerdo e gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos) representada entre as etapas O e J (ΔWOJ), revelando a banda K (A , C, E G); Fluorescência variável relativa entre as etapas O e K (WOK ; eixo vertical esquerdo e gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos) representada entre as etapas O e K (ΔWOK), revelando a banda L (B , D, F, H).

4.5.4 Efeitos da aplicação de Biochars artesanais na morfologia das raízes de plantas de arroz

A aplicação dos Biochars artesanais promoveu intensas mudanças na morfologia de raízes das plantas de arroz (Figura 17). A área total de raízes foi estimulada principalmente pela aplicação de B4 (Figura 17A1), que teve um aumento de 25 % e 26 % em relação ao controle, entretanto, não houve diferença significativa entre as doses do tratamento. A contribuição das diferentes classes de áreas radiculares foi diferente, entretanto, o tratamento com B4 foi o que obteve maior influência. A área radicular superfina (Figura 17A2) teve maior estímulo por B4, aumentando em torno de 55 % (dose 10 ton ha^{-1}) e 56 % (doses 20 ton ha^{-1} e 30 ton ha^{-1}) em relação ao controle. Essa diferença significativa também foi notada evidenciada na contribuição da área de raízes finas (Figura 17A3), entretanto com maior influência da dose 20 ton ha^{-1} , que aumentou 51 %. A contribuição da área de raízes grossas (Figura 17A4) também foi significativamente maior que o controle para o tratamento de B4, entretanto em proporções menores que as demais classes, que proporcionou o aumento de 15 %, não apresentando diferença significativa entre as doses.

O comprimento total das raízes (Figura 17B1) também foi influenciado significativamente com a aplicação dos Biochars. A aplicação de B4 nas 3 doses proporcionou aumento significativo de 47 e 48 % no comprimento total de raízes, destaca-se também a dose de 30 ton ha^{-1} do tratamento B2, com aumento de 27 %. A classe do comprimento de raízes superfina (Figura 17B2) foi altamente influenciada pela aplicação de B4, com aumento de 67 % (20 ton ha^{-1}) e 66 % (10 e 30 ton ha^{-1}). A dose de 30 ton ha^{-1} também proporcionou um

aumento de 38 % no comprimento das raízes superfinas. No comprimento das raízes finas (Figura 17B3) a dose de 20 ton ha⁻¹ de B4 proporcionou um aumento de 53 %, enquanto as doses 10 ton ha⁻¹ e 30 ton ha⁻¹ aumento de 52 % e a dose 30 ton ha⁻¹ de B2 26 %. O impacto de B4 no comprimento das raízes grossas (Figura 17B4) foi consideravelmente menor, aumentando em torno de 11 % em relação ao controle.

O volume total (Figura 17C1) foi menos impactado pelos tratamentos, aumentando em torno de 7 % com todas as doses de B4, 50 % do volume de raízes superfinas (Figura 17C2), 33 % de volume de raízes finas (Figura 17C3) em relação ao controle. No volume de raízes grossas (Figura 17C4) os tratamentos não apresentaram diferença significativa em relação ao controle.

O total de pontas (Figura 17D1) também foi fortemente influenciado pela aplicação de B4, com aumento de 65 % para todas as doses, tendo impacto homogêneo nas raízes superfinas (Figura 17D2), finas e grossas (Figura 17D3 e 17D4). O total de bifurcações (Figura 17E) apresentou comportamento semelhante aos demais parâmetros, com maior influência de B4, entretanto, o diâmetro as raízes (Figura 17F) apresentou comportamento diferente, tendo maior influência de B1, que proporcionou um leve aumento de 9 % na dose de 20 ton ha⁻¹ e 8 % 30 ton ha⁻¹. Estudos anteriores também verificaram influência positiva do Biochar nos parâmetros morfológicos das raízes, aumentando volume, área, comprimento e diâmetro médio das raízes em relação ao controle (ROBERTSON et al., 2012). A aplicação de Biochars em solo ácido pode proporcionar um leve aumento do pH, melhorando a disponibilidade dos nutrientes (ou eficiência no uso dos nutrientes) influenciando no crescimento (CHANG et al., 2021; KARTIKA et al., 2021; PURKAYSTHA et al., 2022; ROBERTSON et al., 2012; TARIN et al., 2019).

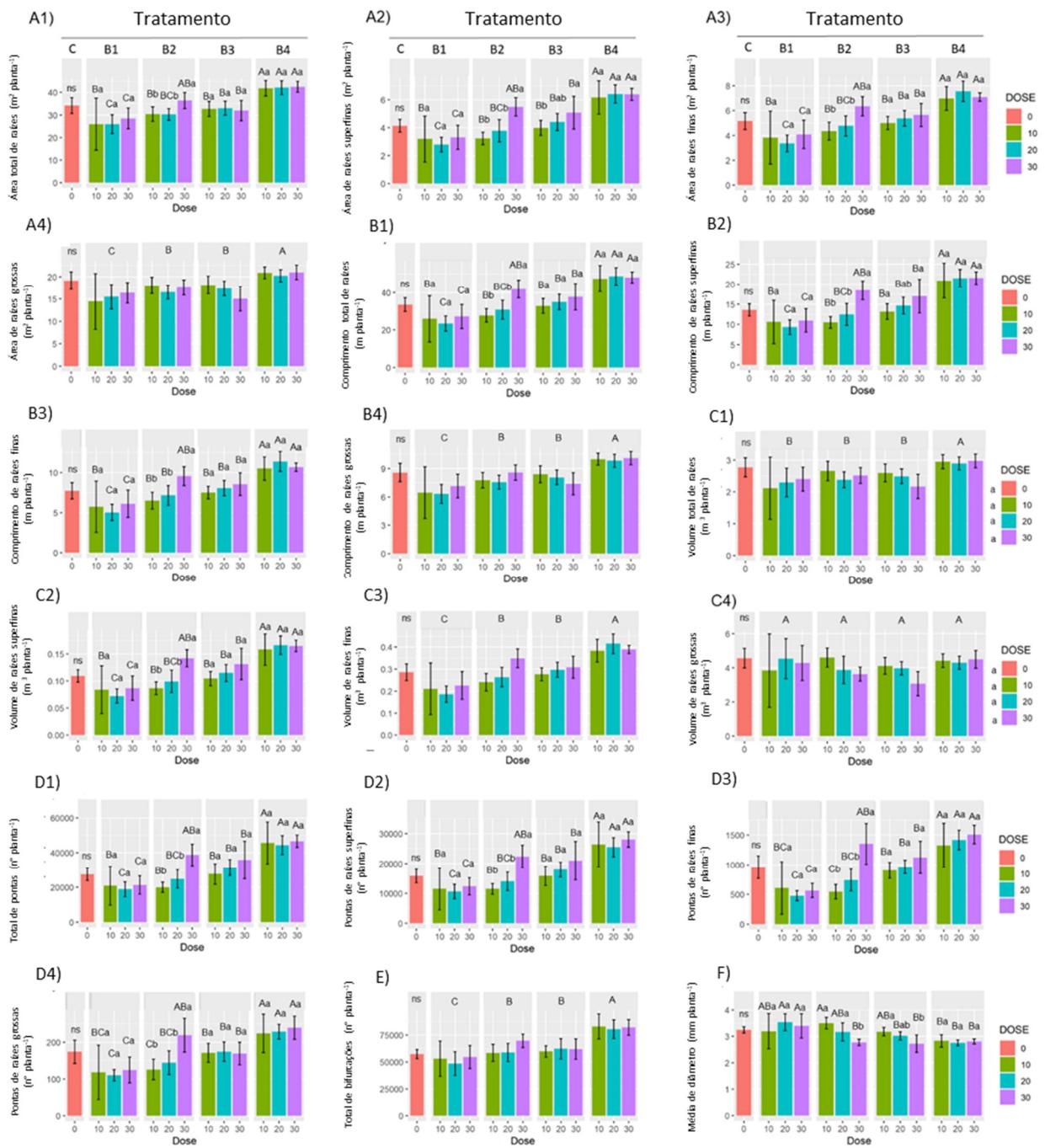


Figura 17. Morfologia radicular de plantas de arroz cultivadas em diferentes doses de Biochar (Controle, B1, B2, B3 e B4). Parâmetros morfológicos do sistema radicular. Biochars com a mesma letra maiúscula dentro de cada nível de dose não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). Dose com a mesma letra minúscula dentro de cada nível de Biochar não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.6 CONCLUSÕES

A aplicação de todos os Biochars artesanais ao material do solo Planossolo de textura arenosa revelou que o conteúdo de nutrientes presentes naturalmente nos materiais não foi suficiente para atender as exigências das plantas de arroz, sendo necessária uma suplementação adicional de N e P aos 20 dias.

A análise de fluorescência transiente da clorofila *a* foi capaz de detectar tanto as condições de deficiência nutricional como a recuperação do crescimento das plantas após suplementação.

O Biochar B4 apresentou resultados mais satisfatórios em relação à disponibilização de nutrientes para as plantas, principalmente na menor dose de 10 ton ha⁻¹.

A produção de biomassa, raiz, bainha e folha, também foi maior com a aplicação do B4, em todas as doses. Houve influência dos tratamentos, principalmente do B4, na morfologia das raízes. Biochars artesanais parecem constituir uma alternativa promissora para auxiliar o desenvolvimento de plantas de arroz em solo de condições extremas de pobreza. Entretanto, os resultados mostram que será necessária uma caracterização do material prévia à sua utilização.

O uso de Biochar poderia favorecer uma melhoria das condições físicas e químicas de solos com textura arenosa, além de proporcionar o aporte de carbono. Nesse sentido, torna-se interessante a produção de Biochar, onde haja o controle da temperatura e a biomassa conhecida com a finalidade de otimizar o seu uso de acordo com o solo, ainda, aplicá-lo em conjunto com outras fontes alternativas de nutrientes, para promover as condições essenciais para o desenvolvimento vegetal.

5. CAPÍTULO III

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED FROM DIFFERENT BIOMASS AND PYROLYSIS TEMPERATURE

Capítulo em inglês publicado como Artigo na “Brazilian Journal of Chemical Engineering”: TORCHIA, D.F.O.; ZONTA, E.; MACHADO, A.M.; GARCÍA, A.C. Production and characterization of Biochar obtained from different biomass and pyrolysis temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2021.

5.1 ABSTRACT

Biochar production has increased in recent years due to its wide applicability as alternative fuels, environmental remediation, wastewater treatment and input for agricultural applications. Biochar has characteristics that are mainly driven by the parameters implemented in the production process, such as pyrolysis temperature and the origin of biomass. This work aimed to study the main changes that occur in the chemical and structural properties of Biochars when these two parameters are changed in its production process (biomass and temperature). The results show that increase in the pyrolysis temperature affects the yield of Biochar, the amount of volatile compounds, ash and fixed carbon. The structure of the Biochar is substantially modified from an aliphatic characteristic to a more aromatic and more hydrophobic structure. Waste eucalyptus and sewage sludge generate Biochars with different characteristics and chemical properties, which are mainly affected by the increase in temperature, although less significantly for sewage sludge.

Keywords: Biochar. Spectroscopy. Morphology. Waste. Pyrolysis.

5.2 RESUMO

A produção de Biochar tem aumentado nos últimos anos devido à sua ampla aplicabilidade como combustível alternativo, remediação ambiental, tratamento de efluentes e insumo para aplicações agrícolas. O Biochar possui características que são impulsionadas principalmente pelos parâmetros implementados no processo de produção, como temperatura de pirólise e origem da biomassa. Este trabalho teve como objetivo estudar as principais alterações que ocorrem nas propriedades químicas e estruturais do Biochars quando esses dois parâmetros são alterados em seu processo de produção (biomassa e temperatura). Os resultados mostram que o aumento da temperatura de pirólise afeta o rendimento de Biochar, a quantidade de compostos voláteis, cinzas e carbono fixo. A estrutura do Biochar é substancialmente modificada de uma característica alifática para uma estrutura mais aromática e mais hidrofóbica. Resíduos de eucalipto e lodo de esgoto geram Biochars com características e propriedades químicas diferentes, que são afetadas principalmente pelo aumento da temperatura, embora de forma menos significativa para o lodo de esgoto.

Palavras-chaves: Biochar. Espectroscopia. Morfologia. Resíduo. Pirólise.

5.3 INTRODUCTION

For decades, the organic waste generated in the world has been increased and as a result, the need to obtain a sustainable destination for these products. The conversion of biomass into Biochar is a widely studied alternative, because its high applicability and has generated satisfactory results. Biochar is a solid product produced from thermochemical processes such as pyrolysis, HTC, roasting and hydrothermal liquefaction, where biomass composition, temperature, and pressure play key roles (CHI et al., 2021). The diversity of biomass that can be used and the different environmental and agronomic functions are also positive points in the production of Biochar. Biochar production is reported in the literature from plant residues (PRADHAN et al., 2020), food residues (FEITOSA et al., 2020), macro and microalgae (ANTO et al., 2021), sewage sludge (YUE et al., 2017), among others. The main uses and functions of Biochar are immobilizing metals, increasing pedological resistance to drought and fertilizing and recovering soils, since Biochar has a strong influence on the increase in pH due to its water retention capacity (ANTO et al., 2021; DAS; GHOSH; AVASTHE, 2020; KAMAU et al., 2019; KONAKA et al., 2019; NAGHDI et al., 2019; XIAO; GÁMIZ; PIGNATELLO, 2018; ZHAO et al., 2013).

For the agriculture use, Biochar applied to the soil can function as a nutrient reserve and act in the humus stabilization, due to the creation of char-clay-humus complexes; furthermore, Biochar can increase crop yield. The addition of Biochar in crop yield across different climates increased the productivity from 30% to 70% in the total dry matter (YE et al., 2020). These researchers also reported that concentrations of plant nutrients, such as N, P, S, Na, Ca, and Mg, increased considerably. The application of Biochar to the soil can bring both short-term and long-term benefits, since it has a high resistance to degradation because it contains recalcitrant organic carbon in its structure, which preserves its characteristics when applied to a soil system (AL-WABEL et al., 2013). Several studies have been developed aimed at the use of Biochar as a carbon stock promoter in soil, since it has relevant capture potential and stores recalcitrant carbon, which promotes greater permanence in the soil and reduces loss (DE NEGRI TOZZI et al., 2019; LEFEBVRE et al., 2020; MAJUMDER et al., 2019).

The diversity of Biochar functions in the soil are related to physical and chemical characteristics. Structural characteristics of Biochar generate the chemical properties that are responsible for modify the nutrients availability and C stabilization in the soil, as well as to promoting physical protection and habitat for microorganisms.

The Biochar obtaining at lower temperatures has a high content of volatiles compounds, which contains substrates that are easily decomposed and then offered to benefit the plant growth and development (MUKHERJEE et al., 2014). The Biochar produced at high temperature, has an increase of the surface area, porosity, and aromatic carbon stability, which generates recalcitrancy as a consequence of the enrichment in polycyclic aromatic structure with high degree of condensation (DE FIGUEREDO et al., 2017).

In general, the yield, cation exchange capacity (CEC), H and O content decrease with the increasing pyrolysis temperature, while total and fixed C, the BET surface area, pore volumes and concentrations of inorganic minerals (except Cu and Mn) increase with increasing of temperature pyrolysis (ZHAO; TA; WANG, 2017).

The origin of raw material is another determining factor, as the properties of the Biochar are affected by the nature of the original material. For example, the CEC of sewage sludge Biochar (69 mmol kg^{-1}) is lower than that of corn leaf Biochar (201 mmol kg^{-1}) (BANIK et al., 2018; YANG et al., 2018). The surface area of sugarcane bagasse Biochar ($54.74 \text{ m}^2/\text{g}$) is smaller than that of woody biomass ($838 \text{ m}^2/\text{g}$) (CHI et al., 2021a).

The present work aimed to study the chemical and structural transformations that occur in obtaining Biochars in relation to the modification of the chemical nature of the biomass and

the pyrolysis temperature. To this end, spectroscopic characterization and structural elucidation techniques (SEM-EDS, ATR-FTIR and CP-MAS ^{13}C NMR) were used, combined with chemometric statistical analyzes that will allow predicting future Biochar applications. Chemometry analyzes (PCA and MCR) will allow detect and quantify chemical properties such as hydrophobicity and hydrophilicity, which can explain how Biochar interacts with the soil and plants, since at the same time these materials have labile structures, which interact with nutrients they can also have more aromatic and persistent structures, improving carbon input into the soil.

5.4 MATERIAL AND METHODS

5.4.1 Preparation of Biochars

The Biochars were prepared from eucalyptus sawdust (ES), eucalyptus chips (EC), and sewage sludge (SS) and were produced using a slow pyrolysis technique. The plant residues were obtained in conjunction with the Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, and sewage sludge was obtained from the Ilha do Fundão Sewage Treatment Station, Rio de Janeiro - RJ.

All materials were dried in an drying and sterilization oven FANEM, model 315 SE, at 100 °C and subsequently placed in a stainless-steel container. The container was placed in a LINN Elektro Therm muffle, model CC405, and attached to the gas outlet sealed with plaster. Three pyrolysis temperatures (300, 400, and 500 °C) were used at a heating rate of 5 °C min⁻¹.

5.4.2 Characterization of biomasses and Biochars

a) Gravimetric yield and proximate analysis

The yield of pyrolyzed products was calculated from the loss of mass utilizing the initial dry mass of the biomass of origin, considered to be 100%, and the result of the produced Biochar sample, according to Equation 1.

$$\text{Yield (\%)} \leftrightarrow [100 \times (\text{Biochar mass}/100 \text{ °C dried biomass})] \quad (1)$$

Chemical analysis was performed using the ASTM D - 1762-64 Standard, adapted by (Oliveira, Gomes, and Almeida 1982) for the determination of ash contents, volatile materials, and fixed carbon contents. The Biochar samples were macerated and then sieved between 40 and 60 mesh. Subsequently, the samples were dried in an drying and sterilization oven FANEM, model 315 SE at 105 ± 3 °C for approximately 24 h. One gram of the biomass sample was placed in a porcelain crucible and into the muffle set at 950 ± 10 °C. Then, the sample was kept for 2 min at the top of the open door, 3 min at the edge of the muffle, and 6 min inside the muffle with a closed door; afterward, the samples were weighed. The total volatiles were obtained by the difference in weight applied and the initial weight of the crucible described in Equation 2.

$$\text{Volatile matter \%} \leftrightarrow 1.0 - \text{sample weight} \times 100 \quad (2)$$

The crucible was inserted again into the muffle without a lid at a temperature of 750 ± 10 °C with the door closed, and the crucible remained there for 6 h. After that period, the crucible was weighed, and the ash content was calculated using Equation 3:

$$\text{Ash \%} \leftrightarrow \text{sample weight} \times 100 \quad (3)$$

Fixed carbon was calculated by Equation 4.

$$\text{Fixed carbon \%} \leftrightarrow 100\% - (\text{Ash \%} + \text{Volatile matter \%}) \quad (4)$$

b) Morphological analysis

To obtain the images, the scanning electron microscopy (SEM) technique was performed in the Zeiss apparatus, model EVO, in 15 kV. The samples were fixed in stubs with adhesive carbon tape and metalized by applying a thin gold film by the sputtering method to make the sample surface conductive. Biomass samples and their respective Biochars were analyzed through two approaches, 54x and 1000x.

c) Metals and nutrients analysis

To obtain the point elementary quantification, the scanning electron microscopy (SEM) technique was performed in the Zeiss apparatus, model EVO MA10, in 15 kV was employed coupled with the dispersive energy spectroscopy device (EDS) and EDAX software. Images with approximation of 1000x were used, from which points were selected for the elementary determination. For metals quantification, samples were first opened using acid digestion, as adapted from the EPA 3050 method. A total sample size of 0.25 g was weighed, which was inserted into digestion tubes. A volume of 5 mL of nitric acid (HNO_3 P.A) was added to each tube and placed in the digester block in an exhaust hood for 15 min at 95 °C. Later, another 10 ml of nitric acid was added, and it was kept for another 2 h in the digester block under reflux conditions. The samples were removed from the digester block, and 8 ml of hydrogen peroxide (H_2O_2) was added. The sample volume was brought to 50 ml with distilled water and then filtered. Quantification was performed using an atomic absorption spectroscope (VARIAN 55B), and K^+ content was determined using a flame photometer (DIGIMED DM-62).

d) Spectral analysis

The spectra were obtained by recording in the region of the wavenumber from 400.00 to 4000.00 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} , collecting 32 scans in each measurement. To this end, a VERTEX 70/70v FTIR spectrometer (Bruker Corporation, Germany) was coupled with a platinum diamond total attenuated (ATR) reflection device, consisting of a diamond disc that functions as an internal reflection element. The materials were placed on the ATR crystal to record the spectrum. As a white spectrum, the air spectra record was used before each analysis. Spectra collection and recording was performed using OPUS-Bruker software. A CP-MAS ^{13}C NMR analysis was performed using a 400 MHz Bruker AVANCE II NMR instrument equipped with a 4-mm narrow MAS probe and operating in a 13-C resonance sequence from 100 to 163 MHz. The samples were placed in a rotor (sample holder) of zirconium dioxide (ZrO_2) with Kel-F caps at a rotation frequency of 8 ± 1 kHz. The spectra were selected by collecting 3000 data points for a fixed number of scans over a capture time of 34 ms with a recycling delay of 5 s. The contact time for the 1 H ramp sequence was 2 ms. Spectral collection and elaboration were performed using Bruker Topspin 2.1 software. The free induction decays (FID) were transformed by applying a zero-filling of 4 k followed by an exponential function adjustment (line extension) of 70 Hz. The spectra were analyzed using ACD/Labs software 2020. 1. 1.

e) Chemometric analysis and statistical analysis data

The experiment was carried out in a completely randomized factorial with three biomasses (ES, EC, and SS) and three temperatures (300 °C, 400 °C and 500 °C), which generated Biochar with the following nomenclatures: BES300, BES400, BES500, BEC300, BEC400, BEC500, BSS300, BSS400, and BSS500. Chemometric analysis (PCA and MCR)

were performed on the CP-MAS ^{13}C NMR and FTIR spectra using the Unscrambler X 10.4 Package software (Camo Software AS. Inc. Oslo, Norway) (GARCÍA et al., 2016). Analysis of variance (ANOVA) was performed on the data obtained to assess significant differences between the biomass factors, pyrolysis temperature, and their interaction. Statistical analysis was performed using the Tukey test (0.05). Both tests were performed using the SISVAR 5.7 software.

5.5 RESULTS AND DISCUSSION

5.5.1 Gravimetric yield and proximate analysis

The gravimetric yield and proximate analysis obtained for each Biochar at the three different temperatures are shown in Table 3. The temperature used in the pyrolysis process (range 200 to 1000 °C) is one of the fundamental factors to affect Biochar yield (BRINDHADEVI et al., 2021). This influence was observed in the yield of Biochars BES, BEC and BSS obtained in this study, since when using the pyrolysis temperature of 300 °C there was a yield in the range of 41%, 39% and 86% respectively. When using a temperature of 500 °C, there was a substantial drop, reaching the 30%, 31% and 66% ranges.

As in this process the temperature increases gradually ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), the degradation of the biomass also occurs gradually, which is useful as the other end products of the process, such as liquids and gases, are also produced in small quantities, which provides greater Biochar yield (CANABARRO et al., 2013).

Therefore, there is a negative correlation between temperature and yield, since as temperature increases, there is also an increase in thermal cracking of high molecular weight hydrocarbons, which reduces Biochar yield and the process starts to produce more liquids and gases (YADAV; JAGADEVAN, 2020).

Almond and walnut shell Biochars had their yield reduced with increasing temperature from 673 K to 873 K (RODRIGUEZ ORTIZ et al., 2020). Increasing the temperature from 350 to 750 °C resulted in a reduction of 20%, 33%, 27%, 28% and 65% in the yield of Biochars from chicken manure, eucalyptus sawdust, coffee husk, bagasse, sugar and pine bark (DOMINGUES et al., 2017).

In addition to pyrolysis temperature, Biochar yield is also correlated with feedstock (RODRIGUEZ ORTIZ et al., 2020). BSS at 500 °C showed 66% yield, while BEC and BES were in the 30% range. The reduction Biochar mass from plant residues is linked to the release of water and CO vapors, as well as the degradation of hemicelluloses, depolymerization of cellulose and rupture of lignin, when the pyrolysis temperature reaches 200 °C. Additionally, sewage sludge subjected to thermal degradation at between 300 and 700 °C undergoes mass loss; however, the loss is considerably less (WANG et al., 2019b). The higher BSS yield may be related to the high mineral fraction present in the sewage sludge, high ash content, and low fixed carbon content (DE FIGUEREDO et al., 2017).

The increase in the pyrolysis temperature also influenced the composition of Biochars, which had a tendency to reduce volatile compounds and increase ash and fixed carbon, however, the feedstock showed greater influence. BES and BEC have a greater amount of volatiles compared to the Biochar BSS. Biochars originating from animal residues have a lower amount of volatiles compared to Biochars from wood (ZHAO et al. 2013). BSS had high ash content and similar result was found, where Biochar from chicken manure at 450 °C had the highest ash content (55%), while Biochar from eucalyptus sawdust, coffee husk, sugarcane bagasse and pine bark had 0.7%, 12.9 %, 2.1% and 7.9% respectively (DOMINGUES et al., 2017). The ash quantity that represents the nutrient content present in the Biochar is determined by complete combustion, in which all organic components undergo volatilization and are eliminated from the sample (ENDERS et al., 2012). The amount of fixed carbon in BES and BEC showed a positive relationship with the increase in temperature, while BSS did not show a considerable increase. This implies that biomass exerts a greater influence on the amount of fixed carbon, as BES and BEC had a much larger amount than BSS. Fixed carbon represents the most resistant component to thermal degradation that remains in the Biochar after pyrolysis, which has aromatic chains that compound the product (SUN et al., 2017).

This same trend towards less fixed carbon in Biochar of animal origin was observed in Biochars made from chicken manure, eucalyptus sawdust, coffee husk, sugarcane bagasse and pine bark (DOMINGUES et al., 2017). In bamboo-derived Biochar, different results were found, at 300 °C only 22.2% of fixed carbon and, at a temperature of 350 °C, the percentage was reduced to 3.89% (ARMYNAH et al., 2019).

Table 3. Gravimetric yield and proximate analysis.

Biomass	Temp. (°C)	Yield (%)	Proximate analysis (wt. %)		
			Volatile Matter	Ash	Carbon Fixed
BES	300	41.9	40.6 a	0.3 c	59.1 e
	400	30.8	32.3 bc	1.5 c	66.1 cd
	500	29.2	20.5 de	0.5 c	78.9 a
BEC	300	36.8	33.9 b	4.3 c	61.8 de
	400	32.2	26.4 cd	4.7 c	68.9 bc
	500	29.7	26.1 cd	0.9 c	72.9 b
BSS	300	85.9	30.6 bc	67.7 b	1.6 g
	400	73.5	19.2 e	75.0 a	5.4 fg
	500	65.3	15.2 e	77.1 a	7.6 f

Means followed by different letters significantly differ by Tukey's test (P<0.05).

5.5.2 Nutrients and metal analysis

The quantified elements (nutrients and metals) in biomass and Biochars are described in anexo A. During pyrolysis, the loss of C in proportion is less pronounced compared to O, due to the loss of water at the beginning of the process and subsequent volatilization of hydrocarbons, CO, and CO₂. The data obtained through EDS confirm that the C content increases for BES and BEC when the temperature is high due to the greater reduction in the percentage of other elements. On the other hand, in BSS, the C levels are reduced with increasing temperature, which indicates that the biosolids presents in its composition more labile and easily decomposed fragments (e.g., fatty acids and proteins) compared to biomasses, which are enriched in lignins and polysaccharides. Furthermore, in the biosolid, there is a high presence of elements that are not lost by volatilization, such as Si, Al, and Fe. On the other hand, the N levels showed a considerable increase as the pyrolysis temperature increased for all biomass. This increase is related to the structural and chemical change that occurs during pyrolysis, with the transformation of N from more labile organic chemical forms (protein-N, free amino acid-N, and alkaloid-N) to the incorporation of N in more stable chemical forms (nitrile-N, pyridine-N, amino-N, and pyrrole-N), as well as the formation of inorganic N, such as NH₄⁺-N, NO₂-N, and NO₃⁻-N (LIU et al., 2018a). Other studies show that during the pyrolysis process, a restructuring reaction can occur where N can stabilize by forming structures of the pyridininc-N, pyrrolic-N, quaternary-N, and pyridine-N-oxide type (CHEN et al., 2018).

An atomic absorption analysis showed the presence of several minerals in the biomass, including macronutrients, such as K⁺ or Mg²⁺, and important micronutrients, such as Zn²⁺, Cu²⁺, and Mn²⁺, which resulted in relatively high content in their Biochars due to the high concentration of these elements during pyrolysis. Biochars with more Mg²⁺ had a greater capacity to absorb P and phosphate compounds (YAO et al., 2013). Additionally, poultry litter Biochars at 300 °C showed higher concentrations of N, P, K, S, Ca, Mg, and other plant nutrients, which can provide immediate improvement in soil fertility (KIMETU et al., 2008; SONG; GUO, 2012).

Sewage sludge showed a higher concentration of all elements, especially Zn²⁺ (1359.2 mg kg⁻¹), Mn²⁺ (297.5 mg kg⁻¹) and Cu²⁺ (289.1 mg kg⁻¹). In general, the concentrations of

macronutrients and micronutrients increased with the pyrolysis process; however, it is possible to observe a slight reduction at the highest temperature (500 °C). Similar results were obtained in Biochar from vermicompost, which had high levels of nutrients with increasing temperature; however, at the highest temperature (700 °C), these levels decreased considerably, which can be attributed to the greater volatilization of pyrolytic gas (YANG et al. 2015).

The Cr³⁺ and Ni²⁺ elements are present only in EC and SS. Organic substance content in SS, including both biomass and Biochar, are within the standards established by Resolution 375 of the National Environment Council (BRASIL, 2006). Maximum permissible levels for sewage sludge or agricultural application are 1500 mg kg⁻¹ for Cu²⁺, 2800 mg kg⁻¹ for Zn²⁺, 39 mg kg⁻¹ for Cd²⁺, 300 mg kg⁻¹ for Pb²⁺, 420 mg kg⁻¹ for Ni²⁺ and 2000 mg kg⁻¹ for Cr³⁺. Biochars from sewage sludge demonstrated that heavy metals were also increased with increasing temperature and the presence of Zn in sewage sludge due to the use of galvanized pipes for transporting wastewater (LU et al. 2013; G. YANG et al. 2015). However, at the highest temperature studied (700 °C), there was a decrease in Zn, Cu, and Cd, which was attributed to the greater gas volatilization during pyrolysis (YANG et al. 2015). Notably, the Biochars application to soil must be treated and controlled, since heavy metals can be bioaccumulated in plants, and their chemical forms can vary in the environment.

5.5.3 Structural characterization by Fourier transform infrared spectroscopy

The FTIR spectra of the biomasses (black lines) and their respective Biochars are illustrated in Figure 18. Absorption bands belonging to C=O were detected in the BSS spectra (1630-1820 cm⁻¹) which shows the presence of carboxyls, carbonyl, and ketones groups, however, it was not evident in BES and BEC. The band associated with the OH groups were present in all biomasses, being reduced with increasing temperature, which can be associated with the acceleration of the biomass dehydration process (MANNA et al. 2020; ZHAO; TA; WANG, 2017). A similar result was found in nut and almond shell Biochars (RODRIGUEZ ORTIZ et al., 2020). The presence of carboxylic groups, which will influence the acidity of the molecules (KHARE et al., 2017).

Chemical groups of amides were found mainly in eucalyptus biomass and in BES and BEC. The observation that N remains after thermal degradation is important in agronomic terms and was previously discussed. The results confirm the occurrence of restructuring reactions and N incorporation during pyrolysis through the condensation of aromatic rings. These results explain the increase in N found in the composition of the different Biochars and recorded through elementary analysis (LIU et al. 2018b). Vibrations of elongation of the -CO and -CH groups in the materials were also observed at 1300.00 to 1000.00 cm⁻¹, indicating the presence of alcohol and ester-like structures (LOPES; FASCIO, 2004; MANNA et al., 2020).

In BEC300, BEC400, and BEC500 a reduction in the intensity of the bands was observed in the region of 3070-3500 cm⁻¹ and an increase in the regions of ~875 cm⁻¹, ~1430 cm⁻¹, and ~1500 cm⁻¹, which correspond to aromatic and alkane groups (LOPES; FASCIO, 2004b). In general, high pyrolysis temperatures caused a reduction in the presence of aliphatic groups and increased the predominance of aromatic groups. Biochars obtained by pyrolysis below 400 °C showed aliphatic C structures; however, with the increase in temperature above 400 °C, polycondensate C-aromatic compounds predominated. The loss of elongations vibration of aliphatic C-H and C-O indicates that biomass undergoes a progressive process of dehydration and depolymerization (MANNA et al., 2020).

Sewage sludge and BSS showed a small reduction with increasing temperature of alcohol and phenol structures (LOPES; FASCIO, 2004b). Primary amides and amines (3500 - 3400 cm⁻¹) and secondary amide, which may be present in sewage sludge due to the denaturation of microorganism proteins (FONTS et al., 2009).

Characteristic carboxylic acid bands ($\text{C}=\text{O}$ in $\sim 1648 \text{ cm}^{-1}$ and $-\text{CH}$ in $\sim 2979 \text{ cm}^{-1}$) are found in sewage sludge and BSS300; however, at temperatures of 400 and 500 °C, the $\sim 1618 \text{ cm}^{-1}$ band is evident, which can be attributed to alkenes ($\text{C}=\text{C}$), confirming that the increase in temperature causes the loss of H and O and therefore preserves most recalcitrant structures (LOPES; FASCIO, 2004b). The presence of functional groups in Biochars, primarily carboxyls and phenols, can influence the charge formation in the soil, because they can be easily ionized. In addition, the Biochar is more stable, recalcitrant and, consequently, persistent in the environment; therefore, the Biochar contributes to the retention of water and ions in the soil.

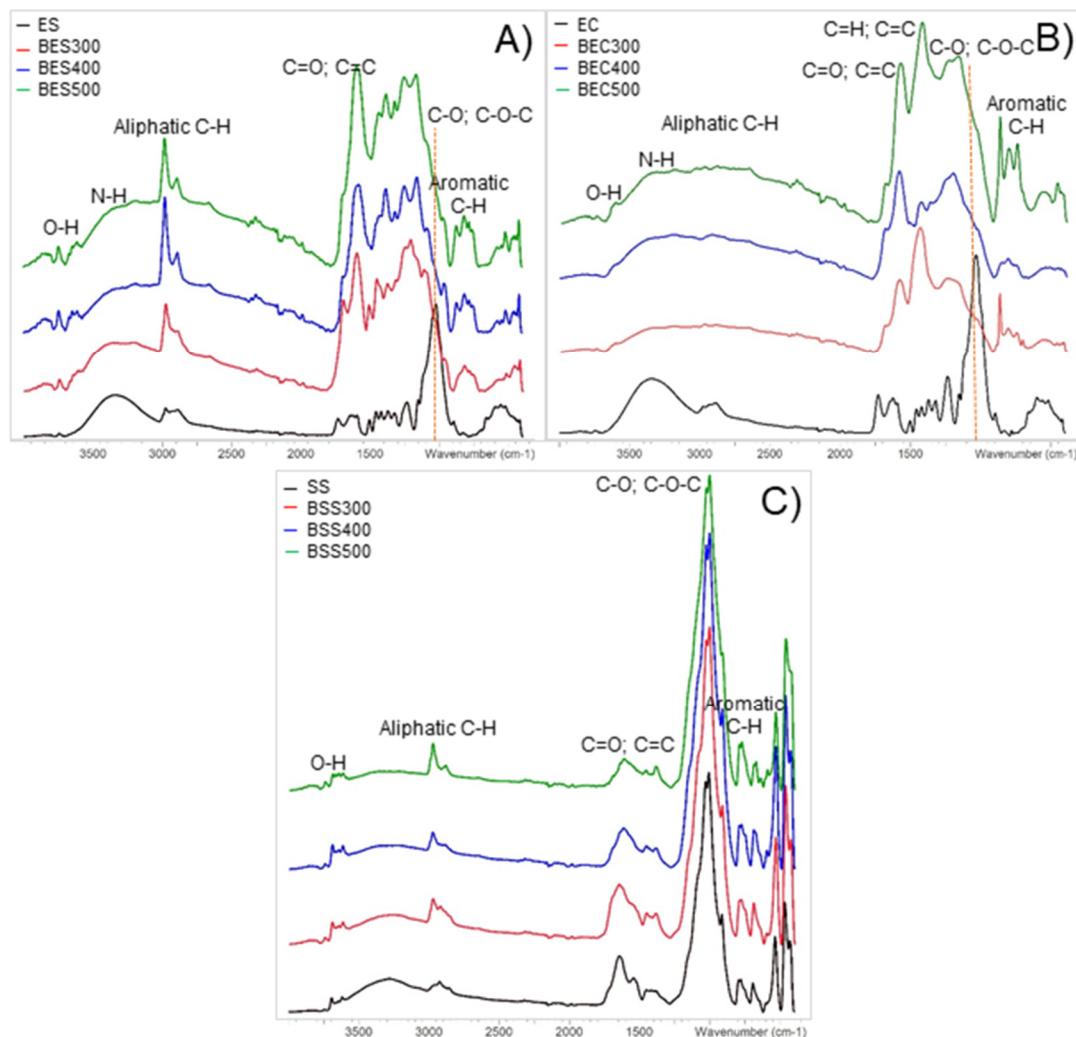


Figure 18. FTIR spectra of biomass and Biochars. A) Biomass and Biochars produced from eucalyptus shavings at temperatures of 300, 400 and 500 °C; B) Biomass and Biochars produced from eucalyptus chips at temperatures of 300, 400 and 500 °C; C) Biomass and Biochars produced from sewage sludge at temperatures of 300, 400 and 500 °C.

5.5.4 Structural characteristics by CP-MAS ^{13}C NMR

The CP-MAS ^{13}C NMR technique allowed for the study of the effects of pyrolysis final temperature on the chemical structure of the materials, comparing the fresh samples of ES, EC and SS, as well as their respective Biochars produced at 300, 400, and 500 °C (Figure 19).

The fresh samples derived from eucalyptus (ES and EC) present a spectral pattern and similar structure. In the spectra, the presence of peaks in the region between 50 and 105 ppm

can be indicative of cellulose. These signals overlap with lignin and hemicellulose aliphatic carbon signals (GARCÍA et al., 2016). The ~74 ppm signal present in these two biomasses shows the predominance of aliphatic carbons. On the other hand, the Biochar spectra obtained from these biomasses show a predominance of aromatic carbon, as demonstrated by the peaks in the range of ~127 and ~132 ppm and reduction of aliphatic groups (GARCÍA et al., 2019; HERATH et al., 2015). The high intensity in this aromatic region, between 160 and 110 ppm, is related to the formation of aromatic structures condensed by the carbonization process. This thermal increase induces dehydration and selective degradation of carbohydrates and protein structures, thereby adding newly formed aromatic constituents (GARCÍA et al. 2016).

Furthermore, Biochars at lower temperatures (BES300, BES400, BEC300, and BEC400) showed a peak in the region of ~150 ppm, which corresponds to O- substituted, aromatic structures which are less evident in biomass and reduced in increasing the temperature to 500 °C (BES500 and BEC500), again agreeing with the spectra obtained from rice and wheat Biochars (MANNA et al., 2020). In the aliphatic region, the peak at ~ 55 ppm attributed to C-methoxy is highlighted, associated with lignin structures. The peak at ~ 74 ppm, which refers to Co-alkyl associated with cellulose, is very evident in BES biomasses and BEC, which both exhibit a notable decrease in Biochars (HERATH et al., 2015).

The biosolid has different structural characteristics compared to vegetable biomass. In the biosolid, intense signals were recorded in the region belonging to aliphatic carbons (0-110 ppm); specifically, the signal at 30.02 ppm is indicative of the presence of $C_{Aliphatic-H,R}$. The peak at 55.66 ppm belongs to peptide structures ($C_{Aliphatic-N,O}$), while the peaks at 72.70 ppm and 106.9 ppm belong to carbohydrate structures as $C_{Aliphatic-O}$ and $C_{Aliphatic-di-O}$, respectively. The presence of functional groups on the Biochar surface is also important because not only serve to adsorb metallic cations and pollutants but also function as an active site for the chemical modification of the Biochar surface, such as oxidation, lamination, and sulfonation (R. Xiao et al. 2017). The structure of the biosolid also showed the presence of aromatic carbons, specifically, the signals present at 135.9 ppm and 150.2 ppm belong to $C_{Aromatic-H,R}$, and $C_{Aromatic-O,N}$, respectively. An intense peak was recorded at 174.17 ppm, corresponding to carboxylic acids ($C_{COOH-H,R}$) (AL-FAIYZ, 2017).

The Biochar obtained from the biosolid showed an increase in the presence of non functionalized aliphatic and aromatic structures, which are therefore more recalcitrant and hydrophobic. The Biochar obtained from this biomass at 300 °C still showed the presence of carboxylic structures and an intense decrease in peptide and carbohydrate structures. The Biochar obtained at temperatures of 400 °C and 500 °C also showed a predominance of nonfunctionalized aromatic and aliphatic structures where, at these temperatures, the main functionalized fragments are absent in the structural composition (MCBEATH et al., 2014a). The pyrolysis temperature, as seen in this study, strongly influences the functional groups of the Biochar surface. With the increase in pyrolysis temperature, H-bonds from lignocellulose in the biomass were removed, and free hydroxyls sufferer oxidation and are modified to carboxylic acids, corroborating the FTIR data found in this study (XIAO et al. 2017). These researchers also reported that the biomass carbonization resulted in a dehydroxylation/dehydrogenation and aromatization process along with the cleavage of the aromatic O-alkylate and O-C-O groups, as well as the formation of aromatic C-O groups.

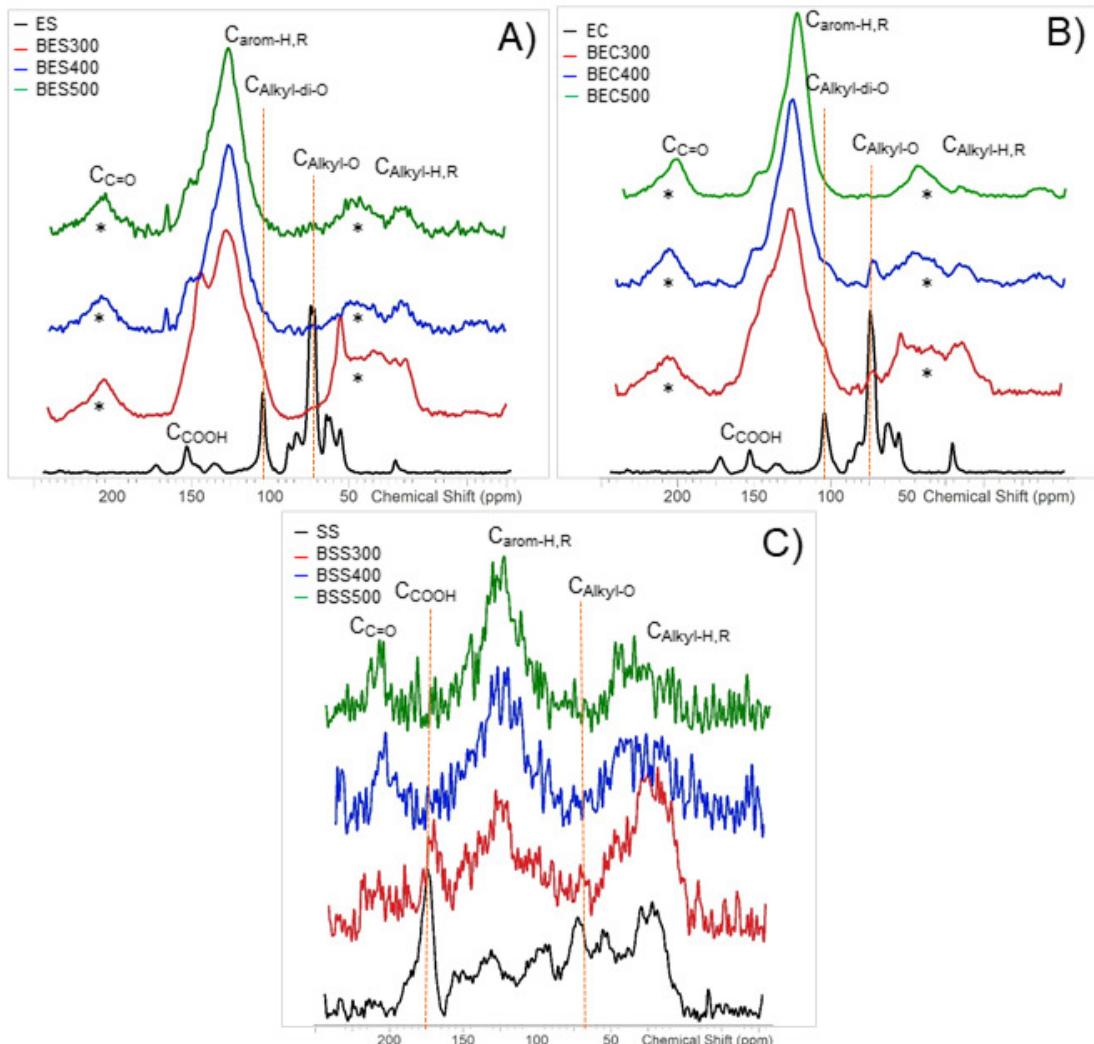


Figure 19. CP-MAS ^{13}C NMR spectra of biomass and Biochars produced by slow pyrolysis at different temperatures. A) Biomass and Biochars produced from eucalyptus shavings at temperatures of 300, 400 and 500 °C; B) Biomass and Biochars produced from eucalyptus chips at temperatures of 300, 400 and 500 °C; C) Biomass and Biochars produced from sewage sludge at temperatures of 300, 400 and 500 °C. The * means pinning side bands of aromatic region.

5.5.5 Chemometric analysis

a) Principal component analysis

The Figure 20 shows the PCA (96% of the total explained variance) found from the chemometric analysis by loading the pure spectra. The scores show that the negative values of PC-1 (87% of the explained variance) were grouped by the Biochar obtained from the biomass of wood residues (BEC and BES). The positive values of PC-1 and negative values of PC-2 (9% of the explained variance) were grouped by the biomass of wood residues BEC and BES. For positive values of PC-1 and PC-2, both the biomass of the biosolid and the Biochar obtained from this biomass at different temperatures were grouped (Figure 20A).

The results obtained in the PCA scores reaffirm the differences discussed in the spectral analyzes. By grouping the biosolid and its Biochar, it is reaffirmed that the pyrolysis of this biomass causes less intense transformations compared to those caused by pyrolysis to wood

residues. Thus, the loadings show that the Biochar obtained from BEC and BES (negative values of PC-1) are similar in terms and presence of unsaturated groups ($C=C$), presumably, fragments of aromatic rings. The loadings (PC-1 and PC-2) also prove that these biomasses of vegetable origin are grouped by the presence of polysaccharides (Figure 20B).

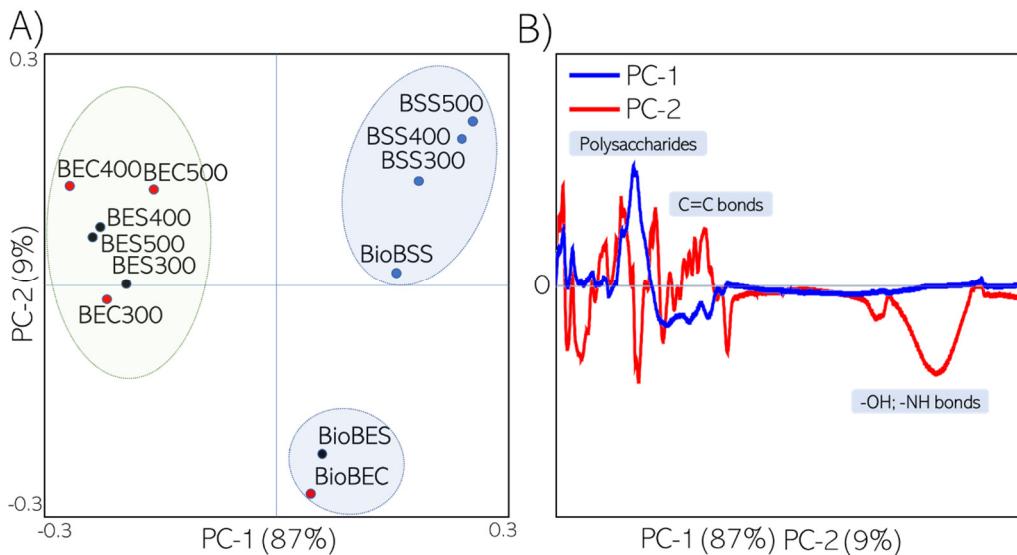


Figure 20. Principal component analysis obtaining from FTIR pure spectra loading. A) Scores and B) loadings in spectra line form.

In the PCA obtained from pure CP-MAS ^{13}C NMR spectra (94% of the total variance explained), the scores show an evident separation of two groups at PC-1 (82% of the explained variance). Starting biomasses were grouped with negative values of PC-1, while all Biochar obtained at different temperatures were grouped with positive values (Figure 21A). Loadings in the form of a spectral pattern for PC-1 show that Biochars grouped with positive values are similar in the presence of aromatic structures and biomasses with negative values, due to the presence of more functionalized and labile structures (Figure 21B) (GARCÍA et al., 2016).

The spectroscopic characterization indicated that the structures in the biomasses that decompose more quickly by the application of temperature are the functionalized aliphatics, which belong to fragments of proteins, peptides, fatty acids, and carbohydrates ($C_{Aliphatic}-H,R$; $C_{Aliphatic}-N,O$; $C_{Aliphatic}-O$, and $C_{Aliphatic-di-O}$). Due to the loss of these structures, as the temperature increases, the Biochars become structurally more aromatic ($C_{Aromatic}-H, R$).

These structural changes during pyrolysis generate different properties and directly influence the chemical dynamics of Biochar, its functions, and therefore its application in the soil. Therefore, it is expected that the Biochar obtained at higher temperatures will have less acidity and less capacity to retain metal elements but greater permanence and recalcitrance in the soil. The results obtained in this study are in line with the model established by (Keiluweit et al. 2010) for the evolution of the thermal decomposition of the Biochar, where it is stipulated that in the initial stage of decomposition of the Biochar, there is a greater difference in the chemical composition. However, in later stages, the materials begin to show greater similarity. This information is important mainly from an energy perspective, since the need for less energy input in the production of Biochar makes it more economically attractive.

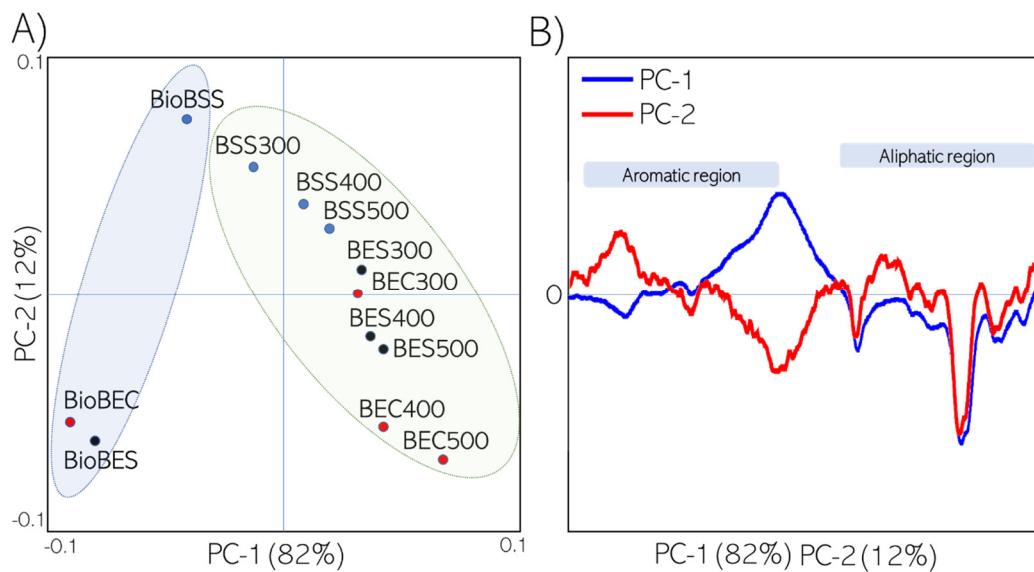


Figure 21. Principal component analysis obtaining from CP-MAS ^{13}C NMR pure spectra loading. A) Scores and B) loadings in spectra line form.

b) Hydrophobicity and hydrophilicity

Structural changes generate modification in the chemical properties of materials and thus in their functions. Hydrophobicity and hydrophilicity are two highly important properties in the soil environment, because express a material's ability to interact with water and expose themselves to interactions with elements dissolved in the soil and microorganisms. These properties were determined and quantified by chemometric analysis using the multivariate resolution curve (MCR) (Figure 22).

The MCR analysis obtained from the ^{13}C NMR CP/MAS spectra enabled us to separate and identify two major domains in the structures of the biomass and the Biochar obtained (Figure 22A). The hydrophilic domain, responsible for hydrophilicity in these structures, responds to the presence of functionalized aliphatic carbons ($\text{C}_{\text{Aliphatic}-\text{N},\text{O}}$; $\text{C}_{\text{Aliphatic}-\text{O}}$ and $\text{C}_{\text{Aliphatic}-\text{di-O}}$) and carboxylic structures ($\text{C}_{\text{COOH}-\text{H,R}}$). On the other hand, the hydrophobic domain that is responsible for hydrophobicity is due to the presence of aromatic structures, mainly aromatic rings with low chemical functionalization (GARCIÁ et al. 2016).

Using MCR, it is also possible to quantify the weight of these domains for each structure (Figura 22B). The figure confirms the intense decrease in hydrophilicity for the Biochar obtained as the temperature increases for the three biomasses. In Biochar obtained at temperatures of 300 °C from vegetable biomass (BES and BEC), hydrophilicity decreased in concentrations above 90% and above 95% for Biochar obtained at 400 °C and 500 °C. For Biochars obtained at 300 °C from sewage sludge biomass, the decrease in hydrophilicity was greater than 30%, while for Biochar produced at 400 °C and 500 °C, the reduction was greater than 40%. The most intense hydrophilicity reductions occur in plant biomass. On the other hand, Biochar with greater hydrophobicity is obtained from sewage sludge.

These results indicate that the Biochar obtained from sewage sludge may have greater recalcitrance and remain in the soil. Hydrophobic molecules are also of great importance in absorbing nutrients or contaminants. The recalcitrance of the Biochar is important for the soil because it reduces the rates of mineralization and degradation, causing the C to remain in the soil and create conditions for other processes to occur, such as the polymerization reactions of the soil organic matter, which reduces its reactivity (XIAO et al. 2017). Regarding soil

aggregation, molecules with a predominantly aromatic structure and with greater recalcitrance and hydrophobics are important to provide aggregate stability and reduce the disintegration effect (PICCOLO; MBAGWU, 1999; SARKER et al., 2018a).

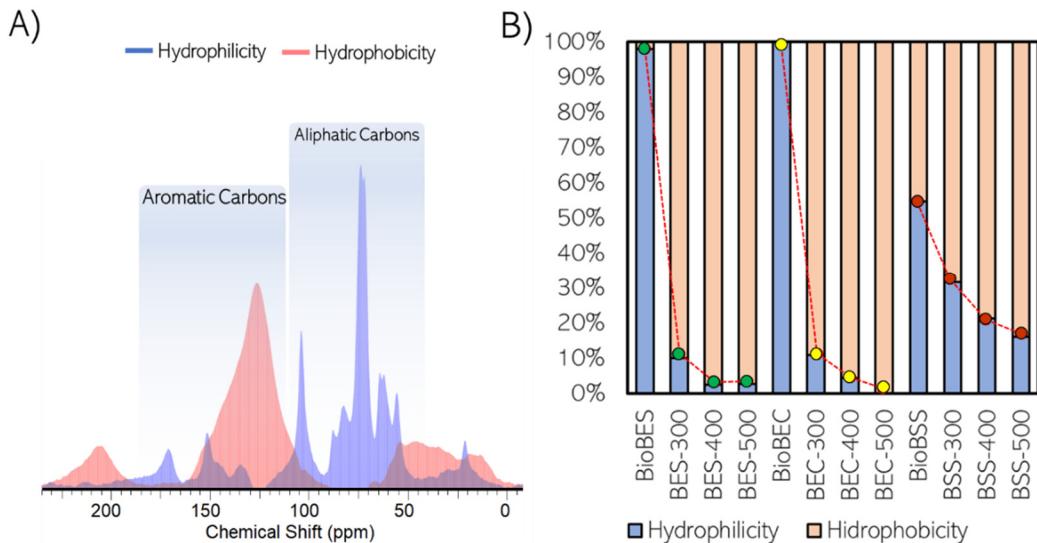


Figure 22. Hydrophobicity and hydrophilicity analysis of biomass and Biochars using the MCR technique.

5.5.6 Morphological characteristics

The images obtained by SEM showed that the Biochar obtained from BES and BEC (Figuras 23B, 23C, 23D, 23E, 23F, and 23G) has a slightly different morphology from that presented by the starting biomass (Figuras 23A and 23E). The main differences are found in the evolution and morphology of the pores. It is possible to observe that since the beginning of thermal decomposition, the material evolves to the structural formation of pores. As the temperature is increased to 400 °C and 500 °C, the pores increase in size and quantity (YANG et al. 2015; ZHAO; TA; WANG, 2017).

The formation of pores observed at 300 °C (Figura 23B1 and 23F1) may be related to the release of volatiles that are part of the biomass. Volatiles are released in a heterogeneous manner, which may explain why the pores do not increase homogeneously (KEILUWEIT et al., 2010). From an agronomic and environmental point of view, the presence of macropores is important in Biochar, especially when are applied as adsorbents. When applied to the soil, macropores enable the development of roots, assist in water retention, and function as habitats for soil fauna (ZHAO; TA; WANG, 2017).

The sewage sludge Biochars (BSS) (Figura 23J-23L) showed distinct characteristics, containing a structurally amorphous morphology, similar to that present in biomass (Figura 23I). It is possible to verify that in BSS300 (Figura 23J), there was an evolution towards greater smoothness of the surface and occurrence of loss of roughness. It was observed that as the temperature increases, this change is more evident. It is also noticeable that with the formation of larger aggregates, both in BSS300 (Figura 23J) and in BSS400 (Figura 23K) and BSS500 (Figura 23L), macropores are formed on the surface.

The results indicate that in morphological terms, the characteristics of the obtained Biochar depend on the properties present in the starting biomass. According to the results observed in this study, the starting biomasses with amorphous morphology produces Biochar with amorphous agglomerates. On the other hand, plant biomass with an initial presence of

porous spaces produces Biochar with this preserved structure, although more intensified due to the pyrolysis temperature. This behavior is highly dependent on the structural and chemical compositional characteristics of the biomass, which will be discussed below.



Figure 23. Evolution of the microstructure of Biochars. ES (A, A1); BES300 (B, B1); BES400 (C, C1); BES 500 (D, D1); EC (E, E1); BEC300 (F, F1); BEC400 (G, G1); BEC500 (H, H1); SS (I, I1); BSS300 (J, J1); BSS400 (K, K1); BSS500 (L, L1).

5.5.7 Potential agronomic applications

Through the characterization of Biochars it is possible to infer their potential agronomic applications and effects that can cause to the soil. Biochars at lower temperatures (BES300, BEC300 and BSS300) showed a surface with greater polarity, due to the greater presence of functional groups. This high polarity is important when interacting with the soil, as it influences its ability to retain nutrients and water. The application of Biochar from forest residues significantly reduced leaching of N and increased the availability of this nutrient to the plant (HAGEMANN et al., 2017a). In acidic and weathered soils it has a great influence on the mobility of P, due to the competition mechanisms for adsorption sites, precipitation with free cations in solution (mainly Al and Ca) and reduction of the zero charge point of Al and Fe oxides and minerals 1: 1 (GLASER; LEHR, 2019a; GUPPY et al., 2005).

The production of Biochar at high temperature reduced the functional groups of its surface and, consequently, its polarity. The presence of a more aromatic structure can be important in the adsorption of organic contaminants. High temperature sawdust Biochar was more efficient in the adsorption of propranolol when compared to that produced at lower temperature, due to its low polarity (COSTA et al., 2018). In general, organic pollutants considered hydrophobic, non-polar and non-ionizable, are not attracted by ionizable functional groups, but by hydrophobic centers of organic molecules and also hydrophobic mineral surfaces, determined by Van der Walls forces (DUNNIVANT; ANDERS, 2006). In addition, Biochars that have less functional groups on their surface have less interaction with water molecules, which releases more surface sites accessible to organic contaminants (XIAO et al. 2012).

The presence of micropores and mesopores in eucalyptus Biochar, mainly in BES500 and BEC500, are important in retaining available water and macropores act in hydraulic conductivity, mainly in sandy soils (BATISTA et al., 2018).

5.6 CONCLUSION

The produced Biochars presented distinct structural and chemical characteristics, which were directly influenced by the temperature and the origin of the biomass. As the temperature increased, there was a structural change, going from a more aliphatic and chemical functionalized structure to a more aromatic structure with higher intensity hydrophobic property. Although this change was noted in all biomasses studied, it was more evident in Biochar produced from eucalyptus. The structure of sewage sludge Biochars also had its structure altered by temperature, however in a smaller proportion, since the biomass itself already had a more recalcitrant structure, being, therefore, more hydrophobic.

5.7 FUTURE PERSPECTIVES

- Use Biochar production for sustainable waste disposal and reduce environmental impact;
- By controlling the temperature and choosing the biomass to produce Biochar with characteristics for specific purposes;
- Optimize the characteristics of environmentally friendly fertilizers through the addition of Biochar and reduce the need for mineral fertilizers;
- Through structural knowledge, the Biochar are materials that can make the nutrients available for plant uptake and to promote the carbon sequestration.
- Understand the structure-property-function relationship and advance the search for knowledge about Biochar and its interaction with the soil and plants.

6. CAPÍTULO IV

**ELABORAÇÃO DE ORGANOMINERAIS GRANULADOS
POTÁSSICOS: CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E
ESTRUTURAL, PARÂMETROS DE QUALIDADE E TESTES DE
LIBERAÇÃO DE K**

6.1 RESUMO

É bem conhecida na literatura que a utilização dos fertilizantes potássicos convencionais resulta numa grande perda de potássio por lixiviação, principalmente em solos arenosos, o que gera uma demanda elevada do aporte do nutriente no solo. Criar estratégias que liberem de forma lenta o K ao solo e que esteja prontamente disponível para a utilização das plantas torna-se necessário. Além disso, há também a necessidade de, além da melhora das questões nutricionais, aplicar tecnologias que proporcionem o aporte de matéria orgânica com baixa taxa de mineralização e acumule carbono a longo prazo. Por isso, o presente trabalho visa propor bases para o desenvolvimento de uma nova classe de organominerais, multipropósito, que vise a regeneração de solos frágeis, de textura arenosa como os presentes no estado do Rio de Janeiro, promovendo a liberação lenta de K ao solo, o acúmulo de carbono recalcitrante, o fornecimento de carbono hídrico bioativos e com estruturação baseada em microcarbonos. Para isso, foram confeccionados organominerais potássicos regeneradores de solo, denominados como ORSK, e foram caracterizados, física, quimicamente e estruturalmente. Foram determinados teores de macro e micronutrientes, COT, condutividade elétrica ao longo do tempo, dureza, dispersão das partículas em solução e caracterização espectroscópica por CP MAS ^{13}C RMN e FTIR. Os ORSK-L possuem maiores concentrações de macro e micronutrientes, em destaque ORSK-L500. Os ORSK apresentaram valores significativos de COT, em destaque o ORSK-M400, o que os torna fonte promissora de microcarbono ao solo. Em comparação com os critérios determinados pelo MAPA, os ORSK estão dentro dos padrões de garantia de fertilizante organomineral potássico. Os ORSK apresentaram semelhanças nas características estruturais e as quais foram influenciadas pelo Biochar e pelo AH utilizados em sua composição. ORSK-M500, ORSK-C500 e ORSK-L500 apresentaram estrutura mais aromática com predomínio de estruturas CAr-H,R e CAr-O , enquanto ORSK-M300, ORSK-C300 e ORSK-L300 estruturas mais alifáticas e com maior presença de grupos carboxílicos. Mostraram tamanho de partículas e dispersão diferentes, sendo ORSK-L500 o que possui maior diâmetro de partículas, maior dureza e menor quantidade de partículas em suspensão, entretanto mostrou dissolução inicial rápida, aumentando a condutividade elétrica da solução. As características presentes nos ORSK são importantes pois influenciam na taxa de liberação de nutriente, em especial K^+ , como visto no teste de condutividade elétrica em função do tempo, e na regeneração do solo através do aporte de carbono recalcitrante. Os ORSK estudados apresentam características promissoras *multi-target*, como regeneradores de solo e fonte de potássio, e atuar de forma inteligente resolvendo as limitações do solo e reduzindo a necessidade de grandes aplicações de nutrientes.

Palavras-chaves: Fertilizante potássico. Espectroscopia. Garantia de fertilizantes. Macro e micronutrientes. Regenerador de solo.

6.2 ABSTRACT

The use of conventional potassium fertilizers results in a large loss by leaching, especially in sandy soils, which generates a high demand for nutrient input in the soil. Creating strategies that slowly release K to the soil and that is readily available for plant use is necessary. In addition, there is also the need, in addition to improving nutritional issues, to apply technologies that provide the input of organic matter that lasts in the long term. Therefore, the present work aims to propose bases for the development of an organomineral that acts in the regeneration of sandy soils in the state of Rio de Janeiro and also promotes the slow release of K to the soil. ORSK) and were chemically and structurally characterized. Macro and micronutrient contents, TOC, electrical conductivity over time, hardness, particle dispersion in solution and spectroscopic characterization by CP MAS 13RMN and FTIR were determined. The ORSK-L have higher concentrations of macro and micronutrients, in particular ORSK-L500. The ORSK presented significant TOC values, in particular the ORSK-M400, which makes them a promising source of microcarbon to the soil. Compared to the criteria determined by MAPA, the ORSK are within the potassium organomineral fertilizer guarantee standards. The ORSK showed similarities in the structural characteristics and which were influenced by the Biochar and the HA used in their composition. ORSK-M500, ORSK-C500 and ORSK-L500 showed a more aromatic structure with a predominance of CAR-H,R and CAR-O structures, while ORSK-M300, ORSK-C300 and ORSK-L300 structures were more aliphatic and with a greater presence of groups carboxylic. They showed different particle size and dispersion, with ORSK-L500 having the largest particle diameter, the highest hardness and the lowest amount of particles in suspension, however it showed rapid initial dissolution, increasing the electrical conductivity of the solution. The characteristics present in the ORSK are important because they influence the nutrient release rate, especially K^+ , as seen in the electrical conductivity test as a function of time, and soil regeneration through the contribution of recalcitrant carbon. The studied ORSK present promising multi-target characteristics, such as soil regenerators and potassium source, and act intelligently, resolving soil limitations and reducing the need for large nutrient applications.

Keywords: Potassium fertilizer. Spectroscopy. Macro and micronutrients. Fertilizer guarantee. Soil regenerator.

6.3 INTRODUÇÃO

No território brasileiro predominam solos ácidos e intemperizados, em geral com altos teores de Al, baixos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e baixas saturação de bases e capacidade de troca catiônica (CTC). O predomínio de baixa CTC faz com que nutrientes essenciais, como o potássio (K), sejam mais facilmente lixiviados e, em muitos casos, não apresentam quantidades suficientes para o desenvolvimento vegetal.

O potássio (K) está presente no solo e é um dos três nutrientes mais importantes e essenciais para o desenvolvimento vegetal. No solo pode ser encontrado na solução do solo (K_s), trocável (K_t), não trocável (K_{nt}), K total (K_T) (PEREIRA, 2009). Devido à grande demanda de K pela planta, os solos brasileiros não conseguem suprir, o que faz do país um dos maiores consumidores de fertilizantes potássicos do mundo. Entretanto, as reservas de K do Brasil são pequenas e suprem apenas 9% da demanda interna, o que leva o país a importar 91% do K utilizado na agricultura nacional, sendo este elemento o que é importado em maiores quantidades (IBRAM, 2012).

Na forma como é usualmente produzido, em grânulos, são comuns problemas pela absorção de água, além daqueles relacionados à baixa resistência à abrasão. Estudos que visem melhorar as propriedades mecânicas do produto e reduzir a taxa de absorção de água dos grânulos de KCl se fazem necessários para que perdas e prejuízos financeiros associados a esses problemas sejam minimizados. Embora o uso de fertilizantes químicos constitua uma realidade brasileira e mundial, grande parte destes fertilizantes é perdida para o ambiente durante e após a aplicação, o que pode resultar em contaminação dos lençóis freáticos e rios (JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003; PÉREZ-GARCÍA et al., 2007; TAO et al., 2010). Esse problema é tão importante que várias ações preventivas vêm sendo feitas, como o controle da qualidade da matéria prima usada para a fabricação dos grânulos e a estocagem adequada para preservação.

Entende-se que é necessário otimizar a utilização desses fertilizantes para que a planta utilize de forma mais eficaz o que está sendo disponibilizado, evitando maiores perdas. Diante disso, uma alternativa promissora é a produção de fertilizantes organominerais, associando a fonte de nutriente a outros materiais que ajudem na estabilização do grânulo e redução no tempo de disponibilização de K ao solo. A aplicação do Biochar no solo pode acarretar benefícios a curto e a longo prazo, visto que possui alta resistência à degradação, por conter carbono orgânico recalcitrante em sua estrutura, o que preserva suas características quando aplicado no sistema solo (AL-WABEL et al., 2013). Por essa característica recalcitrante, entende-se que o Biochar proporcionaria ao fertilizante maior retenção de K, principalmente por sua estrutura porosa, liberando-o de forma mais lenta ao solo, além de proporcionar o aporte de carbono no solo. Além do Biochar, os ácidos húmicos (AH) também apresentam características estruturais capazes de reter o K por mais tempo no grânulo, proporcionando maior eficácia do fertilizante.

Atualmente são escassos na literatura trabalhos que utilizem Biochar e AH na formulação de fertilizantes potássicos, o que torna este projeto promissor e inédito. Deste modo, a partir dos conhecimentos adquiridos nos capítulos anteriores, este capítulo teve como objetivo propor bases para o desenvolvimento de um organomineral que atue na regeneração de solos arenosos do estado do Rio de Janeiro e também promova a liberação lenta de K ao solo, para isso, foram confeccionados organominerais potássicos regeneradores de solo (ORSK) utilizando os Biochars obtidos a partir das três diferentes biomassas (maravilha de eucalipto, cavaco de eucalipto e lodo de esgoto), nas três temperaturas (300, 400 e 500 °C) como fonte de carbono recalcitrante, ácido húmico de vermicomposto de esterco bovino (AH) como fonte de carbono e estímulo para desenvolvimento vegetal, e sulfato de potássio, como fonte de potássio. Foi feita a caracterização estrutural, química e testes de qualidade dos grânulos.

6.4 MATERIAL E MÉTODOS

6.4.1 Obtenção e purificação do ácido húmico

O AH foi obtido segundo a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) e de acordo com o protocolo metodológico descrito por Swift (1996). Resumidamente, para a obtenção da fração húmica a partir das amostras de vermicomposto, uma dissolução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ é adicionada a uma massa de vermicomposto em proporções de 10:1 (v:m) sob atmosfera de N₂ e em agitação por 24 h. Seguidamente o material foi centrifugado a 10.000 g durante 30 minutos e recolhido o sobrenadante que contém as substâncias húmicas (SH) (AF+AH).

Para a separação por precipitação do AH, a um volume de SH obtidas na etapa anterior, foi ajustado o pH até 2,0 mediante gotejamento de uma dissolução de HCl (6,0 mol L⁻¹) e mantido em repouso durante 16 horas, após este período, o material foi centrifugado a 5.000 g por 10 min e o sobrenadante sifonado e descartado, este processo foi repetido três vezes. Para remover os sólidos solúveis em suspensão, o AH foi redissolvido em uma dissolução de KOH (0,1 mol L⁻¹) e adicionado KCl até atingir-se uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ de K⁺ e seguidamente centrifugado a 4.000 g durante 15 min. Posteriormente, a purificação foi realizada mediante adição ao AH de uma dissolução de HF (0,3 mol L⁻¹) + HCl (0,1 mol L⁻¹) e agitação por 24 horas a 5.000 g, este processo foi repetido até um conteúdo de cinzas menor a 1% (SCHNITZER, 1982). Posteriormente, o AH foi dialisados em água deionizada usando membrana SPECTRA/POR® 7 dialysis tubing, 1 kD, até a condutividade elétrica da água deionizada não apresentar valores superiores a 1 µS. Após este processo, foram eliminados cátions do AH mediante interação em coluna carregada com uma resina fortemente ácida (Amberlite IR120 hydrogen form, Fluka analytical Cod.06428) e congelados em freezer a -80 °C (SANYO MDF U71V) e posteriormente liofilizados (LioTop L1200).

6.4.2 Caracterização do ácido húmico

a) Composição elementar

A composição elementar foi realizada utilizando um analisador elementar Perkin Elmer 2400 CHN. As análises foram realizadas utilizando-se 1,1 ± 0,1 mg de amostras pesadas em micro balança acoplada ao aparelho. O padrão de referência utilizado foi a acetanilide (C: 71,09%; H: 6,71%; N: 10,36%). O grau de oxidação interna (Wi) foi calculado a partir da composição elementar segundo a seguinte equação: $W = \{(2 \times \%QO) - \%QH\} / \%QC\}$, em que: QO, QH e QC são as quantidades dos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente (ORLOV; AMMOSOVA; GLEBOVA, 1975).

b) Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos registrando na região do número de onda de 400,00 a 4000,00 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹, coletando 32 varreduras em cada medição. Para tanto, um espectrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi acoplado a um dispositivo de reflexão totalmente atenuado (ATR) de diamante e platina, constituído por um disco diamantado que funciona como elemento interno de reflexão. Os materiais foram colocados no cristal ATR para registrar o espectro. Como espectro branco, o registro do espectro do ar foi usado antes de cada análise. A coleta e gravação de espectros foram realizadas usando o software OPUS-Bruker.

c) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C CP-MAS)

A espectroscopia ^{13}C -RMN CP-MAS foi realizada nas mesmas condições experimentais já estabelecidas previamente no laboratório em que, os parâmetros respondem à uniformidade espectral já considerada como ótima. Assim, os espectros foram obtidos em um aparelho Bruker AVANCE II RMN a 500 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras do AH foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO_2) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de mais de 2050 data points para igual número de *scans* a um tempo de adquisição de aproximadamente 34 ms e com *recycle delay* de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de ^1H *ramp* foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um *zero filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

As regiões foram designadas da seguinte forma: alquil-C (CAlkyl-H,R) 0–45 ppm; metoxil e N-alquil C (CAlkyl-O,N) 45–60 ppm; O-alquil C (CAlkyl-O) 60–90 ppm; di-O-alquil C (anomérico) (CAquil-di-O) 90–110 ppm; aromático C (CAromático-H,R) 110–145 ppm; O,N-aromático C (CAromático-O,N) 145–160 ppm; carboxil C (CCOO-H,R) 160–190 ppm; e carbonil C (CC=O) 190–220 ppm. A razão entre os índices de hidrofobicidade e hidrofilicidade (HB/HI) foi calculada da seguinte forma: $\text{HB/HI} = [(0 - 45 \text{ ppm}) + (45 - 60 \text{ ppm}) + (110 - 145 \text{ ppm}) + (145 - 160 \text{ ppm})] / [(60 - 90 \text{ ppm}) + (90 - 110 \text{ ppm}) + (160 - 190 \text{ ppm}) + (190 - 220 \text{ ppm})]$ (MAZZEI et al., 2022).

6.4.3 Produção de organominerais potássicos regeneradores de solo (ORSK)

Os ORSK foram compostos por Sulfato de Potássio (K_2O) (65%), Biochar (25%), AH (5%) e areia (5%). Os materiais foram moídos até apresentarem aspecto de talco. Foram inseridos 2% de polivinilpirolidona (PVP) com o intuito de obter maior dureza dos grânulos. Para a confecção dos grânulos, a mistura foi inserida em um granulador de disco com um diâmetro 75 cm de rotação a 50 rpm a um ângulo de 38,2 ° com a adição de spray de água destilada.

Os grânulos foram secos em estufa a 60 °C até peso constante, tamanho entre 2 e 4 mm, estabelecido pelo manual do Ministério da Agricultura do Brasil (MAPA, 2020) (Figura 24).

Foram obtidos o total de 9 ORSK diferentes, sendo eles nomeados de acordo com o Biochar utilizado em sua composição: Biochar de maravalha de eucalipto a 300 °C, 400 °C e 500 °C (ORSK-M300, ORSK-M400 e ORSK-M500), Biochar de cavaco de eucalipto a 300 °C, 400 °C e 500 °C (ORSK-C300, ORSK-C400 e ORSK-C500) e Biochar de lodo de esgoto a 300 °C, 400 °C e 500 °C (ORSK-L300, ORSK-L400 e ORSK-L500).



Figura 24. Obtenção dos ORSK após a granulação.

6.4.4 Caracterização dos ORSK

a) Análise nutricional

A caracterização dos fertilizantes foi realizada através dos métodos descritos no manual do Ministério da Agricultura do Brasil (MAPA, 2020). Para análises elementares, primeiramente foi realizada a abertura das amostras através de digestão ácida, adaptada do método da EPA 3050. Foi pesado 1 g de amostra e inserida em tubos de digestão. Foram adicionados 5 ml de ácido nítrico (HNO_3 P.A) em cada tubo e colocados no bloco digestor, em capela com exaustão, durante 15 min a 95 °C. Posteriormente adicionados mais 10 ml de ácido nítrico e permaneceu por mais 2 h no bloco digestor. As amostras foram retiradas do bloco digestor e foram adicionados 8 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após a efervescência, as amostras foram avolumadas para 50 ml com água destilada e depois filtradas. A quantificação foi realizada em espectroscópio de absorção atômica (VARIAN 55B), conteúdo de K determinado através de fotômetro de chama (DIGIMED DM-62) e a concentração de P por colorimetria de metavanadato (MALAVOLTA, 1997).

O nitrogênio (N), hidrogênio (H), carbono (C) e oxigênio (O) foram determinados através de combustão a seco em um analisador elementar CHN.

b) Caracterização dos ORSK por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos registrando na região do número de onda de 400,00 a 4000,00 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} , coletando 32 varreduras em cada medição. Para tanto, um espectrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi acoplado a um dispositivo de reflexão totalmente atenuado (ATR) de diamante e platina, constituído por um disco diamantado que funciona como elemento interno de reflexão. Os materiais foram colocados no cristal ATR para registrar o espectro. Como espectro branco, o registro do espectro do ar foi usado antes de cada análise. A coleta e gravação de espectros foram realizadas usando o software OPUS-Bruker.

c) Caracterização dos ORSK por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C CP-MAS)

A espectroscopia ^{13}C -RMN CP-MAS foi realizada nas mesmas condições experimentais já estabelecidas previamente no laboratório em que, os parâmetros respondem à uniformidade espectral já considerada como ótima. Assim, os espectros foram obtidos em um

aparelho Bruker AVANCE II RMN a 500 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras do AH foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO_2) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de mais de 2050 data points para igual número de *scans* a um tempo de adquisição de aproximadamente 34 ms e com *recycle delay* de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de ^1H *ramp* foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um *zero filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

d) Análise de dispersão de partículas através de espalhamento de luz dinâmico (DLS), teste Tyndall e microscopia óptica

Para as medidas de tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico em nm) foi utilizado um Zetasizer NanoSeries, Modelo: Nano-ZS da Malvern Instruments (Malvern, Worcestershire, UK) todas as medições foram realizadas a 25 °C. Uma massa de 0,1 g de cada amostra foi pesada e colocada em contato com 10 mL de H_2O ultrapura (Milli-Q) durante 48 horas. Passado este tempo, cada suspenção foi homogeneizada mediante agitação manual e posteriormente filtradas em sua totalidade por filtro de membrana de 0,45 μm (450 nm). Depois de filtradas, 1 mL de cada suspenção foi utilizado para realizar as medidas de diâmetro hidrodinâmico e contagem do número de partículas (Mean count Rate). Cada valor de hidrodinâmico reportado corresponde a média de 5 medições.

O teste Tyndall foi realizado com o auxílio de um laser, do qual o feixe de luz passa pela solução e reflete nas partículas presentes.

As imagens de microscopias foram realizadas utilizando uma lâmina de vidro escavada. Esta lâmina permite colocar uma gota da solução ou suspenção, e visualizar tanto as partículas em suspensão na superfície da gota (SG), como as partículas, mas pesadas que ficam no fundo da mesma (FG). Para o registro destas imagens, 0,1 g de cada amostra foram adicionados em 10 mL de H_2O ultrapura (Milli-Q) e se aguardou até a total dispersão de cada amostra (~ 1 hora). Posteriormente, foram transferidos 0,2 mL desta suspenção (homogeneizada manualmente) para a lâmina de vidro escavada e foram registradas as microscopias.

e) Dureza

O teste de dureza foi realizado com um durômetro (298 DGP ethiktechnology). O grânulo foi inserido na abertura do durômetro e, posteriormente, o botão foi girado até que houvesse a ruptura do grânulo. Neste momento o aparelho trava na pressão que foi aplicada no momento que o grânulo se rompe e exibe o valor aplicado no visor. O teste foi realizado com todos os organominerais em 5 repetições.

f) Análise da condutividade elétrica em função do tempo

Para as medições de condutividade em função do tempo (liberação controlada), foi utilizado um pHmetro/condutivímetro da Metrohm, Modelo: 914 (Metrohm AG, Switzerland). Este equipamento permite acompanhar, simultaneamente, as medidas de pH e condutividade em função do tempo armazenando os registros numa memória interna. Os registros de valores de condutividade e pH podem ser obtidos posteriormente, “plugando” o equipamento num computador através de um cabo USB. Num Becker de 30 mL foram colocados 20 mL de água ultrapura (Milli-Q), posteriormente introduzidos o eletrodo de vidro para medir o pH e a célula

para medição de condutividade. Durante a estabilização dos valores de pH e condutividade da H₂O são ajustados os parâmetros do equipamento para realizar as medidas no tempo, sendo ajustado o intervalo entre medições para 5 minutos e o tempo total de medição para 48 horas. Uma vez estabilizados os valores iniciais de pH e condutividade (valores da água ultrapura), são adicionados 0,2 g de amostra e é iniciado o registro das medições no tempo. O Becker foi selado com *parafilm* para evitar influência do CO₂ atmosférico nos valores de condutividade. Em todas as medições a suspenção da amostra em água ficou sem agitação durante todo o tempo de medição. Em todos os casos foi evitado o contato direto entre a célula de condutividade e eletrodo de pH com o sólido (amostra) no fundo do Becker.

g) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para obtenção das imagens e quantificação elementar pontual utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Zeiss, modelo EVO, em 15kV, acoplado ao aparelho de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram fixadas em *stubs*, com fita carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de *sputtering* para tornar a superfície das amostras condutora. Foi feita aproximação de 1000x em todos os organominerais.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1 Caracterização do AH de vermicomposto

a) Composição elementar e relações atômicas

Os valores obtidos em cada elemento condizem ao padrão apresentado pela IHSS para AH de vermicomposto (Tabela 4). A composição do AH é predominantemente formada por C e O, os quais representam 26,3 % e 44,7 %, respectivamente. Os teores de N e H apresentaram valores mais baixos, sendo 3,5 % de N e 5,5 % de H. A relação H/C apresentou valor superior a um, o que indica baixo grau de condensação aromática e pouca substituição nos anéis aromáticos (GARCÍA, 2013). A relação O/C indica a presença de estruturas alifáticas oxigenadas. Quando essa relação é alta, pode indicar que há a presença de estruturas O-alquila na composição estrutural do AH (CHAI et al., 2007; LU; HANNA; JOHNSON, 2000). A relação C/N foi de 15,43 %, o que pode ser considerado um valor elevado e pode indicar a presença de fragmentos vegetais na estrutura do material e, também, justificar a presença de estruturas em fases iniciais do processo de humificação (CAMPITELLI; CEPPI, 2008; GARCÍA, 2013).

Tabela 4. Composição elementar do AH extraído de vermicomposto.

	Composição elementar						
	C	H	N	O	H/C	O/C	C/N
	%m:m						
AH	46,3	5,5	3,5	44,7	1,41	0,72	15,43

b) Caracterização mediante espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do AH do vermicomposto de esterco bovino apresentou padrão espectral encontrado na literatura (Figura 25). Primeiramente, a banda larga presente na região de 3282.46 cm⁻¹ corresponde ao estiramento O-H (carboxílico, fenólico e álcool), relacionados com reações inter e intramoleculares de ligação de hidrogênio, as quais juntamente com a presença de bandas na região de 1300-1100 cm⁻¹ (C-O) indicam a presença de grupos de fenóis e álcoois (GARCÍA et al., 2012c; LOPES; FASCIO, 2004c). As bandas 2975.82 cm⁻¹ e 2894.82 cm⁻¹ são associadas a estiramendos simétrico e assimétrico de C-H alifático, enquanto a banda de 1647.02 cm⁻¹ pode ser atribuída a alongamentos C=O de quinonas e amidas (GARCÍA et al., 2012a). Mas também, a banda característica de alongamento C=C e C=N de estruturas aromáticas e amidas e deformação CN está presente em 1598.8 cm⁻¹, que também pode indicar a presença de benzeno monossubstituído, devido à banda em 734.79 cm⁻¹ (GARCÍA et al., 2012; LOPES; FASCIO, 2004). Isso também podem indicar que durante o processo da vermicompostagem houve uma mudança estrutural, com aumento da aromaticidade, que manteve o nitrogênio nessas estruturas (GARCÍA et al., 2012; SOUZA, 2022). As bandas em 1216.94 cm⁻¹ e 1124.37 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento de C-O, deformação de O-H de ácidos carboxílicos e alongamento de C-O de fenóis e ésteres. Por fim, a banda observada em 1027.94 cm⁻¹ pode ser atribuída ao alongamento de C-O de grupos éster e restos de polissacarídeos (GARCÍA et al., 2012; SPACCINI; PICCOLO, 2009).

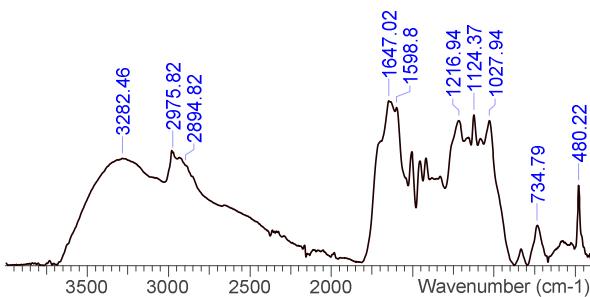


Figura 25. Espectro de FTIR de AH extraído de vermicomposto.

c) Caracterização mediante ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN CP/MAS)

O espectro do AH de vermicomposto obtido através da técnica de ^{13}C RMN CP/MAS encontra-se na Figura 26A. Nota-se o padrão espectral correspondente do ácido húmico de vermicomposto anteriormente detalhado em outros estudos (BAÍA et al., 2020; DE AQUINO et al., 2019; GARCÍA et al., 2014b, 2019b).

Os picos presentes na região de 0-45 ppm referem-se ao grupo $\text{C}_{\text{alquil}}^{\text{H,R}}$, associado à presença de cadeias alifáticas de compostos lipídicos, como ácidos graxos, ceras vegetais e biopoliesteres (BAÍA et al., 2020). O pico mais elevado e nítido em 55.51 ppm é atribuído ao grupo $\text{C}_{\text{Alq-O,N}}$ que pode representar tanto o substituinte metoxila nos anéis aromáticos quanto as ligações C-N nas porções de aminoácidos.

O pico em 71.33 ppm refere-se ao grupo $\text{C}_{\text{Alq-O}}$ e o pico em 104.95 ppm ao grupo $\text{C}_{\text{Alq-di-O}}$, os quais são convencionalmente atribuídos a unidades monoméricas de cadeias de polissarídeos, como celulose e hemicelulose de tecido vegetal (BAÍA et al., 2020; DE AQUINO et al., 2019). Os picos presentes na região de 110-140 ppm corresponde ao grupo $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$, referente a unidade fenil não substituídas e C substituídas de diferentes componentes aromáticos, enquanto, os picos característicos de região fenólica (140-133 ppm) indicam a presença de carbono 3, 4 e 5 contendo O no anel aromático e carbonos 3 e 5 acoplados ao substituinte metoxilo.

Finalmente, o pico em 172.95 ppm inclui os grupos carbonila e carboxila de diferentes componentes, tais como ácidos alifáticos ou porções de aminoácidos (BAÍA et al., 2020; SPACCINI; PICCOLO, 2008).

As distribuições de carbono nos diferentes intervalos de deslocamento químico (ppm) (Figura 25B) mostram que a região alquila (0-45 ppm) representa cerca de 23,5% da composição molecular dos ácidos húmicos. Os sinais atribuídos aos componentes $\text{C}_{\text{Alq-O,N}}$ (45-60 ppm) 14,3 %, $\text{C}_{\text{Alq-O}}$ (60-90 ppm) 13,2 %, $\text{C}_{\text{Alq-di-O}}$ (90-110 ppm) 7,1 %, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ (110-140 ppm) 17,3 %, $\text{C}_{\text{Ar-ON}}$ (140-155 ppm) 8,1 %, $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ (155-185 ppm) 12,2 %.

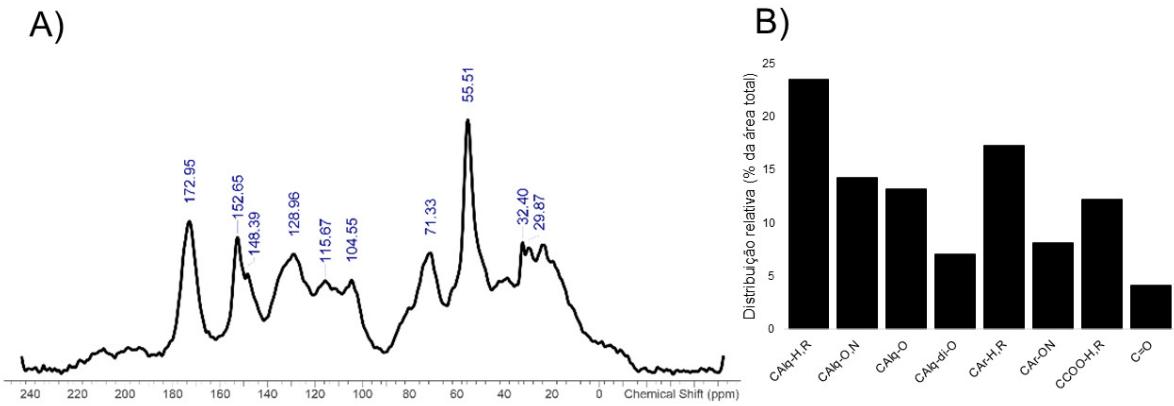


Figura 26. Espectro de ^{13}C RMN CPMAS de AH extraído de vermicomposto e distribuição relativa dos grupos de carbono.

6.5.2 Caracterização dos organominerais potássicos regeneradores de solo

a) Teores de macro e micronutrientes

A Figura 27 mostra os teores de macronutrientes dos ORSK. Os ORSK que contém Biochar de lodo de esgoto em sua composição apresentaram teores elevados de N em comparação com os demais. ORSK-L300 contém $11,01 \text{ g kg}^{-1}$ de N, seguido por ORSK-L400 com $9,76 \text{ g kg}^{-1}$ e ORSK-L500 com $9,32 \text{ g kg}^{-1}$. Os demais produtos apresentaram teores de N variando na faixa de 5 e 6 g kg^{-1} . Entretanto, os teores de P foram maiores nos ORSK produzidos com Biochar de eucalipto, tanto em cavaco quanto em maravilha, em destaque na temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ORSK-M400 e ORSK-C400), que chegaram a $37,59 \text{ g kg}^{-1}$ e $29,62 \text{ g kg}^{-1}$ respectivamente, em seguida, ORSK-M300 e ORSK-C300 com $11,48 \text{ g kg}^{-1}$ e $22,81 \text{ g kg}^{-1}$. Os teores de Ca foram maiores em ORSK-C400 e ORSK-L500 ($7,50 \text{ g kg}^{-1}$ e $7,12 \text{ g kg}^{-1}$), entretanto, ORSK-L300 e ORSK-L400 também possuem concentrações elevadas de Ca em relação aos demais produtos. Os valores de Mg também foram maiores em ORSK com lodo de esgoto, em destaque na maior temperatura do Biochar (ORSK-L500) com $5,77 \text{ g kg}^{-1}$.

Finalmente, os valores de K não tiveram variação significativa (entre 326 e 392 g kg^{-1}), visto que o mesmo conteúdo foi adicionado na produção de todos os ORSK, desta forma, a pequena variação é devida ao material orgânico que foi utilizado (Biochar e AH). Ressalta-se que o mínimo exigido na legislação de garantia como fertilizante é de 1% de K_2O , o que mostra que, mesmo não sendo o único foco do material, ele estaria de acordo com as normas estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para um fertilizante potássico (BRASIL, 2020).

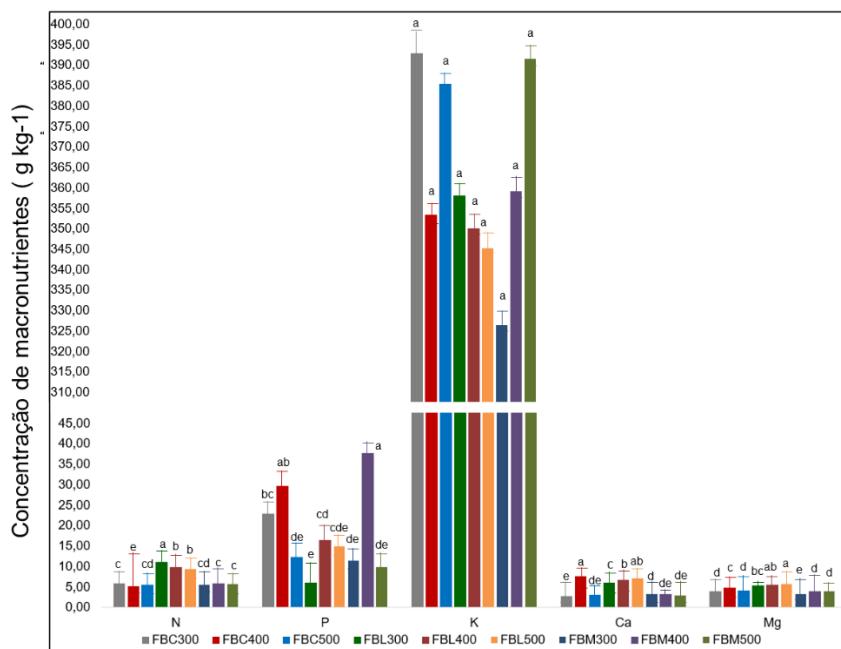


Figura 27. Teores de macronutrientes nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

Os ORSK produzidos a partir de lodo de esgoto apresentaram teores de micronutrientes mais elevados em comparação aos demais produtos, sendo os valores mais altos em produtos com Biochar na temperatura mais alta (Figura 28). As concentrações de Zn foram $0,50\text{ g kg}^{-1}$, $0,36\text{ g kg}^{-1}$ e $0,31\text{ g kg}^{-1}$ em ORSK-L500, ORSK-L400 e ORSK-L300 respectivamente, além disso, os produtos que contém Biochar de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400 e ORSK-M500) possuem concentrações abaixo de $0,4\text{ g kg}^{-1}$. Teores de Fe e Cu também foram elevados nos produtos de lodo. Os teores de Fe $10,59\text{ g kg}^{-1}$, $9,45\text{ g kg}^{-1}$ e $8,11\text{ g kg}^{-1}$ em ORSK-L500, ORSK-L400 e ORSK-L300, respectivamente. Os teores de Cu foram de $0,18\text{ g kg}^{-1}$, $0,18\text{ g kg}^{-1}$ e $0,15\text{ g kg}^{-1}$ em ORSK-L500, ORSK-L400 e ORSK-L300, respectivamente.

Portanto, os teores de nutrientes nos ORSK são diretamente influenciados pelos teores presentes nos materiais utilizados em sua composição, principalmente nos Biochars.

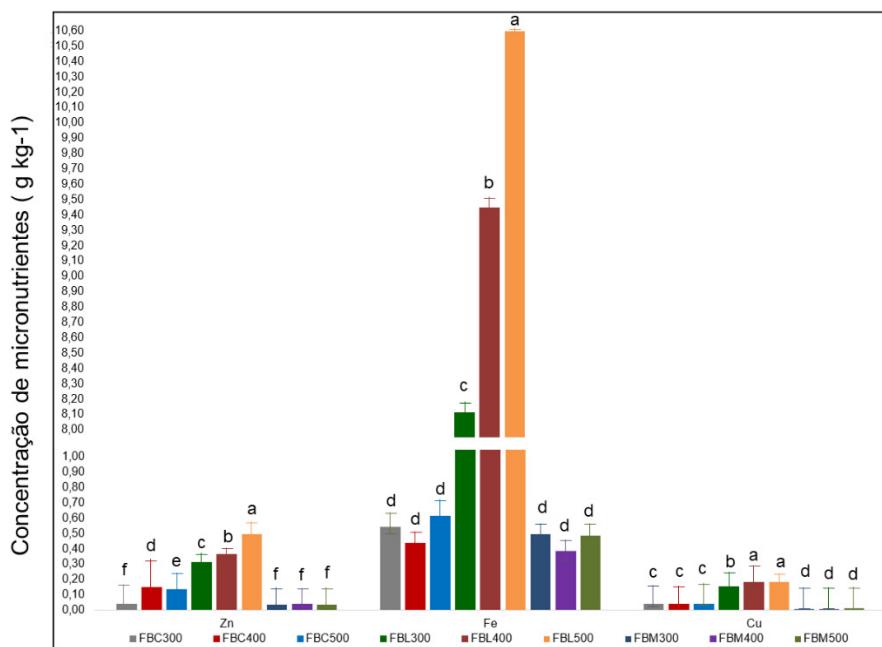


Figura 28. Teores de micronutrientes nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

b) Carbono orgânico total (COT)

Os teores de carbono orgânico total estão na Figura 29. Os maiores teores de carbono orgânico total foram evidenciados nos ORSK com maravalha de eucalipto. Destaca-se o ORSK-C400 que possui 505 g kg⁻¹ de COT em sua composição. Através desta análise percebe-se que a biomassa de origem do Biochar contribui de forma significativa na concentração de COT, visto que ORSK produzidos com Biochar de lodo apresentam menores concentrações.

Ainda, nota-se que a temperatura de pirólise do Biochar também tem influência significativa, visto que nas temperaturas mais elevadas o teor de COT é menor. Portanto, o teor de COT presente nos ORSK pode ser um fator importante quando adicionados ao solo, pois, diferentemente de outras formas de biomassas adicionadas ao solo, o carbono no Biochar tem um tempo de residência alto, podendo chegar em centenas e milhares de anos (SCHMIDT et al., 2011; WANG; XIONG; KUZYAKOV, 2016). Ainda mais, adicionar Biochar sequencialmente ao solo, tanto puro quanto na composição de fertilizantes, pode ajudar a construir um estoque de carbono orgânico do solo devido sua persistência e contribuir significativamente para o sequestro de carbono a longo prazo (LEHMANN, 2007).

A adição de outras formas de matéria orgânica não pirolisada (cama de frango, composto, esterco etc) também proporciona o aumento do carbono orgânico do solo, entretanto, esse aumento ocorre até que um equilíbrio seja alcançado (taxa de adição = taxa de decomposição) (JOSEPH et al., 2021). Portanto, a médio e longo prazo, a presença de Biochar em adubos e fertilizantes pode funcionar como fonte regeneradora de solo, proporcionando maior acúmulo de carbono orgânico, o qual não é facilmente degradado.

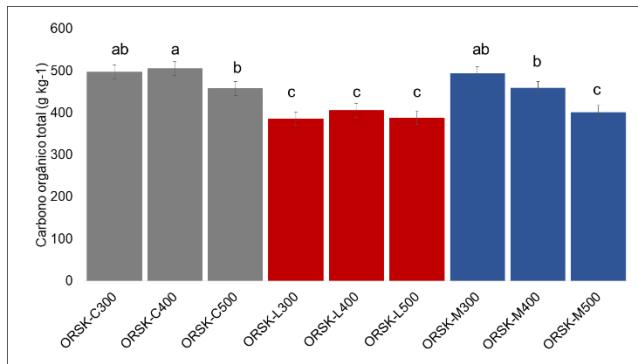


Figura 29. Teores de carbono orgânico total nos organominerais. Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500), de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

c) Efeito Tyndall, espalhamento de luz dinâmico (DLS), microscopia óptica e dureza

Os resultados do efeito Tyndall estão na Figura 30. Através desta análise foi possível visualmente verificar como ocorre a dispersão das partículas em água de cada um dos organominerais. Ao adicionar o organomineral em água forma-se um sistema coloidal com as fases sólida e líquida, diferentemente das amostras que contém apenas água (fase líquida). Após 30 minutos é possível notar a dispersão das partículas na água e que essa dispersão não é homogênea para todos os organominerais.

A partir do feixe do laser nota-se que as partículas dos organominerais produzidos com Biochar de eucalipto (ORSK-M e ORSK-C) se dispersam mais rápido, quando comparado ao organomineral de lodo de esgoto (ORSK-L). Ainda, as partículas de ORSK-M500 tiveram maior dispersão que os de temperaturas mais baixas. Essa dispersão é influenciada pelo tamanho das partículas, uma vez que nos colóides as partículas são maiores que as da solução e tem propriedades de espalharem a luz.

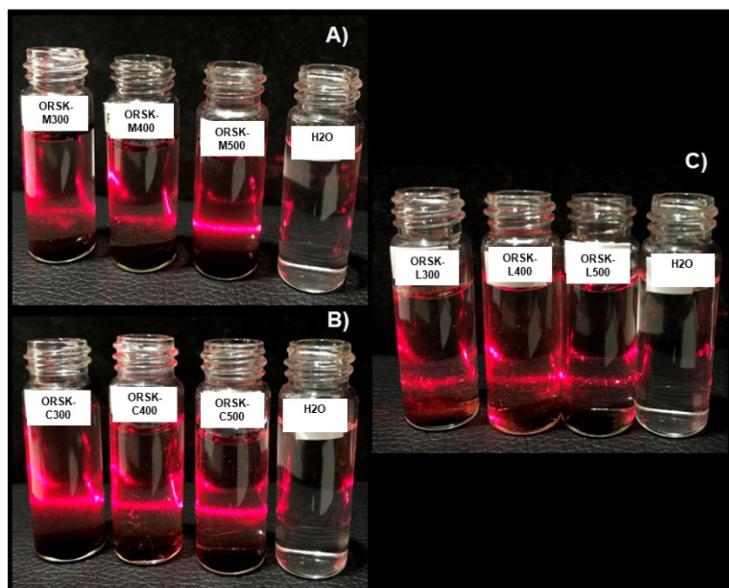


Figura 30. Teste Tyndall dos ORSK.

Com base no exposto, foi feita a análise de espalhamento de luz dinâmica (DLS) (letra d) do subitem 6.4.4, pg. 77) da qual os resultados de diâmetro hidrodinâmico (DH), a faixa de distribuição de tamanho das partículas através do índice de polidispersão (PDI) e contagem do número de partículas encontram-se na Tabela 5. É possível observar que o DH se encontra na faixa entre 129 e 168 nm, com PDI entre 0,221 e 0,450 para ORSK-L, na faixa entre 135 a 160 nm, com PDI entre 0,267 e 0,334 para ORSK-C e faixa entre 126 e 137 nm, com PDI entre 0,147 e 0,272 para ORSK-M. Os valores de PDI variam de 0 a 1, onde 0 indica que a distribuição das partículas é completamente homogênea e 1 altamente heterogênea (JOUDEH; LINKE, 2022).

De forma geral, quando as amostras com nanopartículas possuem $PDI \geq 0,4$ apresentam distribuição heterogênea do tamanho das partículas, a qual é caracterizada por aglomerados na dispersão. Em contrapartida, amostras com $PDI \leq 0,2$ são consideradas monodispersas e, portanto, mais estáveis (KRAUSE et al., 2010). Uma característica dos ORSK percebida durante os testes é que, quando adicionados à água, não há uma dissolução homogênea, pelo contrário, eles se partem em aglomerados menores e assim sucessivamente.

Ao observar em destaque o ORSK-L500, que tem o maior diâmetro hidrodinâmico e maior PDI, em contraste ele tem o menor número de contagem de partículas (109 kcps), mostrando que a maioria de suas partículas ao entrarem em contato com a água se desprenderam em aglomerados menores, ficando um valor menor em suspensão.

Tabela 5. Análise das partículas dos organominerais. Diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) e contagem do número de partículas.

Amostra	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	PDI	Contagem de partículas (Kcps)
ORSK-L300	158 ± 3	0,221	120 ± 5
ORSK-L400	129 ± 5	0,300	270 ± 7
ORSK-L500	168 ± 9	0,450	109 ± 5
ORSK-C300	143 ± 4	0,267	409 ± 5
ORSK-C400	135 ± 1	0,271	284 ± 4
ORSK-C500	160 ± 3	0,334	489 ± 16
ORSK-M300	126 ± 2	0,272	155 ± 3
ORSK-M400	137 ± 3	0,147	350 ± 13
ORSK-M500	135 ± 3	0,230	267 ± 12

Organominerais compostos por Biochar produzido a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

A característica mencionada anteriormente também é evidenciada na imagem de microscopia ótica (Figura 31), que mostra nas imagens de ORSK-L500 aglomerados no fundo da gota e poucas partículas em suspensão, como também foi evidente no teste Tyndall (Figura 30) no qual o feixe de luz dessa amostra é mais fraco quando comparados aos demais. Dentre os organominerais produzidos com Biochar de lodo de esgoto a dispersão das partículas foi mais homogênea em ORSK-L300.

As imagens de ORSK-C400, ORSK-C500, ORSK-M400 e ORSK-M500 também mostram o mesmo comportamento dos grânulos ao se desfazerem, formando aglomerados no fundo da gota. O fato de ORSK-L500 demorar mais a se desfazer pode estar ligado à dureza do grânulo.

De acordo com o teste de dureza (Figura 31D), ORSK-L500 apresentou maior resistência a ruptura (1,46 kgf) em relação aos demais grânulos. Também houve uma redução da resistência à ruptura nos organominerais que possuem Biochar de cavaco e maravilha de

eucalipto nas maiores temperaturas, principalmente ORSK-C500 que apresentou a menor resistência (0,66 kgf).

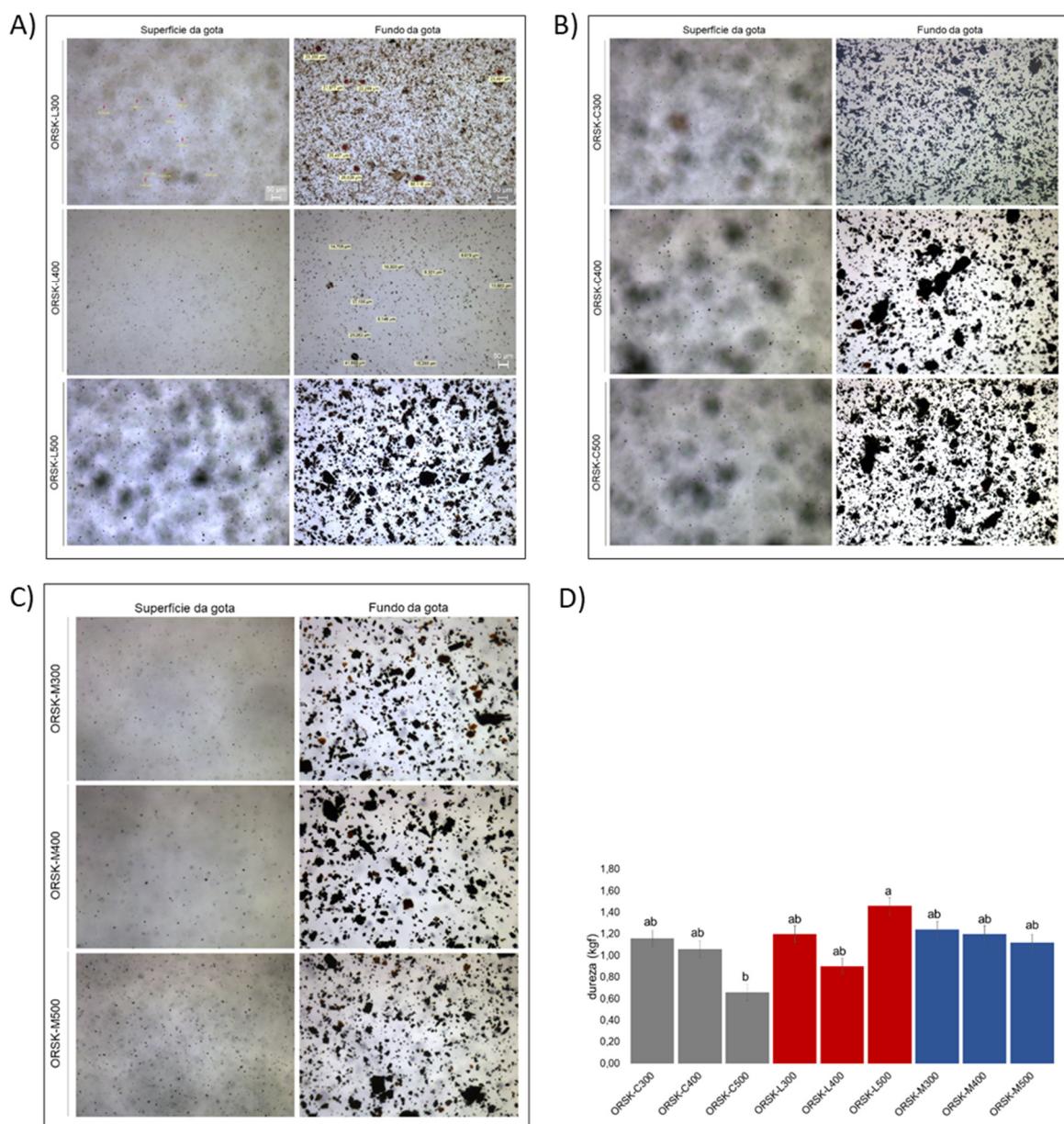


Figura 31. Microscopia óptica e teste de dureza dos organominerais. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500), de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

d) Condutividade elétrica em função do tempo

A Figura 32 contém os gráficos da condutividade elétrica em função do tempo. No decorrer de 2280 minutos (48 horas) houve um aumento expressivo da CE nos primeiros 500 minutos para ORSK-M300 ($10,5 \text{ mS cm}^{-1}$) e ORSK-C300 ($9,6 \text{ mS cm}^{-1}$) (Figura 31A), ORSK-M400 ($10,3 \text{ mS cm}^{-1}$) e ORSK-C400 ($10,4 \text{ mS cm}^{-1}$) (Figura 31B). Após 500 minutos a velocidade da liberação de sais é reduzida, tendendo a um equilíbrio. Em relação aos organominerais de Biochar de lodo de esgoto a 300 e 400 °C (ORSK-L300 e ORSK-L400), a

taxa de liberação de sais é menor que os demais, resultando numa liberação mais uniforme ao longo do tempo.

A condutividade elétrica é um fator importante para fertilizantes, pois quando elevada, pode provocar estresse salino à planta e prejudicar seu desenvolvimento. Os resultados do teste refletem o que acontece no solo, pois quando o organomineral é aplicado ao solo os seus poros são preenchidos com água, gerando a dissolução de compostos orgânicos e minerais solúveis tanto na superfície externa quanto na interna. Então ocorre o aumento de carbono orgânico dissolvido, cátions e ânions na solução do solo e, consequentemente, o aumento da condutividade elétrica (JOSEPH et al., 2015). Essa dissolução inicial é rápida e pode ocorrer por troca iônica, via dissolução de sais, desprendimento de partículas micrométricas e dissoluções que ocorrem em imperfeições cristalinas (WANG et al., 2020).

Portanto, aumentos na CE são o resultado do acúmulo de compostos químicos responsáveis que determinam o aumento da salinidade (ou seja, Na, K, Ca e Mg) (AL-WABEL et al., 2019; CHINTALA et al., 2014). Em estudo semelhante, (FACHINI; FIGUEIREDO; VALE, 2022) constataram que fertilizantes a base de Biochar de lodo de esgoto e KCl granulados proporcionaram uma liberação mais lenta de K quando comparados ao fertilizante mineral. Pogorzelski et al. (2020) descreveram que a produção de fertilizantes com Biochar proporcionou uma melhora na recalcitrância e porosidade, reduzindo a degradação estrutural e proporcionando maior estabilidade ao longo do tempo. Ainda mais, a presença de ácido húmico no organomineral também pode contribuir para o retardamento da liberação de K, visto que podem atuar como agentes quelantes e complexantes e formar moléculas complexas com K^+ (FACHINI; FIGUEIREDO; VALE, 2022).

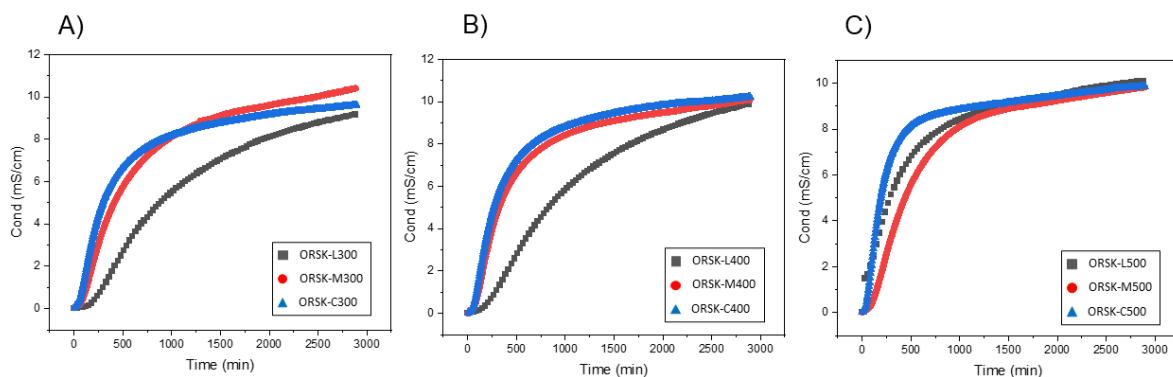


Figura 32. Teste de condutividade elétrica em função do tempo. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500), de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

e) Análise comparativa com os padrões da garantia do MAPA

A Instrução Normativa nº 61, publicada em 8 de julho de 2020, estabelece normas sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura.

Apesar de na legislação ainda não conter um padrão específico para classificação da utilização de Biochar na composição de organominerais, há especificado para as biomassas utilizadas para a produção de Biochars. Através da Tabela 6 é possível comparar os padrões estabelecidos pelo MAPA para fertilizantes organominerais sólidos, para aplicação no solo.

Em relação à classificação a normativa específica que os fertilizantes organominerais serão classificados de acordo com a matérias primas utilizadas em sua produção. Os ORSK-M e ORSK-C se enquadram na classificação de classe A, referente a resíduos vegetais e o ORSK-

L se encaixam na classe B, de matéria prima originada de lodos gerados em estações de tratamento de esgoto.

Referente à garantia granulométrica, a norma especifica que o tamanho deve estar dentro da faixa de 2 mm a 4,8 mm, sendo aceitável no máximo 40 % de grânulos menores que 2 mm e 5 % menores que 1 mm. Os grânulos de todos os organominerais aqui estudados então 100 % dentro do especificado na garantia, visto que após a granulação, foram utilizados apenas os grânulos que passaram na peneira de 4 mm e ficaram retidos na de 2 mm. Os demais tamanhos foram novamente moídos e granulados.

Tratando-se de organominerais potássicos, existe um teor mínimo exigido também pela norma, sendo este de 1 % de K₂O. Todos os organominerais aqui estudados possuem teores bem mais elevados que o exigido, sendo os maiores teores de 47,3 %, 47,2 e 46,4 % em ORSK-C300, ORSK-M500 e ORSK-C500 respectivamente. Entretanto, o teor não variou muito entre todos eles, uma vez que para a produção a mesma quantidade de K₂O foi adicionada. A pequena variação é reflexo do teor presente naturalmente no Biochar.

Para COT a exigência é de no mínimo 8%, e, novamente, todos os ORSK apresentaram teores bem acima do exigido, principalmente ORSK-C400 com 50 % e ORSK-C300 com 49 %. Apesar de não haver um valor determinado para o índice salino e a condutividade elétrica, a norma exige que seja declarado, em termos de comercialização, na embalagem do produto.

Portanto, as propriedades aqui avaliadas encontram-se dentro dos padrões exigidos pela norma, o que garante o enquadramento dos ORSK como um fertilizante organomineral potássico, apesar de essa não ser a única finalidade deles aqui estudadas.

Tabela 6. Comparação entre as características dos ORSK e as garantias do MAPA.

	Classe	Granulometria (mm)	K₂O (%)	COT (%)	CE (MS cm⁻¹)	IS (%)
ORSK-M300	A	Entre 2 e 4	39	49	4,19	70
ORSK-M400	A	Entre 2 e 4	43	45	4,20	70
ORSK-M400	A	Entre 2 e 4	47	40	4,19	70
ORSK-C300	A	Entre 2 e 4	47	49	4,22	71
ORSK-C400	A	Entre 2 e 4	42	50	4,26	72
ORSK-C500	A	Entre 2 e 4	46	45	4,19	70
ORSK-L300	B	Entre 2 e 4	43	38	4,09	69
ORSK-L400	B	Entre 2 e 4	42	40	4,11	69
ORSK-L500	B	Entre 2 e 4	41	38	4,09	69
Garantia (MAPA)		Entre 2 e 4,8	1	8	nd	nd

f) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos ORSK

Os espectros de FT-IR dos organominerais mostraram um padrão semelhante entre eles (Figura 33). Em todos eles houve a presença de uma banda forte na região de 3278 - 3313 cm⁻¹ indicando a presença de estiramento O-H (carboxílico, fenólico e álcool), relacionados com reações inter e intramoleculares de ligação de hidrogênio, as quais juntamente com a presença de bandas fortes na região de 1300-1100 cm⁻¹ (C-O) indicam a presença de grupos de fenóis e álcoois (GARCÍA et al., 2012; LOPES; FASCIO, 2004).

A presença de grupos O-H foi menor em ORSK-C500, ORSK-M500 e ORSK-L500, que pode ser atribuída a característica do Biochar produzido em temperatura mais alta, onde há grande perda de água (TORCHIA et al., 2021). As bandas próximas a 2979 cm⁻¹ referem-se a estiramendos simétricos e assimétricos de C-H alifática e as bandas entre 1650 e 1620 cm⁻¹

podem ser atribuídas a alongamentos C=O de quinonas, amidas e grupos carboxílicos, em virtude de que há uma banda forte de estiramento O-H (GARCÍA et al., 2012).

A banda forte na região de 615 cm⁻¹ pode ser atribuída a correspondem a deformações CCC fora do plano do anel monosubstituído (BIANCHINI, 2007). As bandas correspondentes a grupos carboxílicos foram menores em ORSK-M500, ORSK-C500 e ORSK-L500, mostrando que nos Biochars utilizados que foram produzidos a 500 °C houve maior perda desses grupos com o aumento da temperatura como visto no item 3.5.3.

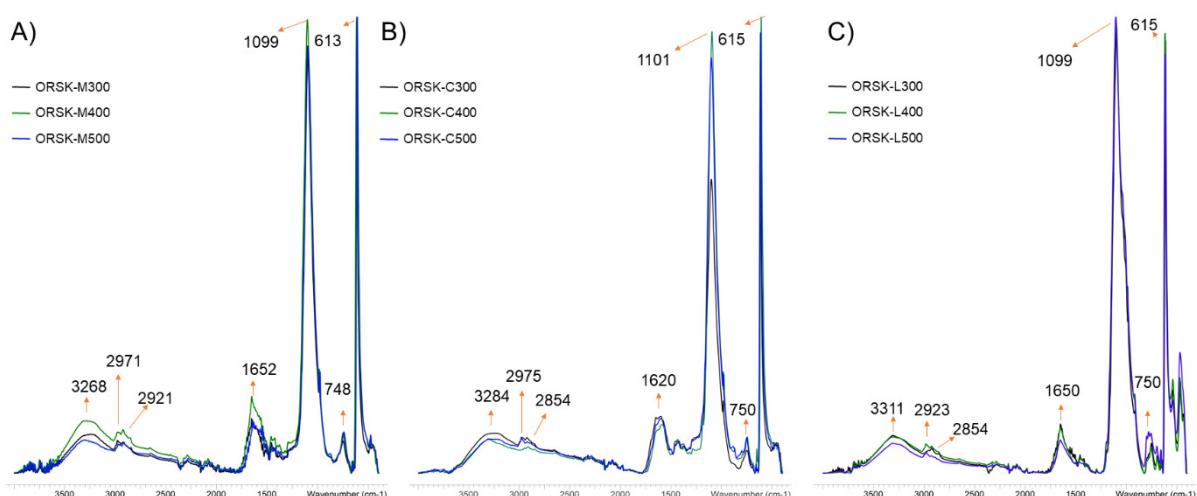


Figura 33. Espectros de FT-IR dos organominerais potássicos regeneradores de solo. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

g) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos ORSK

Os espectros de RMN revelaram uma distribuição de carbono semelhante, com predominância da região aromática na alta temperatura e região alifática na baixa temperatura (Figura 34). Os sinais de 0-45 ppm correspondem ao grupo $C_{\text{Alq}}^{H,R}$, que pode ser associado a cadeias alifáticas e são tipicamente encontrados em compostos lineares alifáticos, por exemplo, biopolíesteres, ácidos graxos, ceras (BAÍA et al., 2020; BENTO et al., 2020; JINDO et al., 2014; MCBETH et al., 2014b). Essa característica pode ter origem da adição do AH de vermicomposto na composição do organomineral, pois está presente em todos eles.

O pico mais elevado e nítido em 51.9 ppm é atribuído ao grupo $C_{\text{Alq-O,N}}$ que pode representar tanto o substituinte metoxila nos anéis aromáticos quanto as ligações C-N nas porções de aminoácidos.

A incorporação de carbono aromático é evidenciada pelos sinais 123.8 e 124.4 ppm, o que indica abundância relativa da região C aromática substituída por H e C (BONANOMI et al., 2018). Em ORSK-M300 e ORSK-C300 nota-se um “ombro” ao lado do pico aromático, correspondente a região de 141.3 ppm, o qual é menor em ORSK-M400 e ORSK-C400. Isso indica a inclusão de lignina e unidade fenólica e o sinal 51.3 ppm pode indicar estruturas derivadas de lignina ou porções peptídicas (JINDO et al., 2014; MCBETH et al., 2014b; SUN et al., 2017).

Essa característica também é notada nos Biochars precursores, o que mostra a influência da biomassa ainda trazendo estruturas de lignina para o Biochar e a influência da temperatura, reduzindo a presença dessas estruturas conforme é aumentada. Os sinais de 172.9 e 174 ppm

indicam a presença de grupo carboxílico, sendo estes menores em ORSK-M500, ORSK-C500 e ORSK-L500, o que sugere uma descarboxilação intensa, levando à remoção dos grupos funcionais carboxílicos (FREGOLENTE et al., 2021), o que também corrobora com as características desses grupos funcionais encontradas nos espectros de FTIR (item 6.5.2, letra d)).

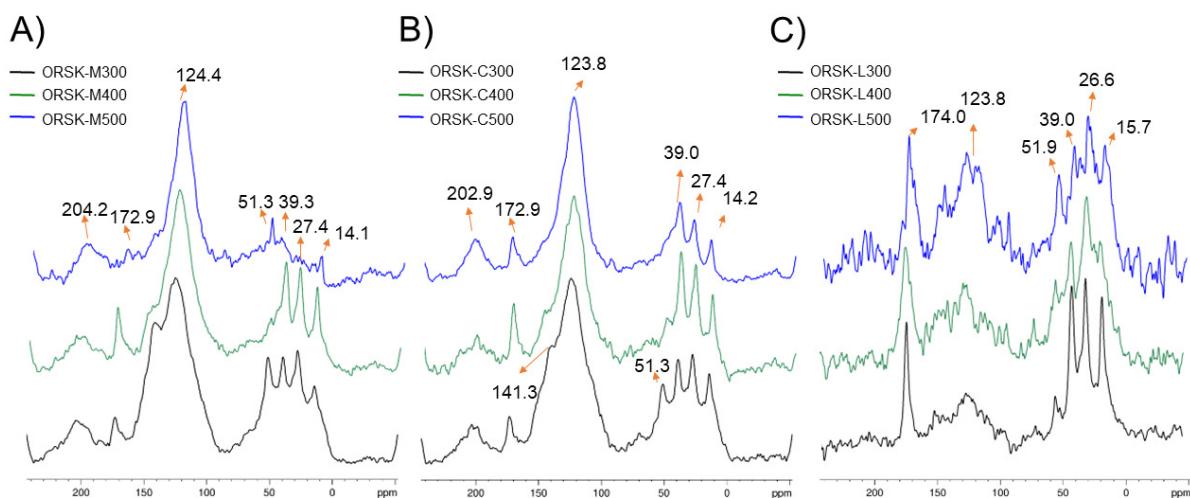


Figura 34. Espectros de RMN dos organominerais. Organomineral produzido com Biochar a 300 °C, 400 °C e 500 °C, de maravalha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400, ORSK-M500), de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400, ORSK-C500, de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400, ORSK-L500).

h) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens de MEV estão apresentadas na Figura 35 e mostram que os ORSK carregam as características de seus percursos, neste caso, principalmente o Biochar. Os organominerais produzidos a partir de Biochar de maravalha de eucalipto (Figuras 35A, 35A1 e 35A2) parecem possuir partículas menores comparados aos produzidos a partir de cavaco de eucalipto (Figuras 35B, 35B1 e 35B2). Isso reflete o tamanho da maravalha, que é menor e mais fácil de ser quebrada em comparação ao cavaco. Além disso, é possível identificar a presença de uma superfície porosa e cristalina, com macro e microporos em ambos, na qual o K também sem encontrar (pontos brancos), mostrando a possibilidade de uma proteção física promovida pela porosidade dos organominerais. O aumento da temperatura de pirólise dos Biochars proporciona uma morfologia mais heterogênea com o aumento da porosidade.

Os organominerais produzidos a partir de lodo (Figuras 35C, 35C1 e 35C2) mostram uma morfologia mais alisada e amorfa. É possível verificar a presença de poros, entretanto em menor intensidade que os demais. Novamente enfatizando que o Biochar utilizado para a composição do organomineral influenciou de forma direta em sua morfologia.

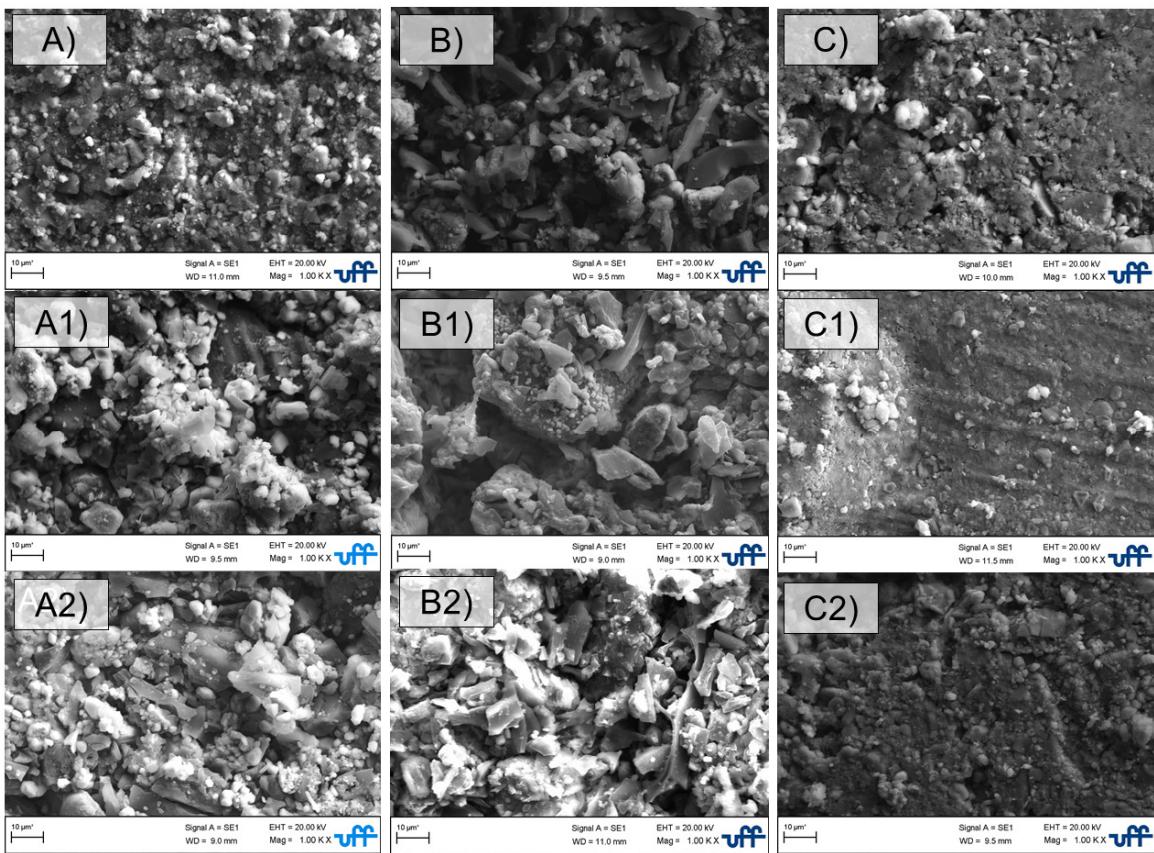


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura dos ORSK. Organomineral composto por maravalha de eucalipto: A) ORSK-M300; A1) ORSK-M400; A2) ORSK-M500; Organomineral composto por cavaco de eucalipto: B) ORSK-C300; B1) ORSK-C400; B2) ORSK-C500; Organomineral composto por lodo de esgoto: C) ORSK-L300; C1) ORSK-L400; C2) ORSK-L500.

As imagens da Figura 36 obtidas através da técnica de MEV acoplada ao EDS mostram que os ORSK apresentam uma distribuição homogênea do potássio, o que significa que durante o preparo do grânulo todos os componentes, inclusive o sulfato de potássio, foram bem homogeneizados. Esse é um aspecto importante pois irá influenciar em como o nutriente será disponibilizado no decorrer do tempo no solo. Uma distribuição homogênea permite que ao ser inserido no solo, ao mesmo tempo que há K nos componentes mais lábeis e de liberação rápida, também há concentração de K nos componentes mais recalcitrantes e nos poros, garantindo um retardamento na liberação.

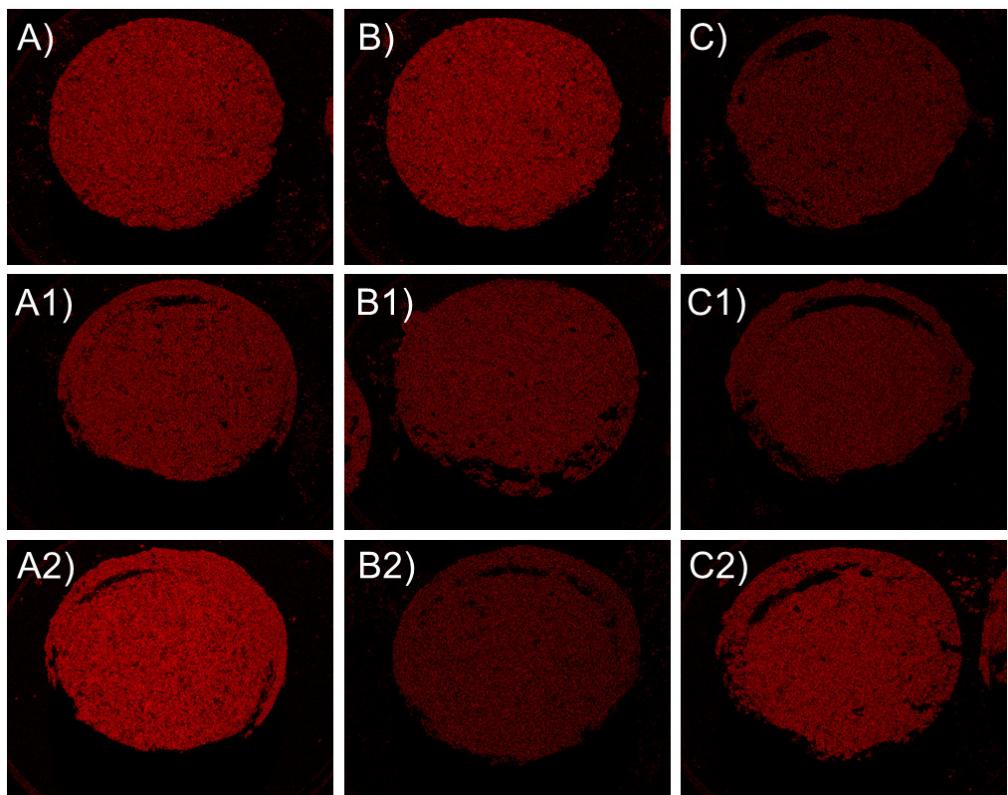


Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva dos ORSK. A) ORSK-M300; A1) ORSK-M400; A2) ORSK-M500; B) ORSK-C300; B1) ORSK-C400; B2) ORSK-C500; C) ORSK-L300; C1) ORSK-L400; C2) ORSK-L500.

6.6 CONCLUSÕES

Os ORSK-L possuem maiores concentrações de macro e micronutrientes, em destaque ORSK-L500. Os ORSK apresentaram valores significativos de COT, em destaque o ORSK-M400, o que os torna fonte promissora de microcarbono ao solo. Em comparação com os critérios determinados pelo MAPA, os ORSK estão dentro dos padrões de garantia de fertilizante organomineral potássico.

Os ORSK apresentaram semelhanças nas características estruturais, as quais foram influenciadas pelo Biochar e pelo AH utilizados em sua composição. ORSK-M500, ORSK-C500 e ORSK-L500 apresentaram estrutura mais aromática com predomínio de estruturas CAr-H,R e CAr-O , enquanto ORSK-M300, ORSK-C300 e ORSK-L300 estruturas mais alifáticas e com maior presença de grupos carboxílicos. Mostraram tamanho de partículas e dispersão diferentes, sendo ORSK-L500 o que possui maior diâmetro de partículas, maior dureza e menor quantidade de partículas em suspensão, entretanto mostrou dissolução inicial rápida, aumentando a condutividade elétrica da solução. Os ORSK-M e ORSK-C possuem morfologia mais porosa e definida, entretanto, ORSK-L mais alisada e amorfa. A distribuição de K foi homogênea em todos os ORSK.

As características presentes nos ORSK são importantes pois influenciam na taxa de liberação de nutriente, em especial K^+ , como visto no teste de condutividade elétrica em função do tempo, e na regeneração do solo através do aporte de carbono recalcitrante. Os ORSK estudados apresentam características promissoras *multi-target*, como regeneradores de solo e fonte de potássio, e atuar de forma inteligente resolvendo as limitações do solo e reduzindo a necessidade de grandes aplicações de nutrientes.

7. CAPÍTULO V

EFEITOS DOS ORGANOMINERAIS POTÁSSICOS EM PLANTAS CRESCIDAS EM SOLO ARENOSO

7.1 RESUMO

Solos com baixo teor de matéria orgânica e de textura arenosa são considerados pobres, ou seja, não possuem as características necessárias para o desenvolvimento vegetal. Solos como estes estão presentes no estado do Rio de Janeiro, em muitas áreas de agricultura urbana e familiar. Diante disso, torna-se necessária uma abordagem tecnológica que vise promover a melhorias das condições desses solos a longo prazo, além de melhorar a disponibilidade de nutrientes. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo aplicar os ORSK produzidos e caracterizados no capítulo anterior, visando avaliar a eficiência das bases utilizadas (Biochar e AH) na regeneração de solo arenoso e na disponibilidade mais eficaz de potássio para o cultivo de plantas de arroz. Para avaliar a eficiência, foram determinadas as biomassas frescas e seca, teor de K⁺ nas raízes, bainhas e folhas, teor de carbono orgânico total no solo, teor de K⁺ no solo. Os resultados mostraram que ORSK tiveram um papel importante no acúmulo de carbono orgânico do solo, como também nas questões nutricionais tanto do solo quanto da planta. No experimento com ORSK-L, os pesos de massa fresca e seca tiveram maior aumento com a aplicação de ORSK-L300, principalmente na dose de 60 kg ha⁻¹, tanto na coleta aos 24 DAS quanto aos 32 DAS, que teve um incremento de massa com a aplicação de N+P. Esse efeito positivo de ORSK-L300 também foi evidente nos teores de K⁺ tanto em raiz, bainha e folha com a aplicação da maior dose (120 g kg⁻¹). O teor de COT teve maior acúmulo com dose elevada de 120 g kg⁻¹ de ORSK-L300 e ORSK-L400 e dose menor (30 g kg⁻¹) de ORSK-L500, o qual também mostrou maior efetividade na coleta aos 32 DAS. O teor de K⁺ no solo foi efetivamente elevado com a aplicação de 120 g kg⁻¹ de ORSK-L300. No experimento com ORSK-M a aplicação de ORSK-M500 na maior dose (120 g kg⁻¹) exerceu maior efeito no conteúdo de massa fresca. Na massa seca ORSK-M400 (30 g kg⁻¹ e 60 g kg⁻¹) teve maior influência. Em ORSK-M300 e ORSK-M400 o efeito foi mais evidente no aumento do teor de K⁺, nas maiores doses, principalmente nas raízes e folhas. Na segunda coleta ORSK-M300 mostrou maior eficiência. O teor de COT no solo aumentou com a aplicação de maior dose de ORSK-M300 e ORSK-M400 e a menor dose de ORSK-M500. O teor de K⁺ no solo foi mais elevado com a aplicação da maior dose de todos os ORSK na primeira coleta, entretanto, houve uma queda significativa na segunda coleta. No experimento com ORSK-C os pesos de massa fresca e seca foram maiores com a aplicação das maiores doses 60 g kg⁻¹ e 120 g kg⁻¹, principalmente e ORSK-C500 na primeira coleta. Na segunda apenas na raiz houve um melhor acúmulo com a aplicação de ORSK-M500, não diferindo nas demais partes da planta. Os teores de K⁺ na planta foram mais elevados com a aplicação de ORSK-C300 na primeira coleta e ORSK-C500 na segunda coleta, não apresentando diferença entre as doses, entretanto, decréscimo com a aplicação de N+P. No solo o teor de COT teve maior acúmulo na primeira coleta nas menores doses de ORSK-C300 e ORSK-C400 e, na segunda coleta, na maior dose de ORSK-C500. A concentração de K⁺ no solo aumentou com a aplicação de 60 g kg⁻¹ de ORSK-C400 na primeira coleta e na dose de 30 g kg⁻¹ de ORSK-C500 nos tratamentos sem e com N+P. Cada ORSK obtido de Biochar de diferentes biomassas produziu efeitos também diferentes quando aplicados ao solo no cultivo de arroz. Entretanto, os resultados mostram que as bases utilizadas para a construção desse organominerais possuem efeitos potenciais para serem utilizados tanto na regeneração do solo, quanto na liberação mais lenta de K.

Palavras-chaves: Fertilizante potássico. Liberação lenta de nutriente. Organomineral. Regeneração de solo.

7.2 ABSTRACT

Soils with low organic matter content and sandy texture are considered poor, that is, they don't have the necessary characteristics for plant development. Soils like these are present in the state of Rio de Janeiro, in many areas of urban and family agriculture. In view of this, a technological approach is needed that aims to improve the conditions of these soils in the long term, in addition to improving the availability of nutrients. In this sense, the present work aimed to apply the ORSK produced and characterized in the previous chapter, aiming to verify the efficiency of the bases used (Biochar and AH) in the regeneration of sandy soil and in the more effective availability of potassium for the cultivation of rice plants. . To evaluate efficiency, fresh and dry biomass, K+ content in roots, sheaths and leaves, TOC content in the soil, K+ content in the soil were determined. The results showed that ORSK played an important role in the accumulation of soil organic carbon, as well as in the nutritional issues of both the soil and the plant. In the experiment with ORSK-L, the fresh and dry mass weights had a greater increase with the application of ORSK-L300, mainly at the dose of 60 kg ha⁻¹, both in the collection at 24 DAS and at 32 DAS, which had an increase of mass with the application of N+P. This positive effect of ORSK-L300 was also evident in K+ contents both in root, sheath and leaf with the application of the highest dose (120 g kg⁻¹). TOC content had greater accumulation with a high dose of 120 g kg⁻¹ of ORSK-L300 and ORSK-L400 and a lower dose (30 g kg⁻¹) of ORSK-L500, which also showed greater collection effectiveness at 32 DAS . The K+ content in the soil was effectively increased with the application of 120 g kg⁻¹ of ORSK-L300. Chemometric analyzes showed that the application of ORSK-L altered the characteristics of the HA extracted from the soils, compared to the control soil. In the experiment with ORSK-M, the application of ORSK-M500 at the highest dose (120 g kg⁻¹) had a greater effect on fresh mass content. In the dry mass ORSK-M400 (30 g kg⁻¹ and 60 g kg⁻¹) had greater influence. In ORSK-M300 and ORSK-M400, the effect was more evident in the increase in K+ content, at higher doses, mainly in roots and leaves. In the second collection ORSK-M300 showed greater efficiency. The TOC content in the soil increased with the application of a higher dose of ORSK-M300 and ORSK-M400 and a lower dose of ORSK-M500. The K+ content in the soil was higher with the application of the highest dose of all ORSK in the first collection, however, there was a significant drop in the second collection. In the experiment with ORSK-C, the fresh and dry mass weights were higher with the application of the highest doses 60 g kg⁻¹ and 120 g kg⁻¹, mainly and ORSK-C500 in the first collection. In the second, only in the root there was a better accumulation with the application of ORSK-M500, not differing in the other parts of the plant. The levels of K+ in the plant were higher with the application of ORSK-C300 in the first collection and ORSK-C500 in the second collection, with no difference between the doses, however, a decrease with the application of N+P. In the soil, the TOC content had greater accumulation in the first collection at the lowest doses of ORSK-C300 and ORSK-C400 and, in the second collection, at the highest dose of ORSK-C500. The K+ concentration in the soil increased with the application of 60 g kg⁻¹ of ORSK-C400 in the first collection and with the dose of 30 g kg⁻¹ of ORSK-C500 in the treatments without and with N+P. Each ORSK obtained from Biochar of different biomasses also produced different effects when applied to the soil in rice cultivation. However, the results show that the bases used for the construction of these organominerals have potential effects to be used both in soil regeneration and in the slower release of K.

Keywords: Potassium fertilizer. Nutrients slow release. Organomineral. Soil regeneration.

7.3 INTRODUÇÃO

Nos solos de textura arenosa, como ocorre nos horizontes superficiais de Planossolos no Estado do Rio de Janeiro e em muitas áreas de agricultura familiar, a aplicação exógena de carbono estabilizado, como o carbono compostado (humificado) e o Biochar podem contribuir para o acúmulo de MOS, uma vez que estes carbonos possuem taxas de decomposição lenta e maiores tempo de permanência no solo. No caso específico do Biochar, esse carbono pirolisado tem taxas de mineralização de 10 a 100 vezes menor do que a biomassa de origem e por tanto, pode perdurar no solo por décadas, dependendo do tipo de solo, clima e condições ambientais (PAUSTIAN et al., 2016).

Ao mesmo tempo, a aplicação exógena de substâncias húmicas (SH) ao solo estimula o crescimento radicular nas plantas, assim como promove a diversidade microbiana (GARCIÁ et al., 2016). As SH têm a capacidade de proteger as plantas diante diferentes tipos de estresse, principalmente os estresses abióticos, hídrico e salino (CANELLAS et al., 2020; GARCÍA et al., 2014).

Vários são os exemplos hoje de fertilizantes a base de SH que são comercializados, tanto na forma de fertilizantes sólidos como apresentado na forma líquida para aplicação foliar. Estes fertilizantes promovem a disponibilidade de nutrientes essenciais para as plantas, como por exemplo o potássio, que é altamente demandados em solos brasileiros, pela alta mobilidade que apresenta, acarretando perdas volumosas em solos arenosos como os presentes no RJ (GARCIA-MINAI; SANCHEZ-DIAZ, 1995).

Em paralelo ao anteriormente exposto, quando este estudo se elabora, a disponibilidade de fertilizantes para o Brasil é limitada. Segundo o ministério da Agricultura, o Brasil importa 85% dos fertilizantes que utiliza, podendo chegar até o 95%. Nos últimos meses, o aumento no preço dos fertilizantes que fornecem os elementos essenciais para melhorar a nutrição das plantas (NPK) tem preocupado aos agricultores e ao agronegócio em geral. O preço dos fertilizantes NPK aumentou em até 129% em alguns estados e o KCl, especificamente tem aumentado 63% (“Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento”, 2021).

Diante desse cenário, a agricultura do estado de RJ vem sendo altamente impactada. O modelo de agricultura no RJ é principalmente desenvolvido pela agricultura familiar, em pequena escala, e produz a maior quantidade de alimentos consumidos hoje nos diferentes municípios. Os pequenos agricultores sofrem com suas rendas diminuídas, e pouca disponibilidade de insumos que melhorem as condições químicas, físicas, biológicas e de fertilidade dos solos os quais são utilizados para cultivo. Nesse contexto, as alternativas disponíveis atualmente se limitam ao uso de sistema de plantio direto, controverso ainda e com retornos a longo prazo, e utilização de compostos lábeis com taxas relativamente alta de mineralização (DE FREITAS; LANDERS, 2014; DEMETRIO et al., 2020).

Com estas urgências em consideração é que se faz necessário propor soluções mais precisas e direcionadas para a agricultura que se desenvolve em solos frágeis, como os presentes no estado do RJ. No melhor do nosso conhecimento, não há registros na literatura científica e nas bases de dados de patentes sobre a tecnologia que é proposta nesta tese. Aqui, pretendemos comprovar os efeitos dos ORSK e viabilizar a elaboração de uma linha de fertilizantes de tecnologia moderna, de baixo custo, elaborada com fontes de carbonos naturais, direcionados à melhoria de solos arenosos utilizados para agricultura familiar no estado do Rio de Janeiro e aumento dos rendimentos agrícolas.

Diante do exposto, o presente capítulo teve como objetivo aplicar os ORSK produzidos e caracterizados no capítulo anterior, visando verificar a eficiência das bases utilizadas (Biochar e AH) na regeneração de solo arenoso e na disponibilidade mais eficaz de potássio para o cultivo de plantas de arroz.

7.4 MATERIAL E MÉTODOS

7.4.1 Coleta e análise do solo utilizados nos experimentos

Para os ensaios subsequentes de bioatividade foi utilizado material de horizonte superficial de um Planossolo Háplico, coletado no município de Seropédica, 22°46'11,8"S 43°42'28,1"W. O material de solo foi coletado de acordo com o manual de descrição e coleta de solo em campo (SANTOS et al., 2015). O material foi coletado na profundidade de 0-20 cm, secado e peneirado em malha de 2,00 mm, homogeneizado e analisado. A análise química (Tabela 7) foi realizada de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 2017).

Tabela 7. Análise química de amostra superficial de solo Planossolo Háplico.

Parâmetro	Método	Unidade	Valor
pH	(H ₂ O)		5,74
P	Mehlich-1	mg dm ⁻³	4
K	Mehlich-1	mg dm ⁻³	33
Na	Mehlich-1	cmol _c dm ⁻³	0,00
Ca	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,60
Mg	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,60
K	Mehlich-1	cmol _c dm ⁻³	0,09
Al	KCl 1 mol l ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	0,10
H+Al	(Acetato de Ca)	cmol _c dm ⁻³	1,16
S	Soma de bases	cmol _c dm ⁻³	1,28
T	CTC	cmol _c dm ⁻³	2,44
V%	Saturação de bases	%	53
m	Saturação de Al	%	7,23
n	Saturação de Na	%	0
t	CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	1,38

7.4.2 Teste de bioatividade

Para o teste de bioatividade foram utilizadas plantas de arroz (*Oryza sativa* L. cv Piauí). O arroz foi cultivado em casa de vegetação. Primeiramente as sementes foram desinfetadas com hipoclorito de sódio (2%), depois lavadas com água destilada. Depois, as sementes foram inseridas em vaso de 1,7 l contendo aproximadamente 2 kg de solo. Foram semeadas 10 sementes em cada vaso. Foram realizados 3 experimentos: O primeiro com os ORSK produzidos com Biochar de lodo de esgoto (ORSK-L300, ORSK-L400 e ORSK-L500), o segundo experimento com os ORSK produzidos com Biochar de maravilha de eucalipto (ORSK-M300, ORSK-M400 e ORSK-M500) e o terceiro com os ORSK produzidos com Biochar de cavaco de eucalipto (ORSK-C300, ORSK-C400 e ORSK-C500). Todos os experimentos tiveram o delineamento inteiramente casualizado, com fatorial 3x4+1 (com tratamento adicional). Foram aplicadas quatro doses (30 kg ha⁻¹ K₂O, 60 kg ha⁻¹ K₂O, 90 kg ha⁻¹ K₂O e 120 kg ha⁻¹ K₂O) e 10 repetições. As doses foram estabelecidas de acordo com a recomendação de adubação para o cultivo de arroz no Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro (PORTZ et al., 2013).

Quatro repetições foram coletadas aos 24 DAS. Após a primeira coleta 3 repetições de cada tratamento que permaneceram no experimento inicialmente montado, os quais receberam a aplicação de N (10 kg ha⁻¹) e P (80 kg ha⁻¹ P₂O₅), inclusive nos controles (tratamento

adicional) em delineamento inteiramente casualizado, com fatorial triplo com tratamento adicional $3 \times 4 \times 2 + 2$. A segunda coleta foi realizada aos 32 DAS onde foram coletadas todas as repetições de todos os tratamentos.

7.4.3 Análises das plantas

a) Análise de biomassa das plantas de arroz

Para a quantificação da biomassa foram realizadas duas coletas: A primeira aos 24 DAS e foram coletados plantas e solo de 4 repetições de cada tratamento e a segunda coleta aos 32 DAS. As plantas foram divididas em raiz, bainha e folha, as quais foram pesadas no ato da coleta (peso da massa fresca), secas a 60 °C por 72 horas e novamente pesadas (peso da massa seca).

b) Análise de potássio na parte aérea e nas raízes das plantas de arroz

Foi realizada a digestão sulfúrica de cada parte da planta de acordo com o protocolo de Tedesco (1995), onde uma massa de 0,2 g de amostra foi pesada e colocada em tubo para digestão. Foram adicionados 7 g de mistura catalisadora (sulfato de sódio, sulfato de cobre e selênio), 1 ml de peróxido de hidrogênio e 2 ml de ácido sulfúrico. Os tubos foram inseridos no bloco digestor à 170 °C durante 1h, posteriormente, a temperatura foi elevada para 350 °C e permaneceu por mais 2 h. A determinação de K foi feita de acordo com Tedesco (1995), onde foi retirada uma alíquota de 1 ml do extrato digerido, diluído em 10 ml de água destilada e determinada a concentração em fotômetro de chama (DIGIMED DM-62).

7.4.4 Análises do solo utilizado no experimento

a) Análise de carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) foi avaliado de acordo com a metodologia de (Yeomans & Bremner, 1988). O solo foi seco ao ar, macerado e passado na peneira de 60 mesh. 0,1 g de solo foi colocado em um Erlenmeyer de 250 ml e foram adicionados 5 ml de dicromato de potássio ($0,167 \text{ mol L}^{-1}$) e 7,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. As amostras foram colocadas na placa de aquecimento a 170 °C durante 30 min com dedo frio. Posteriormente, as amostras foram retiradas do aquecimento e adicionados 80 ml de água destilada e 4 gotas de indicador ferroin. Foi feita a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacial ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) até o ponto de viragem de verde para castanho avermelhado.

b) Análise das concentrações de potássio no solo

Foi realizada a digestão sulfúrica do solo de acordo com o protocolo de Tedesco (1995), onde uma massa de 0,4 g de amostra foi pesada e colocada em tubo para digestão. Foram adicionados 7 g de mistura catalisadora (sulfato de sódio, sulfato de cobre e selênio), 1 ml de peróxido de hidrogênio e 2 ml de ácido sulfúrico. Os tubos foram inseridos no bloco digestor à 170 °C durante 1h, posteriormente, a temperatura foi elevada para 350 °C e permaneceu por mais 2 h. Para determinar o teor de K, foi retirada uma alíquota de 5 ml do extrato digerido e determinada a concentração em fotômetro de chama (DIGIMED DM-62).

c) Caracterização e análise dos AH por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) – extração do solo em última coleta (32 DAS)

Os espectros foram obtidos registrando na região do número de onda de 400,00 a 4000,00 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹, coletando 32 varreduras em cada medição. Para tanto, um espetrômetro FTIR VERTEX 70/70v (Bruker Corporation, Alemanha) foi acoplado a um dispositivo de reflexão totalmente atenuado (ATR) de diamante e platina, constituído por um disco diamantado que funciona como elemento interno de reflexão. Os materiais foram colocados no cristal ATR para registrar o espectro. Como espectro branco, o registro do espectro do ar foi usado antes de cada análise. A coleta e gravação de espectros foram realizadas usando o software OPUS-Bruker.

d) Análises quimiométricas a partir dos dados espectrais ATR-FTIR

O carregamento dos espectros ATR-FTIR gerou uma matriz inicial de amostras: variável (13 x 4000). A matriz ATR-FTIR foi submetida a plotagem de linha para inspeção visual e, posteriormente, a matriz foi transformada mediante “normalization”, “smoothing-Savitsky-Golay” e correção da linha base (*baseline correction-baseline offset-linear baseline correction*).

A matriz transformada foi submetida a plotagem mediante a ferramenta matriz de cor “matrix plot”. As análises de componentes principais (PCA) foram realizadas a partir da matriz normalizada. O modelo adotado para a PCA utilizou um total de sete componentes, identificação automática de *outliers* e dados centralizados na média. Foi utilizado um algoritmo NIPALS (*Non-linear Iterative Partial Least Squares algorithm*) e uma validação de “cross validation”. Os *scores* e *loadings* foram apresentados em gráficos diferentes e estes últimos plotados na forma de linha para a visualização dos pesos na forma de padrão espectral.

e) Caracterização dos AH por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C CP-MAS)

A espectroscopia ¹³C-RMN CP-MAS foi realizada nas mesmas condições experimentais já estabelecidas previamente no laboratório em que, os parâmetros respondem à uniformidade espectral já considerada como ótima. Assim, os espectros foram obtidos em um aparelho Bruker AVANCE II RMN a 500 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ¹³C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras do AH foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de mais de 2050 data points para igual número de *scans* a um tempo de adquisição de aproximadamente 34 ms e com *recycle delay* de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de ¹H *ramp* foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um *zero filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

f) Análises quimiométricas a partir dos dados espectrais ¹³C-NMR CP MAS

O carregamento dos espectros ¹³C-NMR CP MAS gerou uma matriz inicial de amostras: variável (13 x 4096). A matriz ¹³C-NMR CP MAS foi submetida a plotagem de linha para inspeção visual e, posteriormente, a matriz foi transformada mediante “normalization”, “smoothing” e correção da linha base (*baseline correction-baseline offset-linear baseline correction*).

correction). As análises de componentes principais (PCA) foram realizadas a partir da matriz normalizada. O modelo adotado para a PCA utilizou um total de sete componentes, identificação automática de *outliers* e dados centralizados na média. Foi utilizado um algoritmo NIPALS (*Non-linear Iterative Partial Least Squares algorithm*) e uma validação de “*cross validation*”. Os *scores* e *loadings* foram apresentados em gráficos diferentes e estes últimos plotados na forma de linha para a visualização dos pesos na forma de padrão espectral. As análises de curva de resolução multivariada (MCR) foram realizadas para decompor a matriz complexa dos espectros ^{13}C -NMR CP MAS, uma vez que o modelo de PCA já foi estabelecido. As restrições das análises foram estabelecidas para espectros não negativos (non-negative spectra) e concentrações não negativas (non-negative concentrations). Duas novas matrizes são obtidas mediante estas análises, uma matriz correspondente à concentração de cada componente e a outra aos espectros puros separados de acordo com o peso de cada componente. Neste estudo, o peso dos componentes apresentados corresponde com o padrão espectral dos dois primeiros componentes.

7.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.5.1 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-L aos 24 e aos 32 dias após semeadura

a) Análise de biomassa vegetal

Os dados de massa fresca (Figura 37) da coleta aos 24 DAS mostraram influência da dose e organomineral no aumento da produção de biomassa. Na raiz a interação entre dose e organomineral proporcionou aumento na massa (Figura 37A), em destaque na utilização de ORSK-L300 na dose 120 kg ha^{-1} , ORSK-L400 na dose 90 kg ha^{-1} e ORSK-L500 na dose 60 kg ha^{-1} . Isso mostra que a temperatura de pirólise do Biochar presente nos organominerais tem influência significativa, sendo que para ORSK na temperatura de 500°C uma dose menor (60 kg ha^{-1}) foi suficiente para melhorar o desenvolvimento de raízes. Mesmo após a secagem, o padrão notado anteriormente foi mantido na massa seca (Figura 37B).

As massas fresca e seca da bainha também mostraram um padrão, entretanto o efeito entre dose e organomineral não foi notado. Na massa seca houve um aumento significativo no peso com a utilização de ORSK-L300, entretanto, estatisticamente a dose não teve influência significativa. Diferentemente, na massa seca, a influência da dose 60 kg ha^{-1} aparece, se destacando em relação à outras. Também foi possível verificar que a aplicação dos tratamentos obteve melhores resultados comparados ao controle.

Em relação à folha, a massa fresca mostrou novamente um destaque para ORSK-L300, entretanto, na massa seca foi possível verificar uma interação entre organomineral e dose, mostrando que todas as doses de ORSK-L300 influenciaram de forma positiva no peso de massa das folhas. Importante também destacar que ORSK-L500 na dose 60 kg ha^{-1} novamente influenciou positivamente no peso de massa seca de folhas.

De forma geral, ORSK-L500 na dose 60 kg ha^{-1} apresentou potencial significativo, tanto no desenvolvimento de raízes quanto de bainhas e folhas. O Biochar presente no grânulo influencia nas propriedades físicas do solo, como na redução da densidade e aumento da porosidade, o que fornece oxigênio, aumenta a retenção de água e reduz a resistência de penetração das raízes e emergência das mudas (JOSEPH et al., 2021). ORSK-L500 por possuir diâmetro hidrodinâmico dos poros maior pode melhorar mais efetivamente a aeração, e proporcionar maior retenção de água. Além disso, ORSK-L500 possui maiores teores de micronutrientes ($0,50 \text{ g kg}^{-1}$ Zn, $10,59 \text{ g kg}^{-1}$ Fe, $0,18 \text{ g kg}^{-1}$ Cu) e ainda de macronutrientes como Ca ($7,12 \text{ g kg}^{-1}$) e Mg ($5,77 \text{ g kg}^{-1}$), portanto, mesmo nas menores doses, a quantidade de nutrientes presente no organomineral foi o suficiente para o requerido na fase inicial da planta. Conforme discutido anteriormente (letra (d) do subitem 6.5.2 - pg. 86), o Biochar presente nos organominerais ao ser aplicado no solo dissolve compostos orgânicos e minerais solúveis em suas superfícies interna e externa, devido à água que entra em seus poros. Com isso, há o aumento da dissolução de cátions e ânions na solução do solo, o que aumenta a condutividade elétrica. Esse processo é rápido no estágio inicial (JOSEPH et al., 2015; KIM et al., 2013; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; SILBER; LEVKOVITCH; GRABER, 2010). Portanto, entende-se que em ORSK-L500 houve a liberação mais rápida de nutriente, o que influenciou no aumento da condutividade elétrica (item 6.5.2.4) e consequentemente na disponibilidade dos nutrientes à planta. Essa rápida dissolução inicial pode ocorrer pela dissolução de sais, troca iônica, desprendimento das partículas e dissolução preferencial em imperfeições cristalinas, mostrando que as características estruturais dos organominerais também influenciam diretamente (WANG et al., 2020).

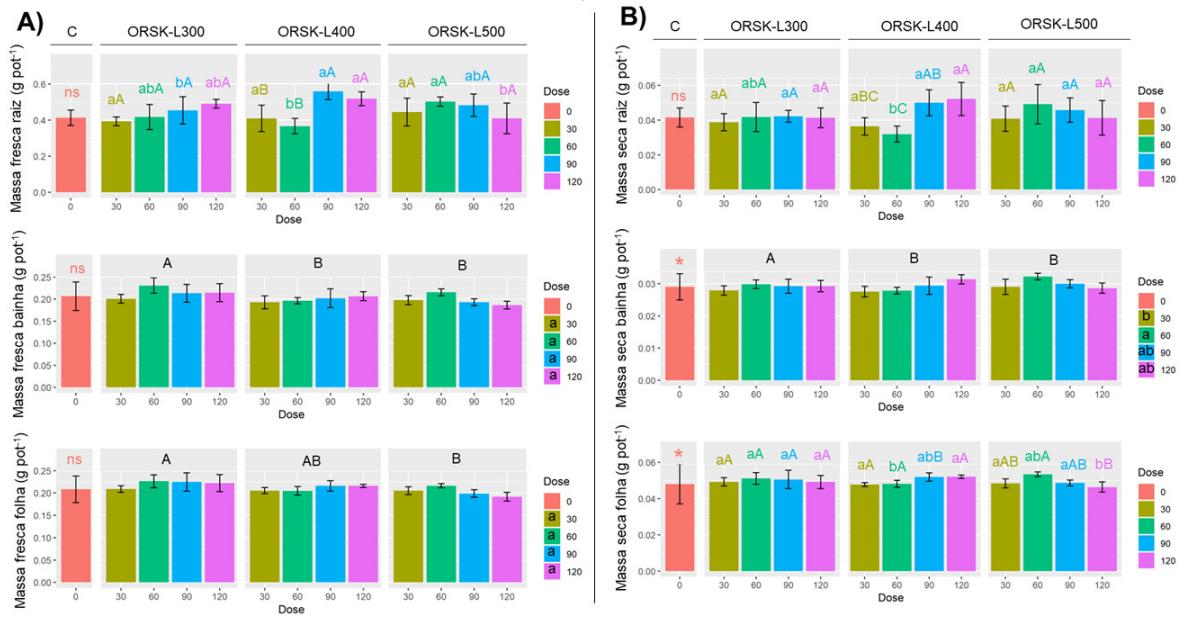


Figura 37. Biomassa vegetal aos 24 DAS com os ORSK-L obtidos a 300, 400, 500 °C. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

Aos 24 DAS foi feita uma adubação adicional, com N e P, para suprir a deficiência desses nutrientes apresentada pelas plantas e aos 32 DAS foi realizada a segunda coleta. Os dados de massa seca da segunda coleta (Figura 38B) mostraram influência da dose e organomineral no aumento da produção de biomassa. Na raiz percebe-se uma maior influência de ORKS-L300, que proporcionou peso de massa fresca mais elevado. Entretanto, os dados de massa fresca não apresentam essa diferença estatística, o que pode significar que o peso de água ainda presente na biomassa influenciou de forma diferente na massa fresca entre os tratamentos.

Em contrapartida, os tratamentos diferiram estatisticamente do controle nos dados de massa seca, mostrando um incremento no peso quando tratadas com os organominerais. Ainda na massa seca da raiz, todos os tratamentos se mostraram benéficos para o desenvolvimento da planta, com ênfase nos tratamentos que receberam a dose adicional de adubo (N e P). Comportamento semelhante pode ser observado nos dados de bainha e folha, nos quais houve também um aumento da produção de massa com a aplicação de N e P. Dentre os organominerais aplicados, ORSK-L400 teve maior efeito em massa seca de folhas, o qual foi aumentado na aplicação da maior dose.

Observa-se que os pesos de massa das raízes são maiores em comparação às bainhas e às folhas, o que pode indicar que no momento da coleta poderia estar iniciando um novo estágio de efeitos dos organominerais, visto que a interação entre Biochar (puro ou em conjunto com outros componentes) planta e solo possui três estágios. Dentre eles, o primeiro ocorre no primeiro mês e são as reações de curto prazo do Biochar no solo e os efeitos na germinação das sementes e nas mudas, o segundo a médio prazo (após 30 dias) no qual as superfícies reativas do Biochar geram efeitos no crescimento da planta e no rendimento (JOSEPH et al., 2021). No teste de condutividade (item 6.5.2.4) ORSK-L300 e ORSK-L400 apresentou a taxa de liberação mais lenta que ORSK-L500 e ligeiramente mais rápida que ORSK-L300, entretanto, ao final do período avaliado, foi o que liberou maior quantidade de íons, o que pode uma liberação mais controlada de ORSK-L400, que resultou no melhor desenvolvimento e maior peso de massa.

Seran (2018) também evidenciou aumento massa seca de arroz aos 30 DAS, com a aplicação de Biochar de casca de arroz em conjunto com fertilizante mineral e palha de arroz. O estudo de Silva et al. (2017) mostrou que a produção de massa seca de plantas de eucalipto aos 30 DAS foi consideravelmente elevada no tratamento com Biochar de lodo de esgoto na faixa de 450-650 °C em relação ao controle, mas a massa reduzida com a aplicação conjunta com NPK. Em 13 semanas de experimento Khan et al. (2013) relataram o aumento de 71 e 90 % na massa seca de arroz com aplicação de 5 e 10 % respectivamente de Biochar de lodo de esgoto a 550 °C e também início mais rápido do estágio de floração em relação ao controle o que mostra a maior influência do Biochar nos estágios de médio prazo.

A cultivar utilizada no experimento foi bastante respondiva à adubação potássica apresentando incremento na produtividade, visto que o solo utilizado apresentava teor de K disponível próximo crítico para a cultura e, apesar do elevado potencial de produtividade, não houve resposta às diferentes doses de K, indicando que houve uma eficiência satisfatória na utilização do nutriente pela cultivar. Resultados semelhantes foram relatados no estudo com a cultivar BRS Pampa CL na adubação potássica (SCIVITTARO et al., 2018).

Em relação à adubação com N+P, o aumento com a aplicação do adubo mostra que o suprimento dos nutrientes essenciais é importante, principalmente o N, que possui um desempenho produtivo no arroz quando cultivados em solos de baixa fertilidade natural (SNYDER; SLATON, 2002). Hou et al. (2019) relataram que houve melhor resposta no rendimento de grãos na produção de arroz com a aplicação de doses combinadas de N e K, nas quais as doses mais elevadas de K proporcionou melhor rendimento, como encontrado neste estudo. Além disso, a interação N-P-K é amplamente relatada na literatura e mostra que a aplicação combinada desses nutrientes aumenta a produtividade das plantas de arroz. (FAGERIA; OLIVEIRA, 2014).

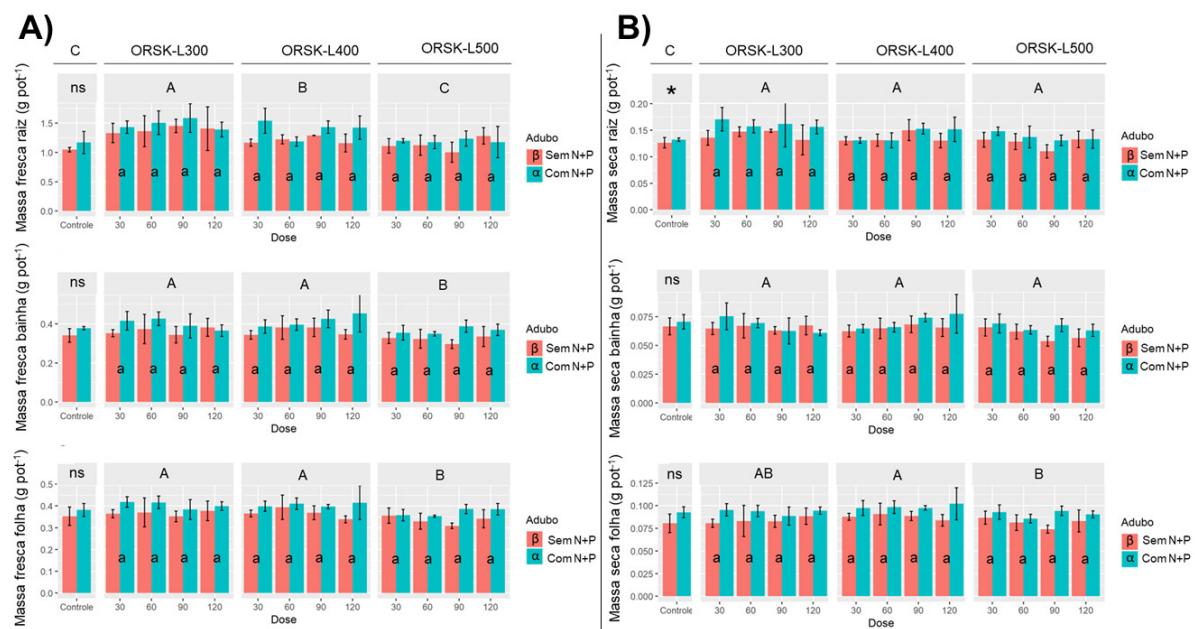


Figura 38. Biomassa vegetal aos 32 DAS com os ORSK-L. A) Massa fresca; B) Massa seca.

Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

b) Análise das concentrações de K⁺ nas raízes, bainhas e folhas

Os teores de K em cada uma das partes das plantas da coleta realizada aos 24 DAS estão determinados na Figura 39. Em relação à raiz, estatisticamente houve interação entre os organominerais e as doses, sendo que a maior dose (120 kg ha^{-1}) proporcionou maior acúmulo de K, em destaque para ORSK-L300 e ORSK-L500. Aplicação de ORSK-L400 não apresentou diferença estatística entre as doses. O aumento crescente da concentração de K em doses maiores também ocorre nas bainhas e nas folhas com a aplicação de todos os organominerais, entretanto, destaca-se ORSK-L300 que em suas menores doses proporcionou concentração semelhante aos demais nas maiores doses, o que pode estar relacionado com os grupos funcionais presentes em sua estrutura mais alifática, devido às características tanto do Biochar quanto do AH.

Houve diferença significativa entre os tratamentos e o controle, mostrando que os ORSK-L supriram a necessidade de K das plantas. O teor mais baixo de K influenciou também nas massas no controle, que também foram mais baixas, uma vez que, por ser um elemento crucial para a fotossíntese, quando há deficiência a fotossíntese é reduzida e a respiração aumentada, o que reduz a acumulação de carboidratos e, consequentemente, redução no crescimento e produção da planta (DE DATTA; MIKKELSEN, 1985; DECHEN; NACHTIGALL, 2007; SHRESTHA et al., 2020). Entretanto, apesar de mais baixo no controle, os teores de K estão de acordo com o encontrado em plantas que não estão em deficiência do nutriente ($>8 \text{ g kg}^{-1}$) (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

Há evidências de que ligam o transporte de K⁺ com a expansão celular, o tráfego na membrana, sinalização celular, transporte e homeostase de auxinas, o que o torna um fator importante de regulação de crescimento radicular (SUSTR; SOUKUP; TYLOVA, 2019). Além disso, o potássio influencia nos mecanismos de osmorregulação, pois o movimento deste nutriente para dentro e fora da célula implica na entrada e na saída de água e, consequentemente, alterando a turgescência (PAULILO; VIANA; RANDI, 2015).

Nesse sentido, o teor de K na parte aérea pode ser relacionado com a manutenção de concentrações mais altas devido à regulação osmótica, que regula a abertura e o fechamento dos estômatos. O teor de K dentro das células guardas normalmente é na faixa de 4 g kg^{-1} , entretanto, pode chegar a valores elevados (na faixa de 30 g kg^{-1}), como os obtidos neste experimento, por ocasião da abertura dos estômatos (HOLZSCHUH et al., 2011). Portanto, o teor de K na parte aérea está relacionado com os processos metabólicos envolvidos na assimilação e regulação as concentração dos nutrientes e seu armazenamento nos vacúolos, em contrapartida, o teor de K encontrado nas raízes reflete uma condição mais próxima ao momento da coleta (EPSTEIN; RAINS; ELZAM, 1963).

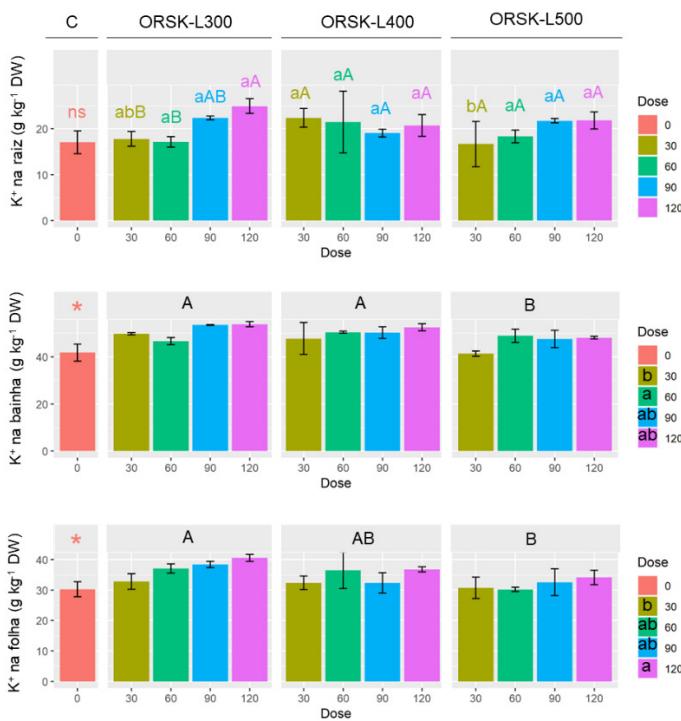


Figura 39. Teores de K⁺ na raiz, bainha e folha das plantas de arroz aos 24 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

Os teores de K⁺ em cada uma das partes das plantas da coleta realizada aos 32 DAS estão determinados na Figura 40. Para todas as partes das plantas avaliadas (raiz, bainha e folha) houve diferença estatística da aplicação dos tratamentos em relação ao controle, com aumento significativo do teor de K⁺. Nas raízes houve interação entre os organominerais e as doses. Destaca-se o aumento da concentração de K nas doses mais elevadas em ORSK-L500, ORSK-L400 e, principalmente, em ORSK-L300 na dose de 120 g kg⁻¹. A aplicação do adubo N+P na maioria não apresentou influência significativa estatisticamente. Na bainha, ORSK-L300 e ORSK-L400 na dose de 120 g kg⁻¹ promoveram maior acúmulo de K⁺, sem apresentar influência da adubação adicional de N+P. Nota-se que houve maior acúmulo na bainha em comparação com raiz e folha. A interação entre os tratamentos foi observada nas folhas, novamente com destaque para as doses mais elevadas e, principalmente, em ORSK-L300.

A concentração de K⁺ é importante para o desenvolvimento radicular em diversos níveis, como na síntese de proteínas e na atividade enzimática das células radiculares. A pressão de turgor é exigida para que ocorra a expansão celular na zona de alongamento, a qual é obtida por acúmulo de substâncias osmoticamente ativas, dentre elas o K⁺. O fluxo de K⁺ também influencia no crescimento dos pelo radiculares, afeta o particionamento da biomassa de raiz para parte aérea pelo transporte de floema. Nas raízes, a absorção de K⁺ do meio é mediada principalmente por duas proteínas, AKT1 e HAK5, porque essas duas proteínas são expressas nas raízes de arroz (LI et al., 2014; WALKER; BLACK; MILLER, 1998; YANG et al., 2014).

Epstein, Rains & Elzam (1963) demonstraram pela primeira vez que o potássio é adsorvido pelas plantas mediante pelo menos dois sistemas, de baixa e alta afinidade de K⁺. A presença de múltiplos sistemas de absorção é importante para a nutrição das plantas, porque o solo é um ambiente dinâmico e bastante variável (ASHLEY; GRANT; GRABOV, 2006).

Ainda, as raízes absorvem os íons de K^+ e transportam para as folhas pelo xilema, através de corrente de transpiração.

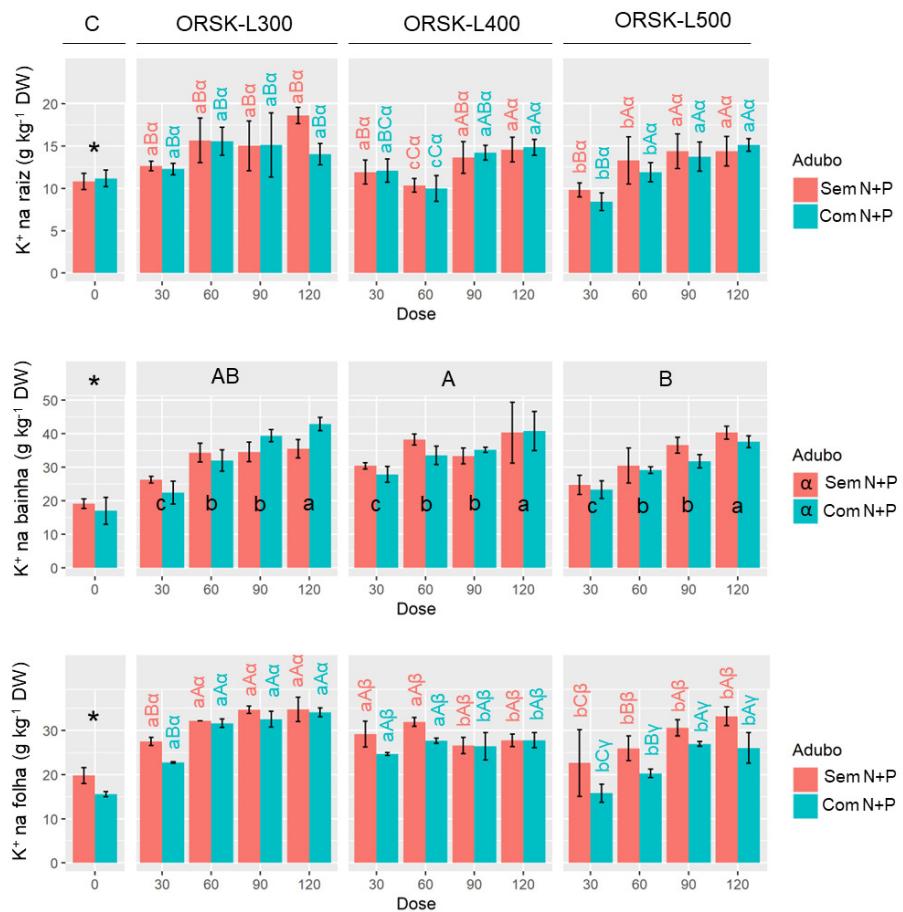


Figura 40. Teores de K^+ na raiz, bainha e folha das plantas de arroz aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.

c) Análise das concentrações de COT e K^+ no solo

O teor de COT do solo da coleta aos 24 DAS (Figura 41A) apresentou aumento significativo em relação ao controle. Entre os tratamentos os fatores dose e organomineral tiveram interação, na qual a maior dose (120 g kg^{-1}) proporcionou efeito mais expressivo na aplicação de ORSK-L300 e ORSK-L400, com aumento de 15 % e 29 % respectivamente. O maior efeito foi gerado pela aplicação de ORSK-L500, no qual não foi preciso a maior dose para aportar maior teor de COT. A menor dose (30 g kg^{-1}) elevou o teor de COT em torno de 41 % em relação ao controle.

Na coleta aos 32 DAS (Figura 41B), ocorreu aumento do teor de COT no solo em comparação à primeira coleta, entretanto, ORSK-L400 e ORSK-L500 foram mais efetivos. Novamente as menores doses de ORSK-L500 (30 g kg^{-1} e 60 g kg^{-1}) desempenharam maior papel no acúmulo, aumentando 51% e 55 % respectivamente. A aplicação do adubo não mostrou efeito significativo para o acúmulo de COT.

Os resultados mostram que os organominerais que possuem Biochar em temperaturas mais altas tiveram um papel maior no teor de COT do solo. Quando o Biochar é produzido com temperaturas altas de pirólise há uma maior liberação dos grupos funcionais presentes em sua estrutura, e, consequentemente, hidrogênio e oxigênio são liberados. Isso gera uma estrutura mais aromática e mais recalcitrante. A adição desse Biochar mais aromático contribui para um maior apporte de carbono no solo, o qual não é facilmente degradado, gerando um maior acúmulo, como ocorreu com ORSK-L500, corroborando com os dados encontrados na literatura (KAVITHA et al., 2018; LIMA et al., 2020).

Os teores de K⁺ do solo após o período de 24 DAS de experimento encontram-se representados na Figura 41C. Como esperado, todos os tratamentos nas maiores doses promoveram maior aposte de K⁺ no solo em relação às menores doses. Entretanto, esse aporte não foi igual dentre os diferentes organominerais, o que pode estar relacionado com a liberação diferente entre eles e também a absorção do nutriente pelas plantas. De maneira geral, a estrutura mais aromática de ORSK-L500 pode estar liberando K⁺ mais lentamente que os demais, isso porque uma estrutura aromática proporciona propriedades hidrofóbicas. A natureza hidrofóbica presente no organomineral, tem maior contribuição do Biochar e limita o acesso e água dentro do organomineral, o que dificulta a difusão e a dissolução do fertilizante mais solúvel (LIMWIKRAN et al., 2018).

Em contraste, a natureza mais hidrofílica de ORSK-L300 pode estar proporcionando uma taxa de liberação mais alta. Ainda, a taxa de liberação de nutriente do organomineral depende também da solubilidade do fertilizante em solução, da forma física do grânulo e do teor de água no solo/substrato (ADAMS; FRANTZ; BUGBEE, 2013). Normalmente a taxa de liberação dos fertilizantes químicos potássicos é proporcional à dose aplicada, estando totalmente disponível nas primeiras horas após a aplicação (ADEBAYO et al., 2017). Esse fato leva a uma alta concentração de K⁺ no solo nas primeiras horas e posterior redução devido às perdas, principalmente por lixiviação. Entretanto, em fertilizantes orgânicos, organominerais e também Biochar a taxa de liberação não é proporcional à dose, devido a complexidade das interações de K com os compostos presentes no fertilizante (ABD EL-MAGEED; SEMIDA, 2015; ADEBAYO et al., 2017; WANG et al., 2018).

Nesse sentido, através dos valores de K⁺ encontrados no solo da coleta aos 24 DAS, pode-se dizer que os ORSK-L não estão liberando o nutriente de forma imediata e sim gradativamente, de forma que, mesmo após o uso necessário para o desenvolvimento vegetal, ainda é possível encontrar K⁺ remanescente no solo em todos os tratamentos. Outro mecanismo importante de ressaltar é que depois de liberado parte do K⁺ dissolvido pode ser novamente inserido na estrutura do organomineral através da reabsorção, proporcionada pela atração eletrostática e forte capacidade de adsorção (LUO et al., 2021), o que reduz o teor disponível no solo, o que pode estar acontecendo em ORSK-L400 na dose de 60 g kg⁻¹.

Na parte do experimento conduzido até os 32 DAS (Figura 41D) nota-se que as plantas continuaram a absorver o K⁺ do solo, o qual foi reduzido bruscamente, tanto nos solos tratados com os ORSK-Ls quanto no controle, do qual não houve diferença estatística. No entanto, houve um efeito interativo entre os tratamentos, as doses e os adubos, com destaque na adição de N+P na dose de 30 g kg⁻¹, mostrando que a menor dose só atingiu os valores de K⁺ determinados devido a adição de N+P. Nas demais doses o tratamento adicional com os nutrientes não influenciou estatisticamente. Diversos estudos relatam os efeitos interativos entre K e N no solo (HOU et al., 2019). O K encontra-se no solo exclusivamente em forma monovalente, o que contrasta com o N, que possui formas variadas, iônicas e não iônicas. Essas formas também são diferentes na absorção pela planta, pois ela pode absorver o N como cátion (NH₄⁺) ou ânion (NO₃⁻) e o K apenas como K⁺. Hou et al. (2019) relataram que houve melhor resposta no rendimento de grãos na produção de arroz com a aplicação de doses combinadas de N e K, nas quais as doses mais elevadas de K proporcionou melhor rendimento, entretanto,

efeito contrário foi encontrado no presente estudo. Portanto, dependendo de como o N se encontra no solo essa interação será diferente, podendo até resultar em uma competição pelos sítios de adsorção, visto que um íon pode deslocar o outro e aumentar sua fração na solução do solo.

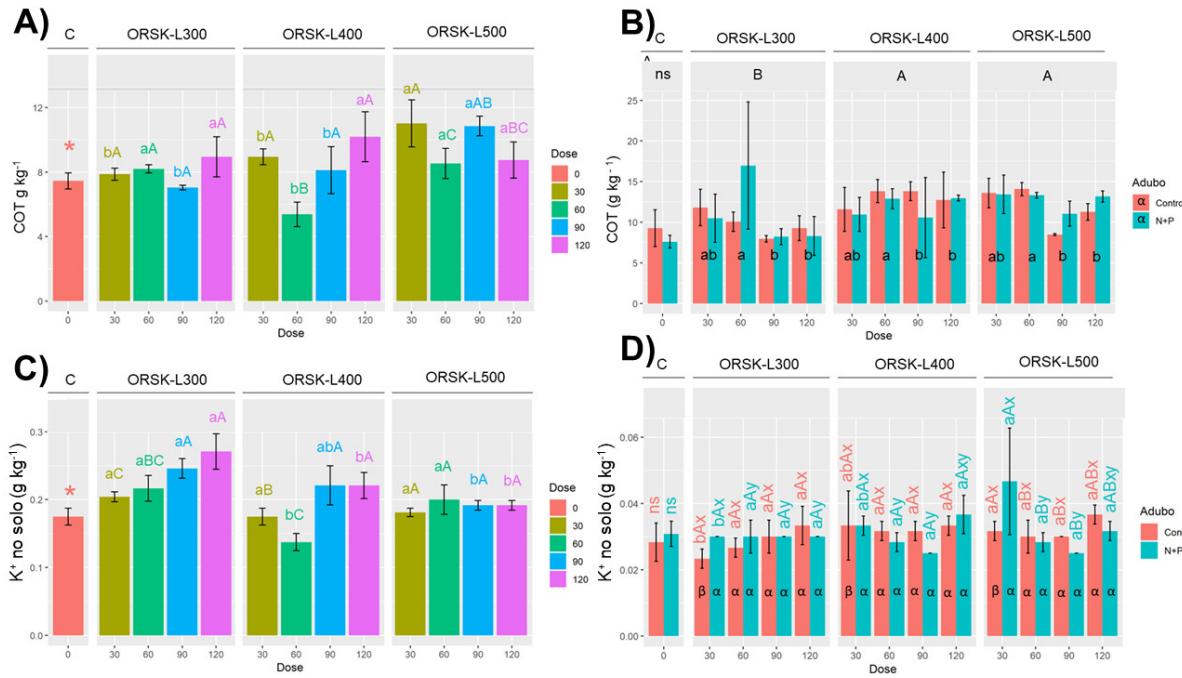


Figura 41. Teores de COT e K⁺ no solo após coleta. A) 24 DAS; B) 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras “x” a “z” corresponde a diferença estatística do fator dose dentro de fator adubo no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo dentro de cada dose no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

d) Modificações nos AH presentes no solo experimental pela adição de ORSK-L aos 32 DAS

- **Caracterização espectral dos AH presentes nos solos experimentais por ¹³C NMR CP/MAS**

A Figura 42 mostra os espectros ¹³C-NMR CP/MAS dos AH presentes no solo experimental onde foi adicionado ORSK-L, onde D1, D2, D3 e D4 correspondem às respectivas doses aplicadas (30, 60, 90 e 120 g kg⁻¹) e NP os tratamentos que receberam a dose adicional de P e N. Todos os espectros mostraram um padrão característico de AH de solo, porém, é possível detectar mudanças nas formas e intensidade das bandas. Uma inspeção visual permite identificar diferenças nos picos entorno de 27 ppm e 130 ppm para os tratamentos ORSK-L300, ORSK-L 400 e ORSK-L 500 quando comparados com os espectro controle (C). Essas mesmas diferenças visuais foram identificadas nos picos entorno a 26 ppm e 128 ppm nos tratamentos ORSK-L300NP, ORSK-L400NP e ORSK-L500NP quando comprados ao controle C NP.

Todos os AH mostraram presença de carbonos alifáticos não funcionalizados na região entre 0-40 ppm (*CH₃-R, R*CH₂-R', R-CH-R'), com posições dos picos máximos entre 26 e 27 ppm. Essas estruturas correspondem a carbonos de lipídeos, cadeias carbonadas de

aminoácidos e/ou proteínas e cadeias carbonadas de biopolímeros como: lignina, cutinas, suberinas e taninos. Os picos entre 40 e 60 ppm correspondem a carbonos tipo metoxilas ($\text{RO}-\text{*CH}_3$) e polipeptídeos ($\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{O},\text{N}$) de carbonos alfa C_α (-CO-*CHR-NH) que pertencem a aminoácidos, com valores máximos entorno a 50 ppm. Os picos entre 60 e 90 ppm ($\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{O}$) indicam carbonos do tipo (-*C-OH) pertencentes a fragmentos de celulose/hemicelulose e ligninas, com valores máximos de 66, 67 ppm. Os picos entre 90 e 110 ppm ($\text{C}_{\text{Alkyl-di-O}}$) correspondem a carbonos anoméricos pertencentes a fragmentos de carboidratos, assim como a C_2 de fragmentos de siringil e guayacil, com valores de 99 ppm. Os picos entre 110 e 140 ppm correspondem a carbonos aromáticos não funcionalizados ($\text{C}_{\text{Aromatic-H,R}}$) pertencentes a fragmentos lignínicos (C_1) de siringil e guayacil, onde os valores máximos foram a 130, 128 ppm. Na região entre 140 e 160 ppm se encontram os picos pertencentes a carbonos aromáticos funcionalizados ($\text{C}_{\text{Aromatic-O,N}}$) de fragmentos de estruturas fenólicas de ligninas e suberinas, com valores entre 142 e 143 ppm. Os picos entre 160 e 185 ppm correspondem a carbonos carboxílicos (-C_{OOH}) pertencentes principalmente a fragmentos de ácidos graxos, os valores máximos foram de 172, 170 pm. A região entre 185 e 230 indica carbonos do tipo carbonilas ($\text{C}_\text{C = O}$) pertencentes a cetonas e aldeídos, valores de 209, 211 ppm (KEELER; KELLY; MACIEL, 2006; SONG et al., 2008).

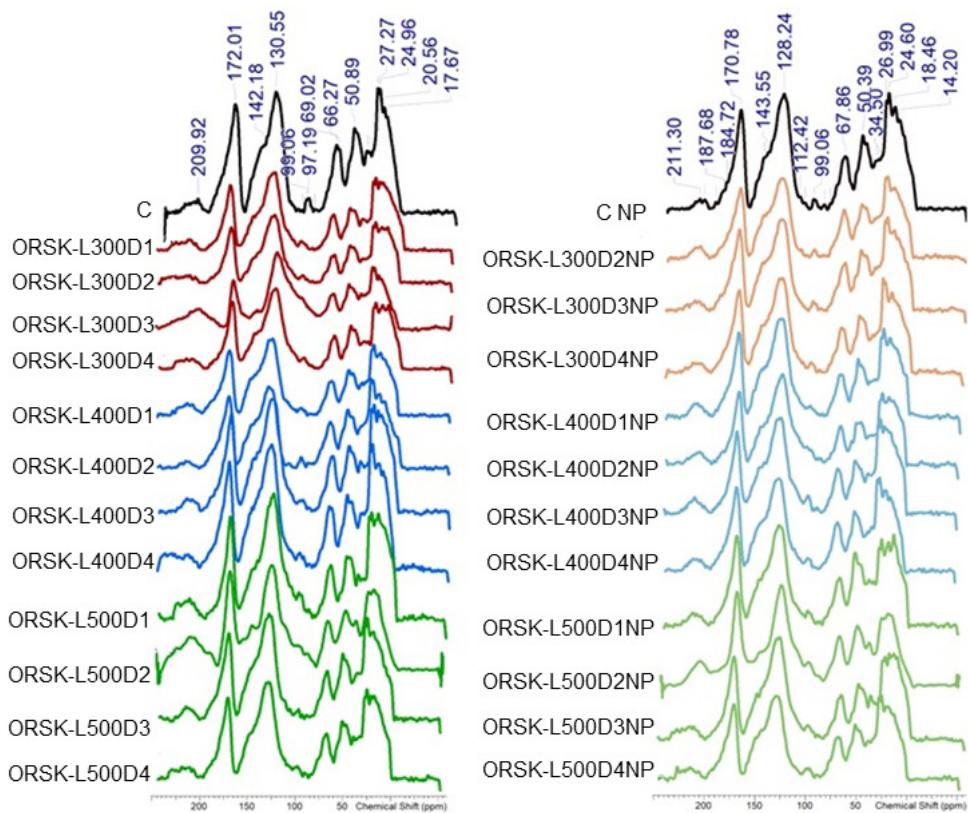


Figura 42. Espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L.

• Quantidade relativa de tipos de carbono no AH

A Figura 43 mostra a quantidade relativa de diferentes estruturas presentes nos AH dos solos experimentais após aplicação de ORSK-L. A aplicação promoveu uma diminuição na estrutura dos AH dos fragmentos pertencentes a compostos oxigenados e nitrogenados, tanto aromáticos como alifáticos ($\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{O},\text{N}$; $\text{C}_{\text{Aromatic}}-\text{O},\text{N}$) quando comparado com a estrutura dos

AH do solo controle. Por outro lado, a aplicação de ORSK-L possibilitou um aporte ao solo importante de estruturas celulósicas/hemicelulósicas assim como um aumento de fragmentos aromáticos não substituídos ($C_{Aromatic-H,R}$).

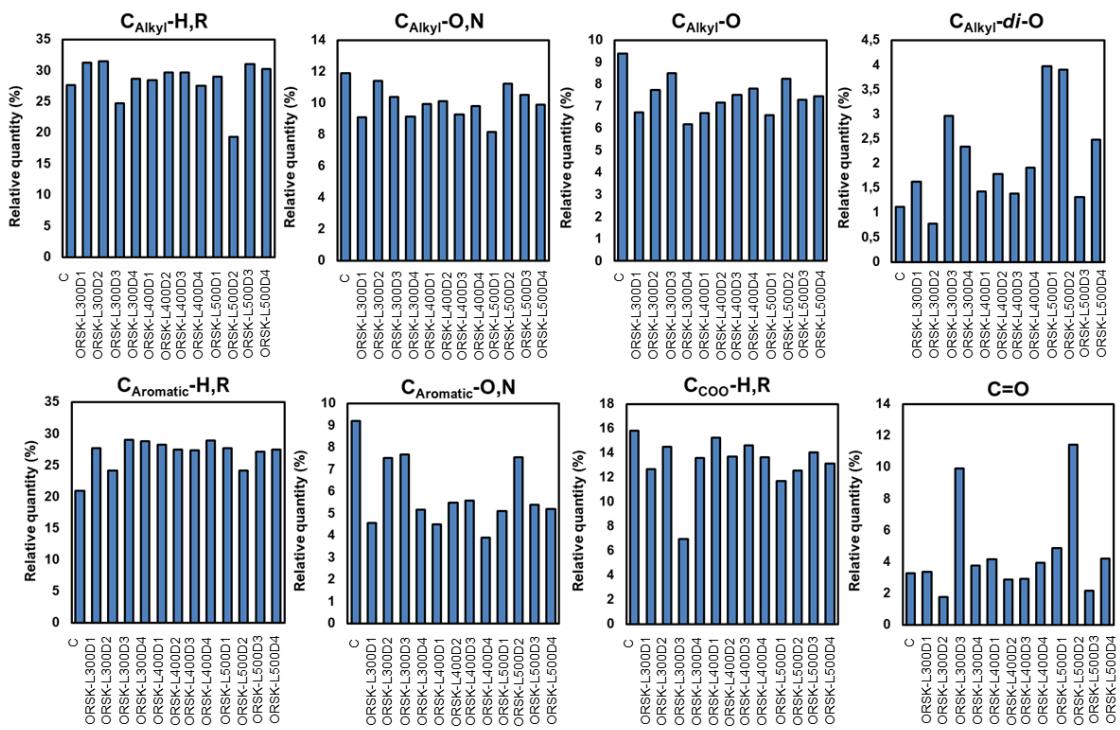


Figura 43. Quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L sem adição de N+P.

A Figura 44 mostra a quantidade de estruturas presentes nos AH dos solos após suplementação do solo com N e P. Nestas condições, os AH onde foi aplicado o ORSK-L300 houve uma redução intensa das estruturas $C_{Alkyl-O,N}$, pertencentes a peptídeos, o mesmo comportamento encontrado para as estruturas $C_{Alkyl-O}$. Um aporte maior e enriquecimento dos AH de fragmentos de carboidratos $C_{Alkyl-di-O}$ foi novamente obtido, junto com um aumento das estruturas aromáticas não substituídas ($C_{Aromatic-H,R}$). Os fragmentos de carbono do tipo $C_{Aromatic-H,R}$ também sofreram uma redução nos AH do solo com aplicações de ORSK-L, uma exceção a este comportamento foi encontrado em ORSK-L300D2NP. Um aumento mais expressivo das estruturas $C=O$ foi obtido nos AH após suplementação com NP.

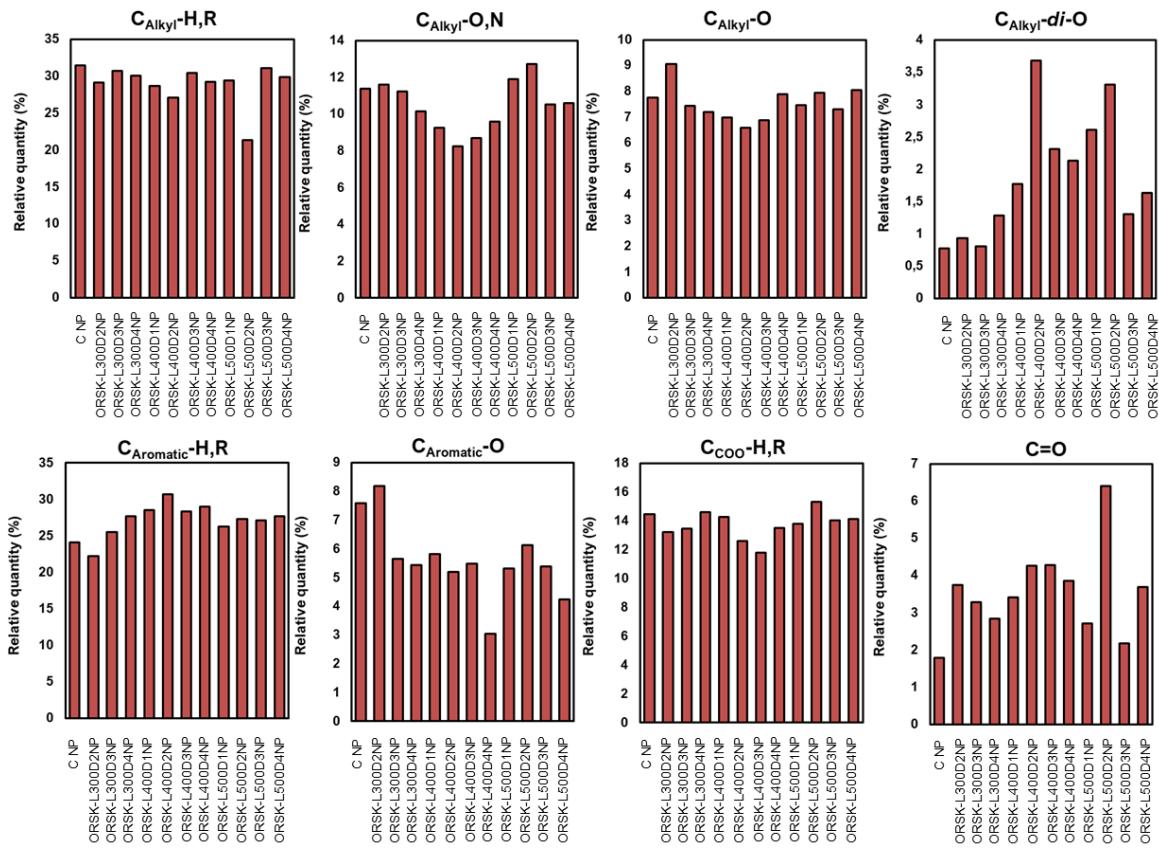


Figura 44. Quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L com adição de N+P.

- Análises quimiométricas de componentes principais (PCA- ^{13}C RMN CP/MAS) dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L

A PCA realizada a partir dos espectros puros, permite conhecer as diferenças estruturais entre os AH e identificar a dinâmica estrutural em termos de incorporação ou perdas de fragmentos (Figura 45). Os *scores* da PCA realizada para os AH do solos com aplicação de ORSK-L sem suplementação de NP (75% da variância total explicada), mostrou modificações estruturais em todos os AH extraídos quando comprados com o controle. A PC-1 (57% da variância explicada) mostrou a valores negativos o tratamento controle (C) separados dos AH agrupados a valores positivos. Os *loadings* mostraram que os AH formados em solos dos tratamentos ORSK-L300D1, ORSK-L400D3, ORSK-L300D4 e ORSK-L500D1 são formados por estruturas mais hidrofóbicas ($\text{C}_{\text{Aromatic}-\text{H},\text{R}}$; $\text{C}_{\text{Aliphatic}-\text{H},\text{R}}$).

A PCA realizada a partir dos AH em solos onde houve suplementação com N e P (70% da variância total explicada), mostraram que a valores negativos da PC-1 (53% da variância explicada) se agruparam os AH extraídos dos tratamentos com a maiores doses de aplicação (ORSK-L400 e ORSK-L500), diferentes dos AH agrupados a valores positivos da PC-1, que incluem o tratamento controle. Novamente, os AH diferentes do tratamento controle foram aqueles que incorporaram maior quantidade de estruturas hidrofóbicas ($\text{C}_{\text{Aromatic}-\text{H},\text{R}}$; $\text{C}_{\text{Aliphatic}-\text{H},\text{R}}$).

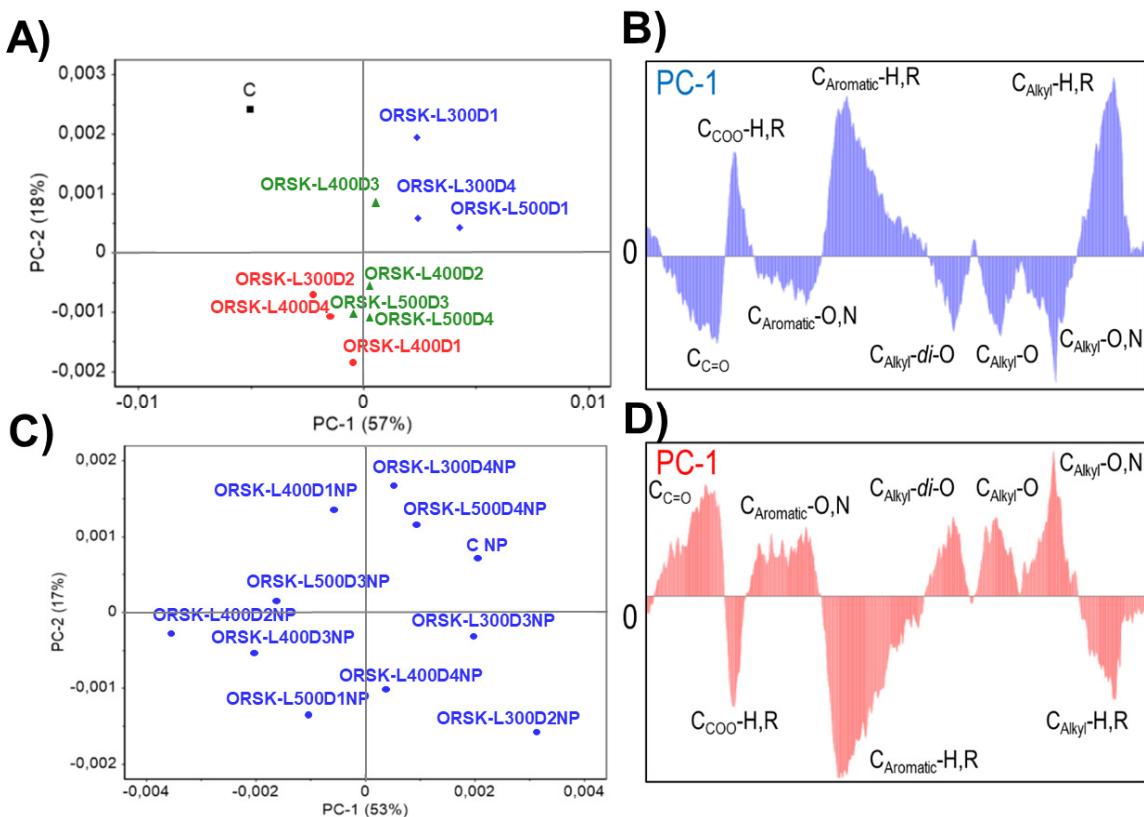


Figura 46. PCA- ^{13}C NMR CP/MAS realizada a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L: A e B) Tratamentos sem adição de N+P; C e D) Tratamentos com adição de N+P.

- Presença de padrões hidrofóbicos e hidrofílicos em AH dos solos de experimentação obtidos mediante curva de resolução multivariada (MCR)

A curva de resolução multivariada permite decompor a matriz espectral em seus componentes de maior peso além de quantificá-los. A Figura 47A mostra que o domínio estrutural hidrofóbico (cor vermelha) que está composto maioritariamente por estruturas do tipo $\text{C}_{\text{Aromatic}}-\text{H},\text{R}$ e $\text{C}_{\text{Aliphatic}}-\text{H},\text{R}$ pode aumentar até 60% nos AH formados em solos que receberam FBL em qualquer proporção.

A Figura 47B apresenta a permanecia do comportamento após suplementação com N e P. O domínio hidrofóbico (cor azul), compostos também por estruturas do tipo $\text{C}_{\text{Aromatic}}-\text{H},\text{R}$; $\text{C}_{\text{Aliphatic}}-\text{H},\text{R}$ aumenta em relação ao controle, embora, aumento seja menos intensos quando aplicados os ORSK-L sem suplementação de N e P.

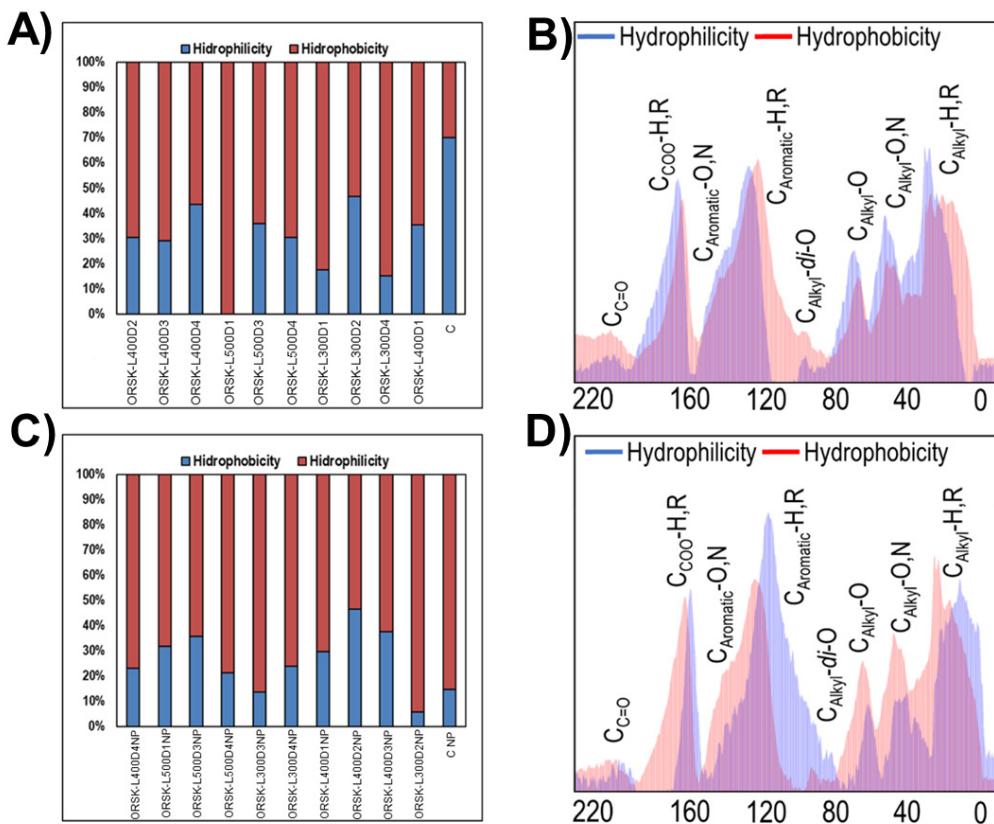


Figura 47. MCR- ^{13}C NMR CP/MAS realizada a partir dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L. A e B) Tratamentos sem adição de N+P. C e D) Tratamentos com adição de N+P.

A caracterização estrutural e espectroscópica aliada a técnicas quimiométricas permitiram obter informações sobre a influência do ORSK-L na matéria orgânica humificada nos solos experimentais. A aplicação de ORSK-L ao solo permite um aumento de estruturas recalcitrantes no solo, portanto, carbonos com menor taxa de mineralização, o que pressupõe estabilização e acúmulo de carbono a longo prazo. A incorporação deste tipo de fragmentos é predominantemente de natureza química aromática e alifática com baixa funcionalização, o que promove aumento da hidrofobicidade dos AH formados. Após suplementação no solo com N e P, parece ocorrer uma maior assimilação por parte dos microrganismos das estruturas mais lábeis e, mas, a hidrofobicidade se mantém, porém em menor intensidade. Portanto, é possível por tanto comprovar que o acúmulo de carbono estabilizados no solo tem origem no carbono pirolisado presente no ORSK-L e as estruturas mais lábeis provém do carbono húmico presente na formulação do organomineral.

- **Caracterização espectral dos AH presentes nos solos experimentais mediante ATR-FTIR**

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho oferece informações sobre a presença de grupamentos funcionais químicos na estrutura dos AH (Figura 48). Não é possível detectar mediante inspeção visual modificações estruturais em termos de presença e forma das bandas e, portanto, é possível indicar que mudanças na estrutura dos AH do solo pela incorporação de ORSK-L ainda são leves ou pouco intensas. Logo, os processos que acontecem com maior predomínio nesse primeiro momento são associações hidrofóbicas mais fracas.

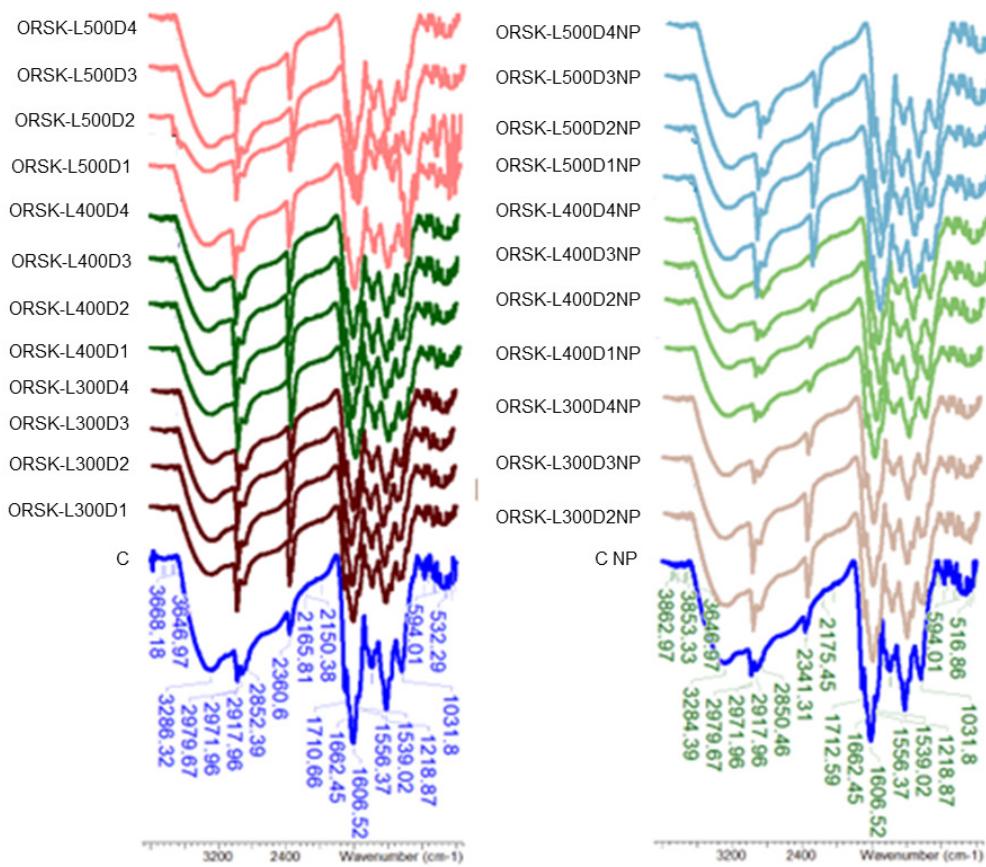


Figura 48. Espectros ATR-FTIR dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L.

A Tabela 8 mostra a assinalação dos espetros dos AH isolados. Em geral os grupamentos funcionais encontrados em ambas as condições são semelhantes e a presença de grupamentos químicos justifica os tipos de carbono observados mediante RMN. Como o tempo de estudo e coleta ainda não é suficiente para induzir intensas mudanças estruturais nos AH, o acesso a incorporações estruturais mediante interações mais fracas serão detectadas mediante aplicação de técnicas quimiométricas.

Tabela 8. Assinalação das bandas presentes nos espectros ATR-FTIR das amostras de AH obtidos dos solos experimentais.

Bandas de absorção (cm⁻¹)		Modos vibracionais ¹ /Grupamentos químicos
AH -NP	AH +NP	
3286,32	3284,39	ν O-H e N-H de álcool, fenóis, aminas, carboxílicos
2917,96	2979,67	ν _s C-H (CH ₂ e CH ₃ alifático); ν _{as} C-H (CH ₂ e CH ₃ alifático)
2852,39	2850,46	ν _s C-H (CH ₂ e CH ₃ alifático)
1710,66	1712,59	ν C=O de COOH e parcial associado a outros C=O
1662,45	1662,42	ν C=O de amidas (banda I de amida)
1606,52	1606,52	ν C=C aromático, ν _{as} COO ⁻
1556,37	1556,37	δ N-H; amidas II e ν C=C aromático
1500,44	-	ν C=C aromático

Continua...

Continuação da Tabela 8.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)		Modos vibracionais ¹ /Grupamentos químicos
AH -NP	AH +NP	
1218,87	1218,87	δ O-H e ν C-O de carboxilas; ν C-O de aril éter
-	-	ν O-H álcoois alifáticos; ν _{as} C-O-C (celulose e hemicelulose)
1031,80	1031,80	(polissacarídeos)

¹ν_s: estiramentos simétricos; ν_{as}: estiramentos assimétricos; δ: deformação.

- **Análises quimiométrica de componentes principais (FTIR-ATR) dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos com ORSK-L**

A Figura 49 mostra a PCA realizada para duas regiões dos espectros FTIR. As regiões foram selecionadas em função do predomínio das bandas que estão presentes nos AH. A PCA da região I sem suplementação de N e P mostrou um forte impacto da adição ao solo de ORSK-L nos grupamentos funcionais OH, NH e CH quando comparado com o controle.

A PC-1 (76% da variância tota explicada) separou a valores positivos o tratamento controle e ORSK-L300D1/ ORSK-L500D3 e a valores negativos os AH dos restantes tratamentos. Os resultados indicam que os tratamentos de ORSK-L400 sofrem as maiores modificações estruturais. A região II também mostrou um comportamento semelhante isolando o controle dos restantes tratamentos. Em termos químicos é possível indicar que grupamentos OH, NH, pertencentes a carboidratos e peptídeos, mais lábeis são mais rapidamente impactados pela adição de ORSK-L ao solo, confirmando os resultados mostrados na caracterização RMN.

A Figura 49 mostra a PCA para a região I (100% da variância tota explicada) dos AH presentes nos solos após suplementação com N e P. Após a acrescentar N e P ao solo, apenas onde ORSK-L500 foi adicionado, a maior temperatura do Biochar, teve as modificações mais intensas. A PCA da região II (94% da variância tota explicada), mostrou uma separação com o mesmo padrão obtido na região I.

Os resultados aqui observados podem reafirmar o observado na caracterização RMN, em geral, i) o aporte de estruturas recalcitrantes e carbonos estabilizados ocorre quando aplicados o ORSK-L300, 400 e 500, ii) após suplementação de N e P ao solo, a taxa de decomposição das estruturas pode acelerar, provavelmente devido ao aumento da atividade microbiana deixando apenas o ORSK-L500 (maior temperatura) como AH mais diferente, iii) as estruturais mais lábeis parecem sofrer a decomposição e transformação mais rapidamente.

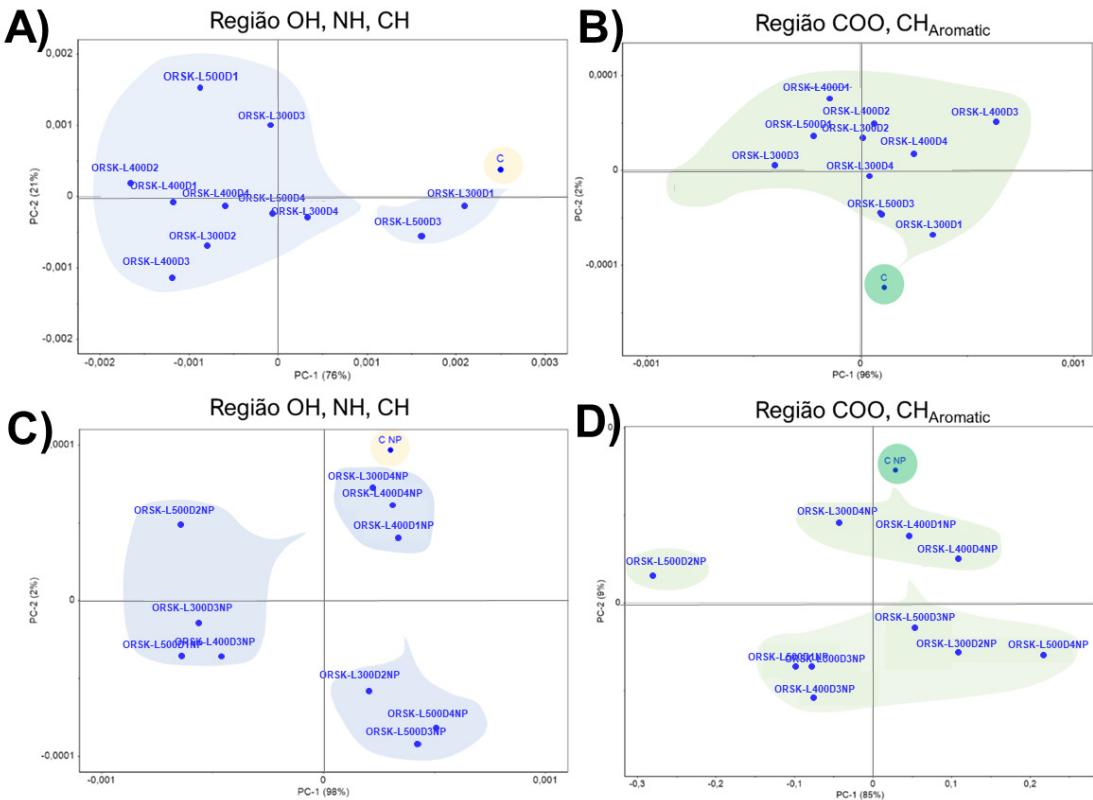


Figura 49. PCA ATR-FTIR realizada a partir dos espectros dos ácidos húmicos presentes nos solos dos experimentos onde foi aplicado ORSK-L. A e B) Tratamentos sem adição de N+P. C e D) Tratamentos com adição de N+P.

Não são muitos os estudos que mostram os efeitos da aplicação de Biochar na estrutura dos AH presentes no solo. No entanto, é bem conhecido na literatura internacional que os efeitos da MOS sobre a agregação do solo e sua fertilidade natural depende da qualidade estrutural, onde compostos mais lábeis são capazes de promover agregação no solo com maior estabilidade, enquanto as estruturas puramente aromáticas contribuem para o estoque de carbono, mas pouco para a formação de agregados (SARKER et al., 2018). Os estudos realizados por Amoakwah et al. (2020) onde foi aplicado Biochar em solo arenoso tropical, mostraram que é possível incrementar a quantidade de AF, AH e humina e ainda obter SH com massa molecular maior. Outros estudos relatam um aumento nos conteúdos de estruturas de baixa massa molecular no solo devido ao aumento da velocidade de humificação (CYBULAK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2021).

7.5.2 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-M aos 24 e aos 32 dias após semeadura

a) Análise de biomassa vegetal

As massas obtidas na coleta aos 24 DAS estão descritas na Figura 50. Observa-se nos pesos de raízes diferença significativa entre os tratamentos e controle, sendo maior peso encontrado no controle, entretanto, nos dados de massa seca (Figura 50B) alguns tratamentos ultrapassaram o peso do controle e a diferença estatística não foi evidenciada, mostrando que o peso de água poderia estar influenciando na massa fresca. Ainda na massa de raiz verifica-se interação entre os fatores organominerais e doses, com destaque para menor dose de ORSK-M400 (30 g kg^{-1}) e a maior dose de ORSK-M500 (120 g kg^{-1}). No tratamento com ORSK-M300

a dose de 30 g kg⁻¹ apresentou um pequeno decréscimo na massa seca, entretanto, todas as doses deste tratamento não mostraram aumentos acima do controle.

Nos dados de massa fresca de bainha (Figura 50A) não houve diferença estatística do controle para os tratamentos e, dentre os tratamentos, ORSK-M500 mostrou ser mais influente em maior massa, além disso, a menor dose proporcionou menor peso de massa fresca. Na massa seca a diferença estatística dos tratamentos para o controle foi assinalada, onde todos os tratamentos mostraram ter proporcionado maior produção de forma estatisticamente igual, em todas as doses.

Nas folhas, o efeito dos tratamentos em relação ao controle foi evidenciado tanto na massa fresca quanto na massa seca. Entretanto, somente na massa seca ORSK-M300 exerceu menor influência na produção de biomassa.

Nesse sentido, nota-se que o desenvolvimento de raízes foi semelhante para todos os tratamentos e controle, entretanto, a capacidade de desenvolvimento da parte aérea das plantas é alterada com a aplicação dos organominerais. Madari et al. (2006) relataram resultados semelhantes, onde Biochar de eucalipto apresentou um pequeno efeito na produção de massa seca das raízes de plantas de arroz, entretanto, melhorou significativamente o peso de bainha e folhas aos 28 DAS. Petter et al. (2012) também evidenciaram interação positiva entre o Biochar de eucalipto e a produção de massa seca de arroz aos 22 DAS. Um aumento de 100 a 320% na produção de massa seca de arroz foi relatado por Nehls (2002) com uma aplicação de 14 Mg ha⁻¹ de Biochar de eucalipto.

Fatores físicos podem estar envolvidos no aumento da produção de massa neste estudo, visto que os valores mais elevados foram encontrados nos organominerais produzidos com Biochar de eucalipto nas maiores temperaturas (400 e 500 °C). Um ponto importante é o aumento da capacidade de retenção de água com a adição de produtos que possuem Biochar em sua composição em solos de textura mais grosseira. É bastante relatado na literatura que Biochar aumenta a capacidade de retenção de água em solos arenosos e, consequentemente, contribui para um efeito positivo no rendimento, visto que há maior quantidade de água disponível para a planta (KARHU et al., 2011; PEREIRA et al., 2012; SOHI et al., 2010).

As propriedades químicas e estruturais dos organominerais também podem estar envolvidas na produção de massa, pois a aplicação de ORSK-M400 e ORSK-M500 acarretou valores mais elevados, sendo eles os que possui estrutura mais aromática (letra (e) do item 6.5.2, pag. 87), maior tamanho de partículas e menor dureza (letra (c) do item 6.5.2, pag. 84). Além disso, ORSK-M400 possui maior teor de P em sua composição, o que também pode melhorar o desenvolvimento vegetal.

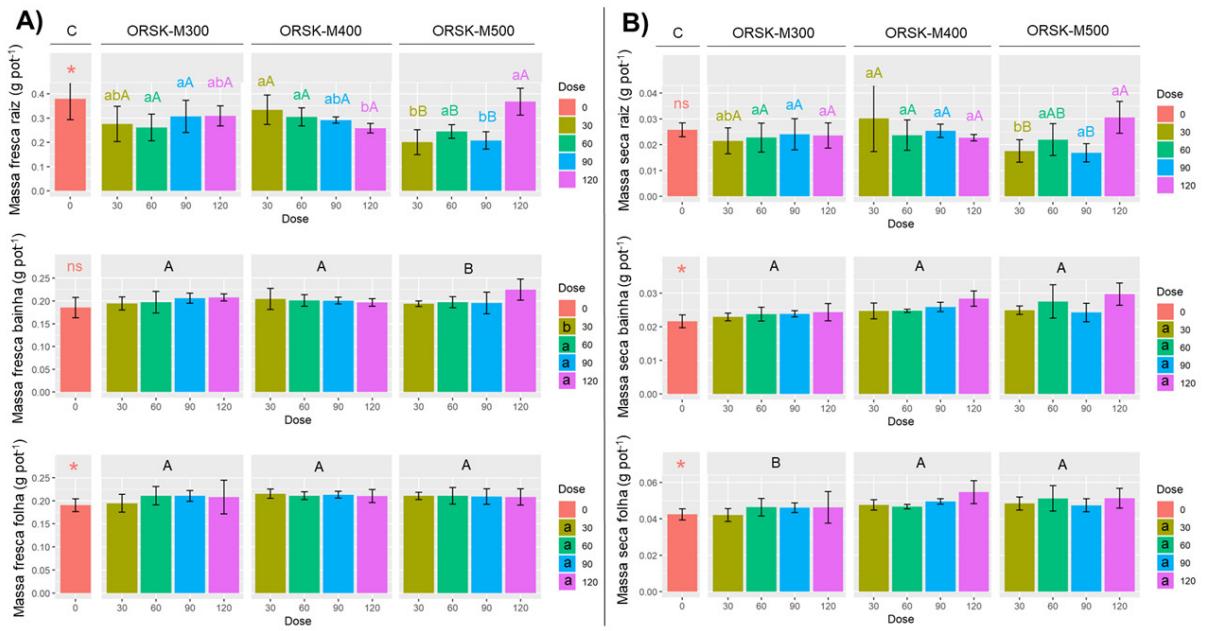


Figura 50. Biomassa vegetal aos 24 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

Aos 32 DAS (Figura 51), como esperado, os dados de massas fresca e seca foram mais elevados quando comparados ao da coleta anterior. O peso de raízes mostrou um aumento significativo nos tratamentos em relação ao controle, tanto em massa fresca quanto em massa seca. Houve interação entre os organominerais aplicados e as doses, entretanto, sem influência do adubo. Destaca-se a dose de 120 g kg⁻¹ de ORSK-M500 que proporcionou um aumento de massa de 25% em relação ao controle. Em ORSK-M300 e ORSK-M400 as doses tiveram efeitos semelhantes, em destaque 60 g kg⁻¹ com aumento com adição de N+P, que tiveram aumento de na faixa de 43 % e 38% respectivamente em massa seca.

Na bainha também houve influência dos tratamentos na produção das massas em comparação ao controle. A variação do organomineral parece não surtir efeitos diferentes estatisticamente, entretanto, a dose aplicada e a adubação adicional com N+P apresentaram efeitos na produção de massas fresca e seca. Nos três tratamentos, houve um aumento gradativo na medida que foi aumentada a dose, onde as doses mais elevadas foram mais eficientes em todos eles, chegando a um aumento da faixa de 35% na dose de 120 g kg⁻¹ de ORSK-M500, com a adição de N+P. Houve diferença significativa da aplicação de N+P em todas as doses, proporcionando um aumento de 27% na menor dose (30 g kg⁻¹) em relação a massa sem N+P, o que mostra que sem o adubo a produção de biomassa foi abaixo do controle, entretanto, a adição dos nutrientes proporcionaram aumento, sendo a massa maior que do controle.

Nas folhas ao obter a massa seca foi possível verificar diferença estatística entre a aplicação dos organominerais, o que não foi encontrado na massa fresca. Em contrapartida, as doses não apresentaram efeitos entre os tratamentos, mas os tratamentos com aplicação de N+P novamente mostraram melhorar a eficiência na produção de massa.

Em estudo com Biochar de eucalipto, Madari et al. (2006) não evidenciaram efeito benéfico significativo na produção de massa seca após 28 DAS em plantas. Isso mostra que, além do Biochar, os outros componentes presentes na formulação dos organominerais também estão envolvidos no desenvolvimento das plantas.

Como os valores nutricionais dos organominerais são diferentes, devido à composição natural do Biochar, ORSK-M400 e ORSK-M500 apresentam teor de K mais elevado, entretanto, isso não deve estar influenciando, pois, as doses foram calculadas de maneira que a quantidade de K ficasse padrão para todos os ORSK. Nesse sentido, em questões nutricionais, ORSK-M400 apresenta concentração de P mais elevada que os demais, o que pode estar ligado com a sua maior influência na produção de massa seca, mesmo nos tratamentos sem a adição de N+P. Entretanto, como houve efeito significativo na adição do adubo, é possível inferir que apenas os teores de N e P disponíveis naturalmente nos organominerais não são suficientes para o requerido pelas plantas, entretanto, não se pode descartar que mesmo sem o adubo os organominerais deram condições para as plantas se desenvolverem melhor que no controle.

A alta produção de massa seca nas raízes pode estar ligada a alguns fatores, como por exemplo a presença de partículas de Biochar nos pelos radiculares. Nas raízes de arroz, logo nas primeiras semanas de crescimento, forma-se uma camada que, à medida que as raízes se alongam, as partículas dos organominerais sãoaderidas às raízes (CHEW et al., 2020; PRENDERGAST-MILLER; DUVALL; SOHI, 2014). Essa característica foi notada durante a coleta, onde foi possível verificar a presença de ORSK aderidos às raízes.

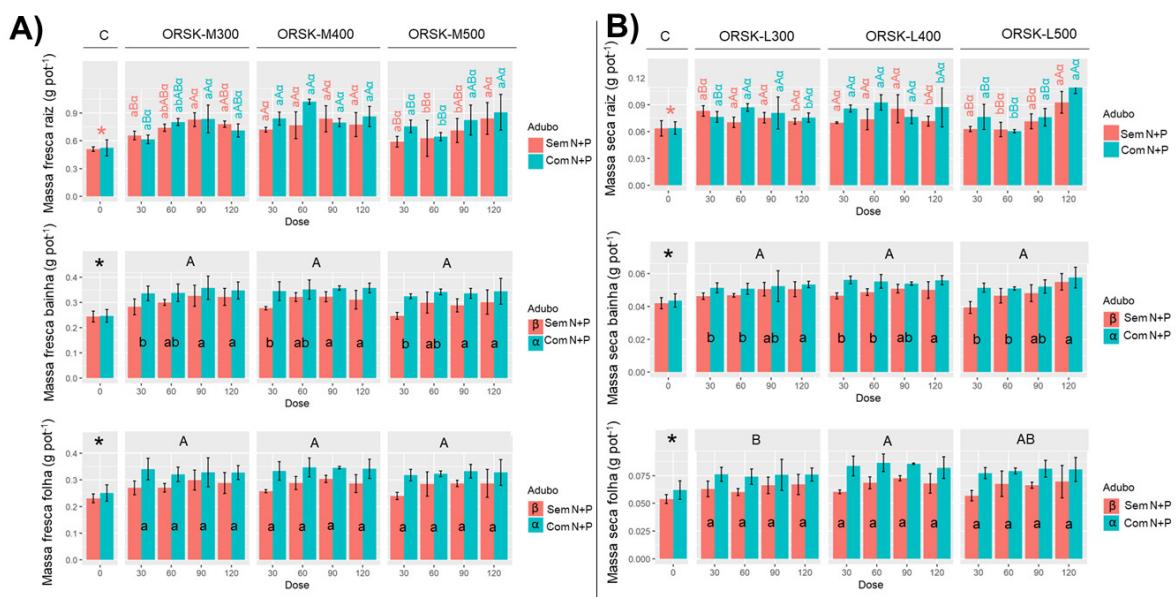


Figura 51. Biomassa vegetal aos 32 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes correspondem a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes correspondem a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes correspondem a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

b) Análise das concentrações de K⁺ nas raízes, bainhas e folhas

Os dados das concentrações de K⁺ nas raízes, bainhas e folhas aos 24 DAS estão ilustradas na Figura 52. Nas raízes os tratamentos mostraram efeito positivo no aumento da concentração de K⁺ em relação ao controle. Em ORSK-M300 e ORSK-400 o efeito foi mais evidente, principalmente nas doses mais elevadas, onde ORSK-M300 nas doses de 30 e 60 g kg⁻¹ aumentaram o acúmulo de K⁺ em torno de 40% e ORSK-M400 em torno de 45 % na dose de 120 g kg⁻¹. O efeito na bainha foi menos evidente, porque não foi constatada diferença estatística entre a aplicação dos organominerais e o controle. Entretanto, dentre os tratamentos,

ORSK-M300 promoveu um pequeno aumento de 4% na dose de 60 g kg⁻¹ comparada à mesma dose de ORSK-M500. Em contrapartida, nas folhas os efeitos da aplicação dos tratamentos foram evidenciados em relação ao controle, com aumento em torno de 27%, entretanto, sem diferença estatística entre os organominerais.

O aumento de K⁺ nas plantas também foi relatado por Chew et al. (2020) com a aplicação de fertilizante produzido com Biochar. O Biochar presente nos organominerais podem adsorver os exsudatos radiculares, o que pode causar uma dissolução dos compostos minerais dentro dos poros e aumentar a disponibilidade dos nutrientes, ainda, pode também resultar em outros locais adicionais de adsorção de moléculas orgânicas (PRENDERGAST-MILLER; DUVALL; SOHI, 2014). Nesse sentido, Chew et al. (2020) também relataram que o Biochar também pode aderir-se às raízes do arroz, o que altera o pH e a abundância de microrganismos específicos que aumentam a disponibilidade de nutrientes. Deste modo, o contato entre Biochar e pelos radiculares e a presença de microrganismos eleva a capacidade de armazenar e liberar íons e elétrons de nutrientes, o que pode facilitar que a planta absorva os nutrientes quando necessário (CHEW et al., 2020; SUN et al., 2017).

Além disso, a estrutura mais alifática de ORSK-M300 e ORSK-400 e a maior presença de grupos funcionais, como os carboxílicos, melhora a disponibilidade de K⁺ para a planta prontamente utilizá-lo.

Nos resultados da concentração de K⁺ da coleta realiza aos 32 DAS (Figura 52B) já é possível verificar uma influência maior tanto dos fertilizantes e doses, quanto do adubo, em comparação com a coleta anterior. Nos dados de raiz foi constatada atuação dos tratamentos no aumento do teor de K⁺. Nota-se também uma interação entre os fatores fertilizante, dose e adubo. A adubação com N+P apresentou efeitos distintos nas diferentes doses. Na dose de 90 g kg⁻¹ ela gerou um efeito positivo, aumentando 12% em ORSK-M300 e ORSK-M400 e 43 % em ORSK-M400 em relação a dose sem N+P, e 91 % em relação ao controle com N+P. Contrariamente, na dose de 120 g kg⁻¹ a adubação causou um efeito de redução da concentração de K⁺ em comparação à mesma dose sem N+P.

Na bainha também houve contribuição positiva dos organominerais na concentração de K⁺ principalmente ORSK-M300, que apresentou efeitos satisfatórios nas maiores doses de 90 e 120 g kg⁻¹. A adição do adubo contribuiu positivamente na maioria dos tratamentos e doses, com destaque também nas doses de 90 e 120 g kg⁻¹ de ORSK-M300.

Nos teores de K⁺ nas folhas não houve diferença estatística dos tratamentos para o controle, entretanto houve interação entre os fatores. A aplicação de ORSK-M300, principalmente nas doses 30, 60 e 90 g kg⁻¹ proporcionou maior acúmulo de K⁺, com destaque para a dose de 60 g kg⁻¹ que proporcionou o acúmulo de 77 % a mais em relação ao controle sem a adição de N+P. A adubação adicional com N+P não influenciou significativamente no teor de K⁺ nas folhas.

Na raiz, apesar da dose 120 g kg⁻¹ possuir maior concentração de K⁺, a adição do adubo pode ter proporcionado uma competição pelos sítios de adsorção entre, principalmente, K⁺ e NH₄⁺ (HOU et al., 2019).

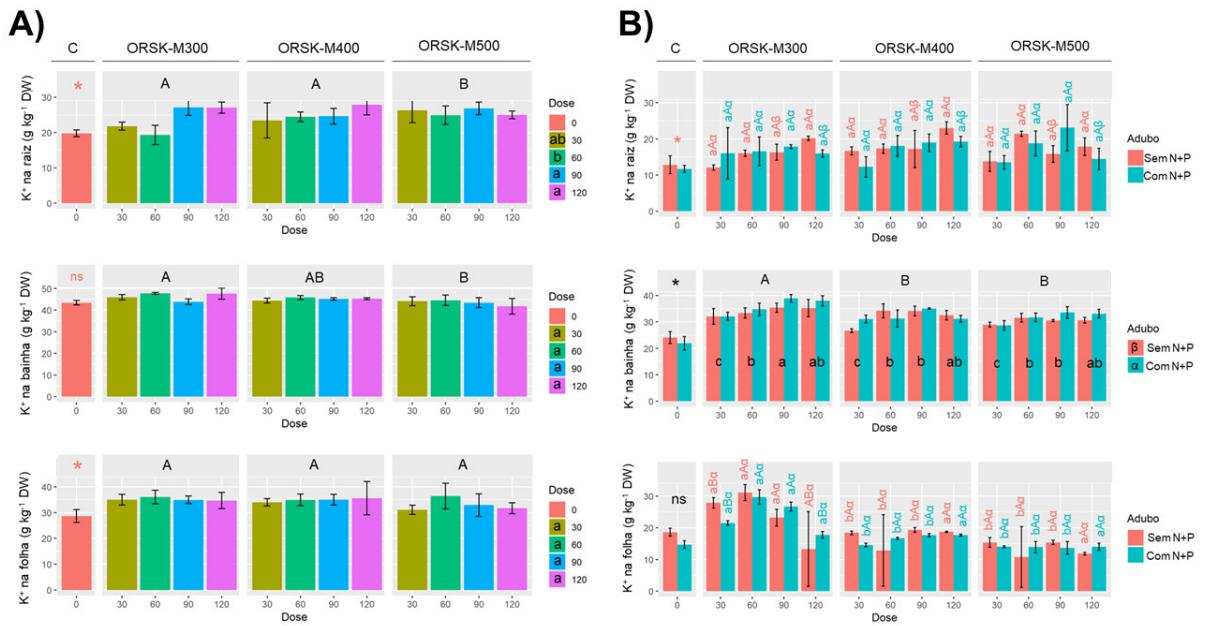


Figura 52. Teor de K^+ nas raízes, bainhas e folhas das plantas. A) Coleta aos 24 DAS; B) Coleta aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

c) Análise das concentrações de COT e K^+ no solo

Nos teores de COT aos 24 DAS (Figura 53A) a aplicação dos organominerais não expressou num efeito significativo em relação ao controle. Entretanto, dentre os tratamentos nota-se uma interação dos fatores, que mostra que no ORSK-M300 o maior acúmulo de COT foi na dose mais elevada. Comportamento inverso foi constatado, no qual ORSK-M400 e ORSK-M500 nas menores doses (30 e 60 g kg^{-1}) já proporcionaram maior acúmulo de COT. Nos dados da coleta aos 32 DAS (Figura 53B) não houve um acúmulo tão intenso, entretanto, comportamento semelhante dos organominerais constituídos por Biochar nas temperaturas mais altas novamente proporcionaram um efeito mais notório. Na primeira coleta o maior acúmulo pode estar sendo influenciado também pela presente de substâncias orgânicas mais lábeis, como o AH, o qual também é um constituinte do Biochar.

Os AH proporcionam um aporte de carbono mais imediato, entretanto, por serem mais facilmente decompostos, esse conteúdo não é mantido num prazo maior, como é o caso do Biochar. O aporte de carbono orgânico a curto prazo também é importante, pois ajudam a construir um estoque até que um equilíbrio seja alcançado, no qual as taxas de entrada e decomposição se igualam, devido à mineralização (SINGH et al., 2015). Entretanto, esse aspecto também é importante da disponibilização de nutrientes que são necessários de imediato.

Em contrapartida o teor de COT na segunda coleta pode estar sendo refletido mais pela presença do Biochar. Biochar derivado de madeira produzido em temperaturas acima de 400°C tem um tempo médio de residência no solo de centenas a mil anos (KUZYAKOV; BOGOMOLOVA; GLASER, 2014; KUZYAKOV; GAVRICHKOVA, 2010; SINGH; COWIE; SMERNIK, 2012; WANG; XIONG; KUZYAKOV, 2016). Além disso, a temperatura elevada do Biochar proporciona uma estrutura totalmente recalcitrante e persistente, diferentemente de Biochar pirolisado e temperatura mais baixa (300°C) que ocorre a secagem,

despolimerização e liberação de gases voláteis, mantendo ainda uma estrutura funcionalizada e mais alifática (SINGH et al., 2015).

Os teores de K⁺ nos solos após a coleta aos 24 e 32 DAS estão detalhados na Figura 53C. Os solos da primeira coleta (24 DAS) tiveram o teor de K⁺ elevado com a aplicação dos tratamentos com todos os organominerais confrontado com o do controle. Dentre os tratamentos não apresentou diferença significativa, no entanto, houve ação das doses, das quais 90 e 120 g kg⁻¹ proporcionaram aumento de 17 % e 29 % respectivamente.

Nos resultados da coleta aos 32 DAS, o teor de K⁺ mostrou uma variação intensa, caracterizada por uma queda nos solos que foram tratados com os organominerais contraposto ao solo controle. Confrontando esses dados com os dados de teor do nutriente nas plantas verifica-se que o tratamento ORSK-M300, que teve maior acúmulo nas partes das plantas (raiz, bainha e folha), mostrou os menores valores de K⁺ no solo.

Além disso, outras interações podem estar influenciando no teor de K⁺ no solo, dentre elas, o mecanismo de reabsorção presente nos Biochars. Isso porque a superfície do Biochar presente no organomineral está em constante interação com o solo, na qual, através da atração eletrostática proporcionada pelos grupos funcionais presentes na estrutura, o potássio pode ser reabsorvido e o teor do solo reduzido (LUO et al., 2021). No controle, onde não há a presença do organomineral, não houve essa redução, pelo contrário, o teor foi mais elevado que o obtido na coleta aos 24 DAS. Esse mecanismo é importante pois, o Biochar aos reabsorver os íons de K⁺ do solo, pode proteger o nutriente de ser perdido por lixiviação, o que pode ser benéfico quanto a constante disponibilidade do nutriente no solo.

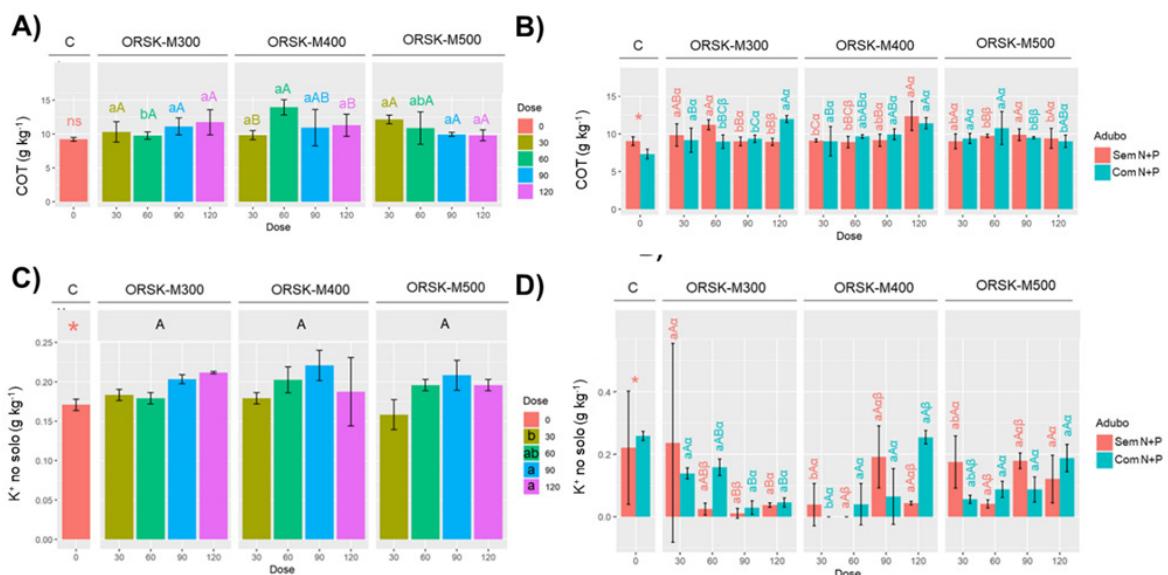


Figura 53. Teor de K⁺ no solo. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fatores adubo. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

7.5.3 Análise dos efeitos da aplicação de ORSK-C aos 24 e aos 32 Dias após semeadura

a) Análise de biomassa vegetal

A massa fresca obtida na coleta aos 24 DAS (Figura 54A) apresentou um aumento de peso nas raízes das plantas com a aplicação dos organominerais, quando comparados ao

controle. Também houve interação entre organomineral e dose, onde em ORSK-300 a dose de 90 g kg⁻¹ proporcionou um aumento de 40 % na produção de massa em relação ao controle. Na aplicação de ORSK-C400 a massa fresca não diferiu dentre as doses, aumentando o máximo de 44 % na dose 90 g kg⁻¹. Aumento semelhante foi resultado da aplicação de 120 g kg⁻¹ de ORSK-C500. No entanto, nos dados de massa seca (Figura 54B) a aplicação dos organominerais não beneficiou o aumento de massa seca diferindo estatisticamente, em que ORSK-C400 e ORSK-C500 são maiores. Mas a dose de 120 g kg⁻¹ ainda assim proporcionou um ganho de biomassa em relação ao controle.

Na massa fresca de bainha os tratamentos colaboraram para o aumento de biomassa em relação ao controle, entretanto não houve diferença estatística dentre os organominerais e as doses. Esse mesmo padrão foi evidente no peso de massa seca, não diferindo estatisticamente entre os organominerais e nem entre as doses, mostrando efeito semelhante de todos.

Nas folhas os dados de massa fresca não mostram diferença significativa dos tratamentos em relação ao controle, apenas diferença dentre as doses, onde a dose de 90 g kg⁻¹ foi mais benéfica na geração de massa com aumento na faixa de 20 %. Entretanto, após a secagem, os efeitos dos tratamentos foram mais evidentes, em relação ao controle, principalmente na dose de 90 g kg⁻¹ e do ORSK-C500, conforme havia sido encontrado na massa fresca.

Com a aplicação dos organominerais produzidos a base de Biochar de cavaco de eucalipto, nota-se que na primeira coleta os efeitos foram refletidos na raiz e nas folhas da planta. Resultados semelhantes foram encontrados por Chew et al. (2020), nos quais o fertilizante a base de Biochar promoveu um aumento da massa fresca e da massa seca de 67% e 82%, respectivamente, da parte aérea das plantas de arroz. (PUGA et al., 2020) também relataram que o fertilizante à base de Biochar (BN51/10 e BN40/17) promoveu aumentos da biomassa de milho devido à sua propriedade de liberação lenta.

As propriedades dos organominerais influenciam diretamente o ambiente em que a planta se desenvolve. Neste caso, a partir dos dados da caracterização dos ORSK-C, nota-se que ORSK-C500, que apresentou um efeito mais significativo na produção de biomassa aos 24 DAS. Este possui uma dureza menor que os demais, maior diâmetro de partículas, maior quantidade de partículas e maior valor de PDI, que caracteriza uma dispersão mais heterogênea e presença de aglomerados. Essas propriedades mostram que o grânulo ao ser inserido no solo tem um rápido desprendimento das partículas, que também pode ser notada no teste de condutividade elétrica, entretanto, ainda há grande formação de aglomerados, que podem ser atribuídos à estrutura mais aromática. Essas características nas primeiras semanas de plantio podem ter influenciado tanto na liberação lenta dos nutrientes, como também na melhora das condições para o desenvolvimento vegetal, por exemplo, aumentando a porosidade e proporcionando melhor ambiente para desenvolvimento das raízes e melhora do acondicionamento de água em seus poros (NI; LIU; LÜ, 2009; SIM et al., 2021).

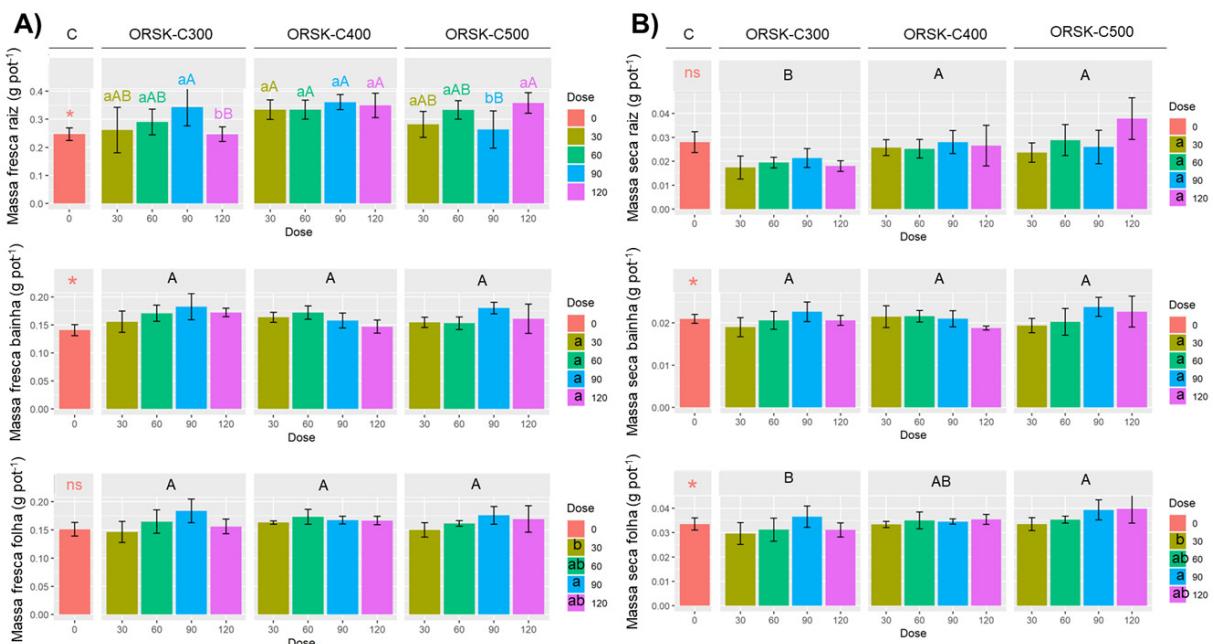


Figura 54. Biomassa vegetal aos 24 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

Na coleta aos 32 DAS os dados de massa fresca de raízes (Figura 55A) mostram interação estatística entre os organominerais, doses e adubos, entretanto, sem efeito positivo em relação ao controle. Em ORSK-C300 o efeito foi refletido na menor dose (30 g kg^{-1}), principalmente com a aplicação do adubo N+P. Em ORSK-C400 o efeito aparece na maior dose (120 g kg^{-1}) e para ORSK-C500 não houve diferença estatística. Nota-se que a aplicação do adubo N+P agiu de forma positiva em todos os tratamentos, principalmente em ORSK-C500. Ao avaliar a massa seca de raiz (Figura 55B) observa-se um comportamento diferente, no qual a aplicação dos tratamentos gerou efeito positivo na massa em relação ao controle, o que não apareceu na massa fresca. O efeito do adubo foi claramente evidenciado, onde os tratamentos que receberam a adição de N+P apresentaram aumento significativo, principalmente em ORSK-C400 nas maiores doses de 90 g kg^{-1} e 120 g kg^{-1} , que resultaram num incremento de 35 % e 75 % respectivamente, em relação ao mesmo tratamento sem N+P.

Nos dados de massa fresca de bainha obteve-se efeitos positivo da aplicação dos organominerais em relação ao controle, com aumento mais expressivo na dose de 90 g kg^{-1} . A aplicação de adubo gerou efeito no aumento de produção de massa fresca em todos os tratamentos. Na massa seca da bainha a aplicação dos organominerais não surtiu diferença estatística em comparação ao controle, assim como a variação do organomineral e a dose, entretanto, o efeito foi evidenciado na aplicação do adubo, o qual aumentou 22 % na dose de 30 g kg^{-1} de ORSK-C300, 21 % na dose de 120 g kg^{-1} de ORSK-C400 e 38 % na dose de 30 g kg^{-1} em ORSK-C500.

Em relação às folhas, a massa fresca teve efeito da aplicação do adubo, visto que os diferentes organominerais e as diferentes doses não apresentaram diferença estatística. Entretanto, na massa seca o efeito da aplicação dos tratamentos em relação ao controle foi destacado. Os organominerais as doses deles aplicadas agiram de forma semelhante no aumento de massa seca, sendo novamente assinalada a influência da adubação com N+P, que aumentou a massa seca tanto no controle, quanto nos tratamentos, principalmente em ORSK-C400 na dose de 30 g kg^{-1} , com aumento de 49 %.

A massa seca, principalmente de raízes, foi consideravelmente mais alta que da coleta anterior, principalmente com a aplicação de N+P. Essa característica pode estar relacionada com dois fatores, a taxa em que a planta está se desenvolvendo e as reações ocasionadas pela adição dos organominerais. (JOSEPH et al., 2021) relataram que após 30 dias da aplicação, o Biochar entra numa segunda fase, na qual as superfícies reativas presentes geram maior efeito no crescimento e no rendimento. Esses efeitos foram evidenciados na aplicação de todos organominerais, mostrando que após 30 dias o comportamento deles tanto no solo quanto na interação com a planta é semelhante.

Essa melhora no rendimento também foi relatada por Liao, Drake & Thomas (2022), com a aplicação de fertilizante à base de Biochar encapsulado. Ainda mais, as mudanças nas características físicas do solo que aconteceram no decorrer do tempo também podem ter melhorado as condições para o desenvolvimento das raízes.

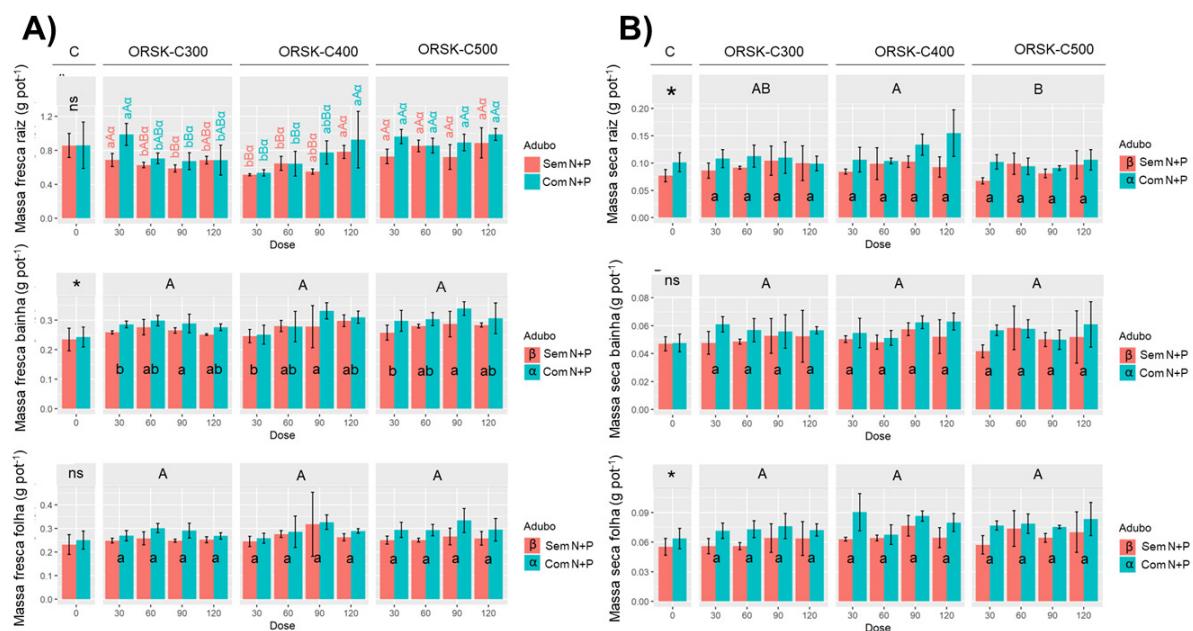


Figura 55. Biomassa vegetal aos 32 DAS. A) Massa fresca; B) Massa seca. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas diferentes corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle

c) Análise das concentrações de K⁺ nas plantas de arroz

A Figura 56 mostra os teores de K⁺ nas raízes, bainhas e folhas das plantas de arroz. Os efeitos da aplicação dos organominerais na concentração de K⁺ na raiz na coleta de 24 DAS não foi significativo estatisticamente em relação ao controle (Figura 56A). No entanto, as doses de 60 g kg⁻¹ de ORSK-C300 e 120 g kg⁻¹ de ORSK-C500 pareceram proporcionar um maior acúmulo, aumentando 66 % e 55 % respectivamente.

Na bainha apesar de não ter sido constatada diferença estatística dos tratamentos para o controle, ORSK-C300 apresentou os maiores valores de K⁺ na maior dose (120 g kg⁻¹), aumentando em torno de 25 %.

O teor de K⁺ nas folhas os tratamentos mostraram efeito positivo no aumento em comparação ao controle, entretanto, dentre os organominerais e as doses não houve diferença significativa. Isso mostra uma maior homogeneidade da disponibilidade de K⁺ nas plantas.

Aos 32 DAS (Figura 56B) a homogeneidade constatada na coleta anterior não aparece mais. Nas raízes a adição dos organominerais proporcionou um aumento significativo da concentração de K⁺. Além disso, houve interação entre os fatores adubo e dose, expressada por uma pequena redução do teor na dose de 30 g kg⁻¹ com a aplicação de N+P. Ainda mais, nos tratamentos sem N+P a dose de 120 g kg⁻¹ apresentou aumento no teor de K⁺ e nos tratamentos com N+P a dose de 30 g kg⁻¹ apresentou uma pequena redução significativa.

Nas bainhas o efeito dos tratamentos ficou mais evidente sendo maior em relação ao controle. Neste caso, houve um aumento gradual do teor de K⁺ na medida que a dose foi aumentada, ainda, a adição de ORSK-C400 e ORSK-C500 favoreceu mais para esse acúmulo de maneira significativa, os quais elevaram 50 % o teor de K⁺ quando comparados ao controle. A aplicação do adubo não mostrou efeito significativo estatisticamente.

O teor de K⁺ nas folhas também foi alterado com a aplicação dos organominerais, que proporcionaram um aumento relevante, principalmente nas maiores doses. A dose de 120 g kg⁻¹ do ORSK-C300 gerou um aumento de 100 % em comparação ao controle e ORSK-C500 aumentou 85 % na dose também de 120 g kg⁻¹. A adição do adubo N+P gerou um efeito nulo ou negativo, que reduziu o teor de K⁺ nas folhas.

O papel essencial que K⁺ exerce na planta sendo um cátion osmoticamente ativo que atua na expansão celular impulsionada pelo turgor é bem relatado na literatura (CHRISTIAN et al., 2006; DOLAN; DAVIES, 2004; TAKAHASHI; KINOSHITA, 2016). Além disso, o K⁺ participa no crescimento de pelo radicular, os quais desempenham papéis importantes na interação planta/solo, através da absorção de nutrientes e a interação com microrganismos (DATTA et al., 2011). De acordo com Sustr, Soukup & Tylova (2019), existe uma participação do K⁺ no carregamento de carboidratos no floema, o qual é transportado em grandes quantidades. Mais de 40 % do K⁺ absorvido pelas raízes é recirculado, transportado pela corrente ascendente de transpiração do xilema. Quando há estresse salino, esse transporte pode chegar a 70 % para poder suprir a demanda da parte aérea (DIETER JESCHKE; ATKINS; PATE, 1985; JOHANSSON et al., 2006), o que não é o caso deste experimento, pois mesmo após o transporte, a raiz ainda possui concentração considerável de K⁺.

O teor de K⁺ em todas as partes das plantas da coleta de 32 DAS apresentaram uma redução em comparação com a coleta de 24 DAS. Isso mostra que a quantidade de K⁺ absorvida até a primeira coleta foi o suficiente para a planta continuar a se desenvolver, visto que houve um aumento de biomassa.

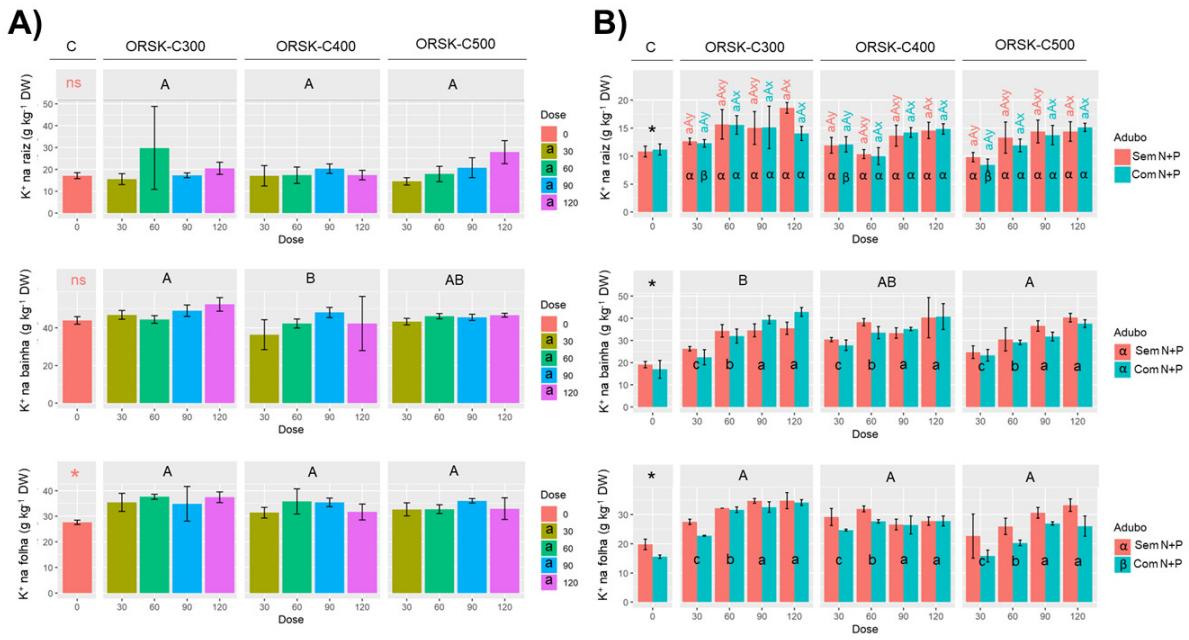


Figura 56. Teor de K^+ nas raízes, bainhas e folhas das plantas. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras “x” a “z” corresponde a diferença estatística do fator dose dentro de fator adubo no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo dentro de cada dose no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatística dos tratamentos em relação ao controle.

d) Análise de COT e K^+ no solo

Os teores de COT no solo da coleta aos 24 DAS (Figura 57), apesar de não apresentar diferença estatística em comparação ao controle, variou significativamente entre os tratamentos. Houve interação entre os fatores organomineral e dose, onde na dose de 30 g kg^{-1} ORSK-C400 apresentou maior acúmulo, na dose de 60 g kg^{-1} maior teor em ORSK-C300, na dose de 90 g kg^{-1} em ORSK-300 e na dose de 120 g kg^{-1} em ORSK-C300. Em ORSK-C300 a dose mais eficiente em acumular COT foi a de 60, em ORSK-C400 e ORSK-C500 não houve variação estatística.

Aos 32 DAS o teor de COT foi aumentado com os tratamentos em relação ao controle (Figura 57B). Houve interação entre os tratamentos, dose e adubo, onde as doses em ORSK-C300 geraram efeitos semelhantes aos tratamentos sem N+P, e, nos tratamentos com N+P a dose de 30 g kg^{-1} acumulou mais COT no solo. O que ocorreu semelhantemente em ORSK-C400, entretanto, houve maior acúmulo com 120 g kg^{-1} no organomineral aplicado. Em ORSK-C500 o teor de COT mais alto ocorreu na maior dose. ORSK-C500 proporcionou o maior acúmulo de COT, em ambos os tratamentos, sem e com N+P, em torno de 30 % e 75 % respectivamente.

Lima et al relataram que a adição de Biochar produzido a $530\text{ }^\circ\text{C}$ em solo arenoso proporcionou um aumento de 13 % de COT em relação ao solo controle. A alta temperatura de pirólise os grupos de hidrogênio e oxigênio são liberados, como constatado no capítulo anterior, o que contribui para o aumento do teor de C (KAVITHA et al., 2018). Donagemma et al. (2016) relataram que os solos arenosos de diversas partes do Brasil possuem COT na faixa de 0,1 a $12,1\text{ g kg}^{-1}$, corroborando com os resultados deste trabalho. Diversos outros trabalhos reportaram aumento do teor de COT em solo tratado com Biochar (AGEGNEHU et al., 2016b;

BHADURI et al., 2016; UZOMA et al., 2011; ZHENG et al., 2016). Esse aumento pode ser atribuído, principalmente, a maior proteção física que é gerada com o Biochar, resultando no maior armazenamento de carbono e pelo alto teor de carbono orgânico recalcitrante presente no Biochar (HE et al., 2017; WANG et al., 2017; ZAVALLONI et al., 2011). Portanto, o aumento de COT está principalmente ligado à estabilidade química do Biochar. Ojeda et al. (2015), o que torna uma ferramenta importante na regeneração desses solos pobres em matéria orgânica.

Os teores de K^+ do solo aos 24 DAS mostrou diferença estatística entre os tratamento e controle (Figura 57C). Dentre os tratamentos, houve interação entre os fatores organomineral e dose, onde em ORSK-C300 a dose de 120 g kg^{-1} propiciou maiores teores de K^+ ao solo. Na aplicação do ORSK-C400 as doses não diferiram estatisticamente, entretanto destaca-se a dose de 60 g kg^{-1} , que aumentou em torno de 91 % em relação ao controle. A mesma dose também proporcionou efeitos maiores na aplicação de ORSK-C500. Aos 32 DAS (Figura 57D), a maioria dos tratamentos manteve o teor de K^+ acima do controle, principalmente ORSK-C500 na dose de 30 g kg^{-1} . Porem são baixos como consequência da retirada pelas plantas por meio da absorção do K.

Os resultados mostram que apesar de o ORSK-C500 não ter sido o que gerou mais massa na segunda coleta, parece ser o que libera o K de forma mais rápido, visto que o aporte de nutriente foi maior na planta com este tratamento e, mesmo assim, os teores no solo ainda permaneceram mais altos. O que corrobora com os resultados relatados da condutividade elétrica, sendo deste maior que de ORSK-C300 e ORSK-C400.

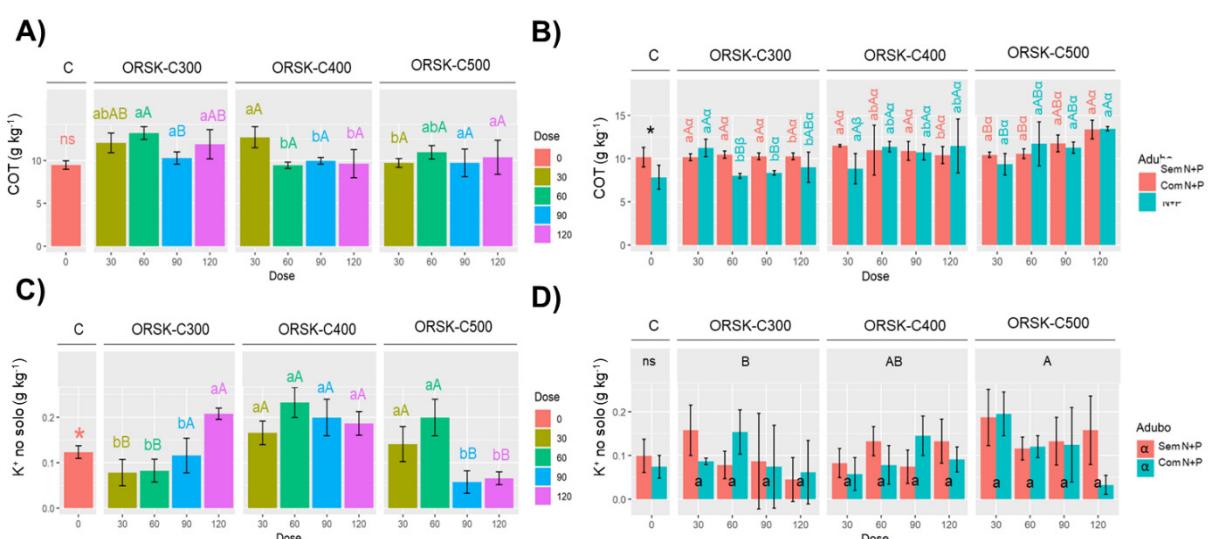


Figura 57. Teores de COT e K^+ no solo. A) Coleta aos 24 DAS; B) Coleta aos 32 DAS. Letras minúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator dose no teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas diferentes corresponde a diferença estatística do fator organomineral no teste Tukey a 5%. Letras gregas corresponde a diferença estatística do fator adubo no teste Tukey a 5%. * corresponde a diferenças estatísticas dos tratamentos em relação ao controle.

7.6 CONCLUSÕES

A aplicação dos ORSK teve um papel importante no acúmulo de carbono orgânico total no material de solo de textura arenosa, assim como também no fornecimento de nutrientes, especialmente o K, tanto do solo quanto da planta.

Com apenas uma aplicação, os ORSK mostraram efeitos claros e potenciais que justificam a tecnologia *multitarget*, aumentam a quantidade de COT no solo, aumentam o fornecimento de K para as plantas, aumentam a quantidade de C-recalcitrante no solo, promovem a presença de estruturas bioativas e o crescimento e desenvolvimento das plantas.

No experimento com ORSK-L, os pesos de massa fresca e seca tiveram maior aumento com a aplicação de ORSK-L300, principalmente na dose de 60 kg ha⁻¹, tanto na coleta aos 24 DAS quanto aos 32 DAS, que teve um incremento de massa com a aplicação de N+P. Esse efeito positivo de ORSK-L300 também foi evidente nos teores de K⁺ tanto em raiz, bainha e folha com a aplicação da maior dose (120 g kg⁻¹). O teor de COT teve maior acúmulo com dose elevada de 120 g kg⁻¹ de ORSK-L300 e ORSK-L400 e dose menor (30 g kg⁻¹) de ORSK-L500, o qual também mostrou maior efetividade na coleta aos 32 DAS. O teor de K⁺ no solo foi efetivamente elevado com a aplicação de 120 g kg⁻¹ de ORSK-L300.

No experimento com ORSK-M a aplicação de ORSK-M500 na maior dose (120 g kg⁻¹) exerceu maior efeito no conteúdo de massa fresca. Na massa seca ORSK-M400 (30 g kg⁻¹ e 60 g kg⁻¹) teve maior influência. Em ORSK-M300 e ORSK-M400 o efeito foi mais evidente no aumento do teor de K⁺, nas maiores doses, principalmente nas raízes e folhas. Na segunda coleta ORSK-M300 mostrou maior eficiência. O teor de COT no solo aumentou com a aplicação de maior dose de ORSK-M300 e ORSK-M400 e a menor dose de ORSK-M500. O teor de K⁺ no solo foi mais elevado com a aplicação da maior dose de todos os ORSK na primeira coleta, entretanto, houve uma queda significativa na segunda coleta.

No experimento com ORSK-C os pesos de massa fresca e seca foram maiores com a aplicação das maiores doses 60 g kg⁻¹ e 120 g kg⁻¹, principalmente e ORSK-C500 na primeira coleta. Na segunda apenas na raiz houve um melhor acúmulo com a aplicação de ORSK-C500, não diferindo nas demais partes da planta. Os teores de K⁺ na planta foram mais elevados com a aplicação de ORSK-C300 na primeira coleta e ORSK-C500 na segunda coleta, não apresentando diferença entre as doses, entretanto, decréscimo com a aplicação de N+P. No solo o teor de COT teve maior acúmulo na primeira coleta nas menores doses de ORSK-C300 e ORSK-C400 e, na segunda coleta, na maior dose de ORSK-C500. A concentração de K⁺ no solo aumentou com a aplicação de 60 g kg⁻¹ de ORSK-C400 na primeira coleta e na dose de 30 g kg⁻¹ de ORSK-C500 nos tratamentos sem e com N+P.

Como esperado, a intensidade do efeito para cada ORSK é dependente das características químicas estruturais e compostionais dos constituintes. Cada ORSK obtido de Biochar de diferentes biomassas produziu efeitos também diferentes quando aplicados ao solo no cultivo de arroz. Entretanto, os resultados mostram que as bases utilizadas para a construção desse organominerais são eficientes e possuem efeitos potenciais para serem utilizados tanto na regeneração do solo, quanto na liberação mais lenta de K. Por tanto, propomos aqui uma nova classe de fertilizantes regeneradores de solo, que no melhor de nosso conhecimento, ainda não está estabelecida e não há no registro de patentes.

8. CONCLUSÕES GERAIS

Nesta tese foram geradas as bases para a implementação de tecnologia inédita para a elaboração de nova linha de organominerais. Foram estabelecidas as bases para a ação *multitarget*: efeito no acúmulo de carbono orgânico e carbono recalcitrante microestruturados em solos de textura arenosa, aumento na tomada de potássio pelas plantas e estímulo do crescimento e desenvolvimento.

A caracterização dos Biochars artesanais permitiu concluir que existem diferenças químicas e estruturais entre eles, as quais podem gerar efeitos também diferentes tanto no solo, quanto no cultivo. Esses diferentes efeitos foram refletidos ao aplicar esses Biochars no cultivo de arroz. Porém, apenas o fato das características intrínsecas do Biochar artesanal apesar diversos benefícios gerados por elas, parece não ser o suficiente para se ter um ambiente adequado para o crescimento vegetal, visto que não possuem uma quantidade adequada de nutrientes.

Nesse sentido, a produção de Biochar com o conhecimento de seu precursor e das condições controladas de pirólise possibilita o desenvolvimento de material qual pode ser otimizado para a sua aplicação. Essa otimização ocorre com a escolha da biomassa e também do controle da temperatura de pirólise, os quais geram estruturas diferenciadas dentre os Biochar, e, consequentemente, diferentes propriedades também capazes de exercer diversas funções no solo.

O uso de Biochar e AH como bases para a formulação de organomineral é uma ferramenta importante para moldar fertilizantes com características específicas requeridas tanto pelo solo quanto pela planta, pois o organomineral formado carrega as características estruturais e químicas intrínsecas do Biochar, que podem ser controladas na pirólise. Ainda mais, as características finais presentes nos organominerais são capazes de promover o aporte de carbono e resultar numa melhor regeneração do solo a curto, médio e longo prazo, além de disponibilizar de forma adequada os nutrientes para as plantas. Os ORSK estudados possuem características que pode servir como ferramenta para a implementação na agricultura regenerativa e, além de colaborar com as premissas da agricultura *smart climate*.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento adquirido neste trabalho abre o caminho para a formulação de novos produtos baseados em C-pirolisado (Biochar) e C-húmico (AH), os quais ainda não é possível encontrar comercialmente e nem na literatura e nos registros de patentes consultados. Os resultados aqui descritos possibilitam enxergar formas de otimizar essas estruturas e combinações, de modo a desenvolver para cada tipo de solo e cultura fertilizantes ótimos para suas exigências, além de fornecer ao solo, carbonos micro estruturados e recalcitrantes, capazes de se distribuir com maior facilidade do solo e com potencialidades de carregar K liberado de lentamente.

Além do que aqui foi exposto, ainda há muito a esclarecer sobre os mecanismos que envolvem a combinação de todos esses fatores: nutriente-Biochar-AH-solo-planta, entretanto, o efeito promissor desses materiais foi claro, principalmente se tratando de solos arenosos e com baixo poder regenerativo.

A partir deste estudo, pelo menos uma nova patente será registrada no Brasil, a fim de proteger a tecnologia gerada aqui com recursos públicos, uma vez que a elaboração destes produtos poderia melhorar os rendimentos agrícolas de produtores que vivem da agricultura urbana e familiar em solos frágeis e pobres em nutrientes.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, A.; YASEEN, M.; KHALID, M.; NAVEED, M.; AZIZ, M.; HAMID, Y.; SALEEM, M. Effect of Biochar-amended urea on nitrogen economy of soil for improving the growth and yield of wheat (*Triticum Aestivum L.*) under field condition. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, n. 16, p. 2303–2311, 2017.
- ABD EL-MAGEED, T. A.; SEMIDA, W. M. Organo mineral fertilizer can mitigate water stress for cucumber production (*Cucumis sativus L.*). **Agricultural Water Management**, v. 159, p. 1–10, 2015.
- ADAMS, C.; FRANTZ, J.; BUGBEE, B. Macro- and micronutrient-release characteristics of three polymer-coated fertilizers: Theory and measurements. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 176, n. 1, p. 76–88, 2013.
- ADEBAYO, A. G.; AKINTOYE, H. A.; SHOKALU, A. O.; OLATUNJI, M. T. Soil chemical properties and growth response of *Moringa oleifera* to different sources and rates of organic and NPK fertilizers. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 6, n. 4, p. 281–287, 2017.
- AGEGNEHU, G.; BASS, A. M.; NELSON, P. N.; BIRD, M. I. Benefits of Biochar, compost and Biochar-compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 295–306, 2016.
- AGEGNEHU, G.; SRIVASTAVA, A. K.; BIRD, M. I. The role of Biochar and Biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. **Applied Soil Ecology**, v. 117, p. 156–170, 2017.
- AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; NADIAN, M. H.; DAVOODNIA, V.; SOLTANIAN, S. Prognostication of lignocellulosic biomass pyrolysis behavior using ANFIS model tuned by PSO algorithm. **Fuel**, v. 253, p. 189–198, 2019.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- AL-FAIYZ, Y. S. S. CPMAS ^{13}C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 10, p. S839–S853, 2017.
- ALHO, C. F. B. V.; AUCCAISE, R.; NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. DE F. Using Solid-State ^{13}C NMR to Study Pyrolysis Final Temperature Effects on Biochar Stability. Em: XU, J.; WU, J.; HE, Y. (Eds.). **Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment**. Netherlands: Elsevier, 2013. p. 1007–1011.
- ALI, E. F.; AL-YASI, H. M.; KHEIR, A. M. S.; EISSA, M. A. Effect of Biochar on CO₂ Sequestration and Productivity of Pearl Millet Plants Grown in Saline Sodic Soils. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 21, p. 897–907, 2021.
- ALVAREZ-CAMPOS, O.; LANG, T. A.; BHADHA, J. H.; MCCRAY, J. M.; GLAZ, B.; DAROUB, S. H. Biochar and mill ash improve yields of sugarcane on a sand soil in Florida. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 253, n. July 2017, p. 122–130, 2018.
- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of

Biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.

AL-WABEL, M. I.; RAFIQUE, M. I.; AHMAD, M.; AHMAD, M.; HUSSAIN, A.; USMAN, A. R. A. Pyrolytic and hydrothermal carbonization of date palm leaflets: Characteristics and ecotoxicological effects on seed germination of lettuce. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, n. 4, p. 665–672, 2019.

AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; ZULARISAM, A. W.; NASRULLAH, M. A comprehensive assessment of the method for producing Biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. **Cleaner Materials**, v. 3, p. 10045, 2022.

AMOAKWAH, E.; ARTHUR, E.; FRIMPONG, K. A.; PARIKH, S. J.; ISLAM, R. Soil organic carbon storage and quality are impacted by corn cob Biochar application on a tropical sandy loam. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 4, p. 1960–1969, 2020.

AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of Biochar: microchemical properties. Em: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds.). . **Biochar for Environmental Management**. London: Earthscan, 2009. p. 35–52.

AN, X.; WU, Z.; YU, J.; CRAVOTTO, G.; LIU, X.; LI, Q.; YU, B. Copyrolysis of Biomass, Bentonite, and Nutrients as a New Strategy for the Synthesis of Improved Biochar-Based Slow-Release Fertilizers. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 8, p. 3181–3190, 2020.

ANGHEL, S.; POPESCU, A. I. The use of Biochar as a means of soil regeneration. **Magazine of hydraulics, pneumatics, tribology, ecology, mechatronics**, v. 3, p. 13-18, 2014.

ANTO, S.; SUDHAKAR, M. P.; SHAN AHAMED, T.; SAMUEL, M. S.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. Activation strategies for Biochar to use as an efficient catalyst in various applications. **Fuel**, v. 285, n. May 2020, p. 119-205, 2021.

ANTONANGELO, J. A.; ZHANG, H.; SUN, X.; KUMAR, A. Physicochemical properties and morphology of Biochars as affected by feedstock sources and pyrolysis temperatures. **Biochar**, v. 1, n. 3, p. 325–336, 2019.

ARMYNAH, B.; TAHIR, D.; TANDILAYUK, M.; DJAFAR, Z.; PIARAH, W. H. Potentials of Biochars Derived from Bamboo Leaf Biomass as Energy Sources: Effect of Temperature and Time of Heating. **International Journal of Biomaterials**, v. 2019, p. 12–18, 2019.

ASHLEY, M. K.; GRANT, M.; GRABOV, A. Plant responses to potassium deficiencies: A role for potassium transport proteins. **Journal of Experimental Botany**, v. 57, n. 2, p. 425-436, 2006

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, p. 1–18, 2010.

AYYAZ, A.; AMIR, M.; UMER, S.; IQBAL, M.; BANO, H.; GUL, H. S.; NOOR, Y.; KANWAL, A.; KHALID, A.; JAVED, M.; ATHAR, H. R.; ZAFAR, Z. U.; FAROOQ, M. A. Melatonin induced changes in photosynthetic efficiency as probed by OJIP associated with improved chromium stress tolerance in canola (*Brassica napus L.*). **Heliyon**, v. 6, n. 7, 1 jul. 2020.

- BAHNG, M. K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, D. J.; NIMLOS, M. R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, n. 2, p. 117–138, 2009.
- BAÍA, D. C.; OLIVARES, F. L.; ZANDONADI, D. B.; DE PAULA SOARES, C.; SPACCINI, R.; CANELLAS, L. P. Humic acids trigger the weak acids stress response in maize seedlings. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 7, n. 1, 2020.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.
- BANIK, C.; LAWRINENKO, M.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Impact of Pyrolysis Temperature and Feedstock on Surface Charge and Functional Group Chemistry of Biochars. **Journal of Environmental Quality**, v. 47, n. 3, p. 452–461, 2018.
- BATISTA, E. M. C. C.; SHULTZ, J.; MATOS, T. T. S.; FORNARI, M. R.; FERREIRA, T. M.; SZPOGANICZ, B.; DE FREITAS, R. A.; MANGRICH, A. S. Effect of surface and porosity of Biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.
- BENTO, L. R.; MELO, C. A.; FERREIRA, O. P.; MOREIRA, A. B.; MOUNIER, S.; PICCOLO, A.; SPACCINI, R.; BISINOTI, M. C. Humic extracts of hydrochar and Amazonian Dark Earth: Molecular characteristics and effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 135000, 2020.
- BHADURI, D.; SAHA, A.; DESAI, D.; MEENA, H. N. Restoration of carbon and microbial activity in salt-induced soil by application of peanut shell Biochar during short-term incubation study. **Chemosphere**, v. 148, p. 86–98, 2016.
- BIAN, R.; JOSEPH, S.; CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; LIU, X.; ZHANG, A.; RUTLIDGE, H.; WONG, S.; CHIA, C.; MARJO, C.; GONG, B.; MUNROE, P.; DONNE, S. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with Biochar amendment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 121–128, 2014.
- BIANCHINI, D. **Estudo da imobilização de catalisadores metalocênicos sobre sílicas modificadas com silsesquioxanos**. 2007. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Porto Alegre – RS, 2007.
- BIRD, M. I.; ASCOUGH, P. L.; YOUNG, I. M.; WOOD, C. V.; SCOTT, A. C. X-ray microtomographic imaging of charcoal. **Journal of Archaeological Science**, v. 35, n. 10, p. 2698–2706, 2008.
- BLANCO-CANQUI, H. Biochar and Soil Physical Properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 4, p. 687–711, 2017.
- BONANOMI, G.; INCERTI, G.; CESARANO, G.; GAGLIONE, S. A.; LANZOTTI, V. Cigarette butt decomposition and associated chemical changes assessed by ^{13}C cpmas NMR. **PLoS ONE**, v. 10, n. 1, 2015.
- BONANOMI, G.; IPPOLITO, F.; CESARANO, G.; VINALE, F.; LOMBARDI, N.; CRASTO, A.; WOO, S. L.; SCALA, F. Biochar chemistry defined by ^{13}C -CPMAS NMR explains opposite effects on soilborne microbes and crop plants. **Applied Soil Ecology**, v. 124, p. 351–361, 2018.

BOPP, C.; CHRISTL, I.; SCHULIN, R.; EVANGELOU, M. W. H. Biochar as possible long-term soil amendment for phytostabilisation of TE-contaminated soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 17, p. 17449–17458, 2016.

BORNØ, M. L.; MÜLLER-STÖVER, D. S.; LIU, F. Biochar properties and soil type drive the uptake of macro- and micronutrients in maize (*Zea mays L.*). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, n. 2, p. 149–158, 2019.

BRASIL. Resolução Conama Nº 375, De 29 De Agosto De 2006. p. 1–32, 2006.

BRASIL. **Instrução normativa n° 61 de 8 de julho de 2020**, que estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>>

BRINDHADEVI, K.; ANTO, S.; RENE, E. R.; SEKAR, M.; MATHIMANI, T.; THUY LAN CHI, N.; PUGAZHENDHI, A. Effect of reaction temperature on the conversion of algal biomass to bio-oil and Biochar through pyrolysis and hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 285, n. April 2020, p. 119106, 2021.

BRODOWSKI, S.; AMELUNG, W.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. **Geoderma**, v. 139, n. 1–2, p. 220–228, 2007.

BROWN, R. C. Biochar Production Technology. Em: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds.). . **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127–146.

BROWNSORT, P.; MAŠEK, O. Biomass Pyrolysis Processes: Performance Parameters and their Influence on Biochar System Benefits. **SchoolofGeoSciences**, v. MSc., p. 84, 2009.

BU, H.; YU, S.; DONG, W.; ZHANG, L.; XIA, Y. Analysis of the Effect of Bivariate Fertilizer Discharger Control Sequence on Fertilizer Discharge Performance. **Agriculture**, v. 12, n. 11, p. 1927, 2022.

BUDAI, A.; RASSE, D. P.; LAGOMARSINO, A.; LERCH, T. Z.; PARUCH, L. Biochar persistence, priming and microbial responses to pyrolysis temperature series. **Biology and Fertility of Soils**, v. 52, n. 6, p. 749–761, 2016.

BUDAI, A.; WANG, L.; GRONLI, M.; STRAND, L. T.; ANTAL, M. J.; JR.; ABIVEN, S.; DIEGUEZ-ALONSO, A.; ANCA-COUCE, A.; RASSE, D. P. Surface Properties and Chemical Composition of Corncob and Miscanthus Biochars : Effects of Production Temperature and Method. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, p. 3791–3799, 2014.

BUENO, C. C. **Biochar : caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos**. 2017. Tese (doutorado) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Ciência e Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Sorocaba – SP, 2017.

BUSS, W.; MAŠEK, O.; GRAHAM, M.; WÜST, D. Inherent organic compounds in Biochar- Their content, composition and potential toxic effects. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 150–157, 2015.

CAMPBELL, B.; MANN, W.; MELÉNDEZ-ORTIZ, R. **Agriculture and Climate Change: A Scoping Report**. Meridian Institute, 2011.

CAMPBELL, B.; PYE-SMITH, C. **Farming's climate-smart future**. Police Pointer, p. 1-36, 2023.

CAMPITELLI, P.; CEPPI, S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. **Geoderma**, v. 144, n. 1-2, p. 325–333, 2008.

CANABARRO, N.; SOARES, J. F.; ANCHIETA, C. G.; KELLING, C. S.; MAZUTTI, M. A. Thermochemical processes for biofuels production from biomass. **Sustainable Chemical Processes**, v. 1, n. 1, p. 22, 2013.

CANELAS, L. P.; CANELLAS, N. O. A.; LUIZ EDUARDO, L. E. S.; OLIVARES, F. L.; PICCOLO, A. Plant chemical priming by humic acids. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 7, n. 1, p. 1-17, 2020.

CANELAS, L. P.; SANTOS, G. DE A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529–1538, 2001.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. Parte 1 - Briquetagem. Em: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Eds.). **Tratamento de minérios**. 5^a ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. p. 682–703.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F.; SANTOS, R. D. **Os solos do estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2000.

CHAI, X.; TAKAYUKI, S.; CAO, X.; GUO, Q.; ZHAO, Y. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. **Chemosphere**, v. 69, n. 9, p. 1446–1453, 2007.

CHANG, Y.; ROSSI, L.; ZOTARELLI, L.; GAO, B.; SHAHID, M. A.; SARKHOSH, A. Biochar improves soil physical characteristics and strengthens root architecture in Muscadine grape (*Vitis rotundifolia* L.). **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 8, n. 1, 2021.

CHEN, L.; CHEN, X. L.; ZHOU, C. H.; YANG, H. M.; JI, S. F.; TONG, D. S.; ZHONG, Z. K.; YU, W. H.; CHU, M. Q. Environmental-friendly montmorillonite-Biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 648–659, 2017.

CHEN, S.; YANG, M.; BA, C.; YU, S.; JIANG, Y.; ZOU, H.; ZHANG, Y. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by Biochar-based waterborne copolymers. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 431–437, 2018.

CHEN, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of Biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47–54, 2014.

CHEW, J.; ZHU, L.; NIELSEN, S.; GRABER, E.; MITCHELL, D. R. G.; HORVAT, J.; MOHAMMED, M.; LIU, M.; VAN ZWIETEN, L.; DONNE, S.; MUNROE, P.; TAHERYMOOSAVI, S.; PACE, B.; RAWAL, A.; HOOK, J.; MARJO, C.; THOMAS, D. S.; PAN, G.; LI, L.; BIAN, R.; FAN, X. Biochar-based fertilizer: Supercharging root membrane potential and biomass yield of rice. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136431, 2020.

CHI, N. T. L.; ANTO, S.; AHAMED, T. S.; KUMAR, S. S.; SHANMUGAM, S.; SAMUEL, M. S.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A review on Biochar production techniques and Biochar based catalyst for biofuel production from algae. **Fuel**, v. 287, n. October, p. 119411, 2021.

CHINTALA, R.; SCHUMACHER, T. E.; MCDONALD, L. M.; CLAY, D. E.; MALO, D. D.; PAPIERNIK, S. K.; CLAY, S. A.; JULSON, J. L. Phosphorus sorption and availability from Biochars and soil/Biochar mixtures. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 5, p. 626–634, 2014.

CHIVENGE, P. P.; MURWIRA, H. K.; GILLER, K. E.; MAPFUMO, P.; SIX, J. Long-term impact of reduced tillage and residue management on soil carbon stabilization: Implications for conservation agriculture on contrasting soils. **Soil and Tillage Research**, v. 94, n. 2, p. 328–337, 2007.

CHRISTIAN, M.; STEFFENS, B.; SCHENCK, D.; BURMESTER, S.; BÖTTGER, M.; LÜTHEN, H. How does auxin enhance cell elongation? Roles of auxin-binding proteins and potassium channels in growth control. **Plant Biology**, v. 8, p. 346-352, 2006.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.

CONZ, R. F.; ABBRUZZINI, T. F.; PELLEGRINO, C. E. Caracterização morfológica de Biochars produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, n. 1, p. 1–5, 2015.

CORBEELS, M.; MARCHÃO, R. L.; NETO, M. S.; FERREIRA, E. G.; MADARI, B. E.; SCOPEL, E.; BRITO, O. R. Evidence of limited carbon sequestration in soils under no-tillage systems in the Cerrado of Brazil. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-8, 2016.

COSTA, L. F.; DE OLIVEIRA, D. G.; MOREIRA, F. M. S.; DE URZEDO, A. P. F. M.; CESTAROLLI, D. T.; BERNARDES-SILVA, A. C. Utilização de Biocarvão e Processos Oxidativos Avançados para Remoção do Propranolol de Efluentes Aquosos Simulados. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 295–312, 2018.

CYBULAK, M.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. The influence of Biochar on the content of carbon and the chemical transformations of fallow and grassland humic acids. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 2021.

DANG, Y.; MA, H.; WANG, J.; ZHOU, Z.; XU, Z. An Improved Multi-Objective Optimization Decision Method Using NSGA-III for a Bivariate Precision Fertilizer Applicator. **Agriculture**, v. 12, n. 9, p. 1492, 2022.

DAS, S. K.; GHOSH, G. K.; AVASTHE, R. Valorizing biomass to engineered Biochar and its impact on soil, plant, water, and microbial dynamics: a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–16, 2020.

DAS, S. K.; GHOSH, G. K.; AVASTHE, R. Evaluating biomass-derived Biochar on seed germination and early seedling growth of maize and black gram. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 12, p. 5663–5676, 2022.

DATTA, S.; KIM, C. M.; PERNAS, M.; PIRES, N. D.; PROUST, H.; TAM, T.; VIJAYAKUMAR, P.; DOLAN, L. Root hairs: Development, growth and evolution at the plant-soil interface. **Plant and Soil**, v. 346, p. 1-14, 2011.

DE AQUINO, A. M.; CANELLAS, L. P.; DA SILVA, A. P. S.; CANELLAS, N. O.; DA S LIMA, L.; OLIVARES, F. L.; PICCOLO, A.; SPACCINI, R. Evaluation of molecular properties of humic acids from vermicompost by ^{13}C -CPMAS-NMR spectroscopy and thermochemolysis-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 141, 1 ago. 2019.

FONTANA, A.; MELO, A. S.; MARTINS, A. L. S. Solos frágeis, IN: DE CASTRO, S. S.; HERNANI, L. C. (eds.) **Solos frágeis: Caracterização, manejo e sustentabilidade**. Embrapa, 2015, p. 1-370.

DE DATTA, S. K.; MIKKELSEN, D. S. Potassium Nutrition of Rice. IN: MUNSON, R. D. (eds). **Potassium in Agriculture**. SSSA books, 1985, p. 665-699.

DE FIGUEREDO, N. A.; DA COSTA, L. M.; MELO, L. C. A.; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of Biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 48, n. 3, p. 395–403, 2017.

DE FREITAS, P. L.; LANDERS, J. N. The Transformation of Agriculture in Brazil Through Development and Adoption of Zero Tillage Conservation Agriculture. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 2, n. 1, p. 35–46, 2014.

DE NEGRI TOZZI, F. V.; COSCIONE, A. R.; PUGA, A. P.; CARVALHO, C. S.; PELLEGRINO CERRI, C. E.; DE ANDRADE, C. A. Carbon stability and Biochar aging process after soil application. **Horticulture International Journal**, v. 3, n. 6, p. 320–329, 2019.

DE SOUZA, C. DA C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. DE O.; CARMO, M. G. F. DO; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, v. 247, n. December 2018, p. 291–298, 2019.

DE SOUZA, C. DA C. B.; BORELLA, J.; LEAL, J. F. L.; TORNISIELO, V. L.; PIMPINATO, R. F.; MONQUERO, P. A.; DE PINHO, C. F. Limited Diclosulam Herbicide Uptake and Translocation-Induced Tolerance in *Crotalaria juncea*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 1, p. 114–120, 2020.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. Em: NOVAIS, R. F.; ALAVAREZ, V. V. H.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. L. F.; NEVES, J. C. L. (Eds.). . **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 1–1019.

DEMETRIO, W. C.; RIBEIRO, R. H.; NADOLNY, H.; BARTZ, M. L. C.; BROWN, G. G. Earthworms in Brazilian no-tillage agriculture: Current status and future challenges. **European Journal of Soil Science**, v. 71, n. 6, p. 988–1005, 2020.

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.

DEMIRBAŞ, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002.

DEVEREUX, R. C.; STURROCK, C. J.; MOONEY, S. J. The effects of Biochar on soil physical properties and winter wheat growth. **Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, v. 103, n. 1, p. 13–18, 2013.

- DIETER JESCHKE, W.; ATKINS, C. A.; PATE, J. S. Ion Circulation via Phloem and Xylem Between Root and Shoot of Nodulated White Lupin. **Journal of Plant Physiology**, v. 117, n. 4, p. 319–330, 1985.
- DIETRICH, C. C.; RAHAMAN, M. A.; ROBLES-AGUILAR, A. A.; LATIF, S.; INTANI, K.; MÜLLER, J.; JABLONOWSKI, N. D. Nutrient Loaded Biochar Doubled Biomass Production in Juvenile Maize Plants (*Zea mays L.*). **Agronomy**, v. 10, n. 4, 2020.
- DIWAN, A. D.; HARKE, S. N.; PANDE, B. N.; PANCHE, A. Regenerative Agriculture Farming. **Indian Farming**, v. 71, n. 12, p. 03–08, 2021.
- DOKOOHAKI, H.; MIGUEZ, F. E.; LAIRD, D.; HORTON, R.; BASSO, A. S. Assessing the Biochar Effects on Selected Physical Properties of a Sandy Soil: An Analytical Approach. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 48, n. 12, p. 1387–1398, 2017.
- DOLAN, L.; DAVIES, J. Cell expansion in roots. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, n. 1, p. 33–39, 2004.
- DOMINGUES, R. R.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, C. A.; DE MELO, I. C. N. A.; MELO, L. C. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Properties of Biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLoS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–19, 2017.
- DONAGEMMA, G. K.; DE FREITAS, P. L.; BALIEIRO, F. DE C.; FONTANA, A.; SPERA, S. T.; LUMBRERAS, J. F.; VIANA, J. H. M.; FILHO, J. C. DE A.; DOS SANTOS, F. C.; DE ALBUQUERQUE, M. R.; MACEDO, M. C. M.; TEIXEIRA, P. C.; AMARAL, A. J.; BORTOLON, E.; BORTOLON, L. Characterization, agricultural potential, and perspectives for the management of light soils in Brazil. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1003–1020, 2016.
- DRAKE, J. A.; CARRUCAN, A.; JACKSON, W. R.; CAVAGNARO, T. R.; PATTI, A. F. Biochar application during reforestation alters species present and soil chemistry. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 359–365, 2015.
- DUNNIVANT, F. M.; ANDERS, E. **A basic introduction to pollutant fate and transport**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- DUTRA, F. DE C. **Estudos fenomenológicos associados à aplicação de silicato de sódio em aglomeração a frio de finos de minério de ferro**. 2015. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2015.
- ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of Biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 644–653, 2012.
- EPSTEIN, E.; RAINS, D. W.; ELZAM, O. E. Resolution of Dual Mechanisms of Potassium Absorption. **Botany**, v. 49, n. 5, p. 684–692, 1963.
- FACHINI, J.; FIGUEIREDO, C. C. DE; VALE, A. T. DO. Assessing potassium release in natural silica sand from novel K-enriched sewage sludge Biochar fertilizers. **Journal of Environmental Management**, v. 314, p. 115080, 2022.
- FAGERIA, N. K.; OLIVEIRA, J. P. Nitrogen, Phosphorus and Potassium Interactions in Upland Rice. **Journal of Plant Nutrition**, v. 37, n. 10, p. 1586–1600, 2014.

FANG, Y.; SINGH, B.; SINGH, B. P. Effect of temperature on Biochar priming effects and its stability in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 80, p. 136–145, 2015.

FARHANGI-ABRIZ, S.; TORABIAN, S. Antioxidant enzyme and osmotic adjustment changes in bean seedlings as affected by Biochar under salt stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, n. September 2016, p. 64–70, 2017.

FEECO. **The agglomeration handbook**. Disponível em: <<https://go.feeco.com/l/825973/2020-02-09/xdq>>. Acesso em: 3 nov. 2020.

FEITOSA, A. A.; TEIXEIRA, W. G.; RITTER, E.; RESENDE, F. A.; KERN, J. Characterization of Biochar samples of banana peels and orange bagasse carbonized at 400 and 600°C. **Revista Virtual de Quimica**, v. 12, n. 4, p. 901–912, 2020.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 184–191, 2009.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **World reference base for soil resources 2014 : international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. FAO, 2014.

FREGOLENTE, L. G.; DOS SANTOS, J. V.; VINCI, G.; PICCOLO, A.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C.; SPACCINI, R. Insights on molecular characteristics of hydrochars by ¹³C-NMR and off-line TMAH-GC/MS and assessment of their potential use as plant growth promoters. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 1–16, 2021.

FUNGO, B.; LEHMANN, J.; KALBITZ, K.; THIONGO, M.; OKEYO, I.; TENYWA, M.; NEUFELDT, H. Aggregate size distribution in a Biochar-amended tropical Ultisol under conventional hand-hoe tillage. **Soil and Tillage Research**, v. 165, p. 190–197, 2017.

FURTADO, G. DE F.; CHAVES, L. H. G.; DE SOUSA, J. R. M.; ARRIEL, N. H. C.; XAVIER, D. A.; DE LIMA, G. S. Soil chemical properties, growth and production of sunflower under fertilization with Biochar and NPK. **Australian Journal of Crop Science**, v. 10, n. 3, p. 418–424, 2016.

GAO, S.; HOFFMAN-KRULL, K.; BIDWELL, A. L.; DELUCA, T. H. Locally produced wood Biochar increases nutrient retention and availability in agricultural soils of the San Juan Islands, USA. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 233, p. 43–54, 2016.

GARCÍA, A. C. **Frações sólidas humificadas de vermicomposto: seus efeitos em plantas e capacidade para a retenção de metais pesados**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado). Curso de Pós Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

GARCÍA, A. C.; BERBARA, R. L. L.; FARÍAS, L. P.; IZQUIERDO, F. G.; HERNÁNDEZ, O. L.; CAMPOS, R. H.; CASTRO, R. N. Humic acids of vermicompost as an ecological pathway to increase resistance of rice seedlings to water stress. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 13, p. 3125–3134, 2012.

GARCÍA, A. C.; CASTRO, T. A. V. T. DE; SANTOS, L. A.; TAVARES, O. C. H.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L.; GARCÍA-MINA, J. M. Structure–Property–Function Relationship of Humic Substances in Modulating the Root Growth of Plants: A Review. **Journal of Environment Quality**, p. 1–11, 2019.

GARCIÁ, A. C.; DE SOUZA, L. G. A.; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. N.; GARCIÁ-MINA, J. M.; ZONTA, E.; LISBOA, F. J. G.; BERBARA, R. L. L. Structure-Property-Function Relationship in Humic Substances to Explain the Biological Activity in Plants. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 1–10, 2016.

GARCIÁ, A. C.; SANTOS, L. A.; DE SOUZA, L. G. A.; TAVARES, O. C. H.; ZONTA, E.; GOMES, E. T. M.; GARCIÁ-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Vermicompost humic acids modulate the accumulation and metabolism of ROS in rice plants. **Journal of Plant Physiology**, v. 192, p. 56–63, 2016.

GARCIÁ, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; RUMJANEK, V. M.; CASTRO, R. N.; DOS SANTOS, F. S.; DE SOUZA, L. G. A.; BERBARA, R. L. L. Potentialities of vermicompost humic acids to alleviate water stress in rice plants (*Oryza sativa* L.). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 136, p. 48–54, 2014.

GARCIÁ, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; SPERANDIO, M. V. L.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L. Vermicompost humic acids as an ecological pathway to protect rice plant against oxidative stress. **Ecological Engineering**, v. 47, p. 203–208, 2012.

GARCIA-MINAI, M.; SANCHEZ-DIAZ, M. The ability of several iron (II)-Humic complexes to provide available iron to plants under adverse soil conditions. **Iron Nutrition in Soil and Plants**, p. 235–239, 1995.

GASCÓ, G.; CELY, P.; PAZ-FERREIRO, J.; PLAZA, C.; MÉNDEZ, A. Relation between Biochar properties and effects on seed germination and plant development. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 4, p. 237–247, 2016.

GERARD, C. J. Laboratory experiments on the effectis of antecedent moisture content and residue application on structural properties of a fragile soil. **Soil & Tillage Research**, v. 7, p. 63–74, 1986.

GILLER, K. E.; HIJBEEK, R.; ANDERSSON, J. A.; SUMBERG, J. Regenerative Agriculture: An agronomic perspective. **Outlook on Agriculture**, v. 50, n. 1, p. 13–25, 2021.

GLASER, B.; LEHR, V. I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Nature**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.

GLASER, B.; LEHR, V. I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; DE ALMEIDA, A. Q.; DE CARVALHO JUNIOR, J. I. T.; ANDRADE, K. R. Positive and negative effects of Biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **Catena**, v. 162, n. October 2016, p. 414–420, 2018.

GOPAL, M.; GUPTA, A.; SHAHUL HAMEED, K.; SATHYASEELAN, N.; KHADEEJATH RAJELLA, T. H.; THOMAS, G. V. Biochars produced from coconut palm biomass residues can aid regenerative agriculture by improving soil properties and plant yield in humid tropics. **Biochar**, v. 2, n. 2, p. 211–226, 2020.

GRAY, M.; JOHNSON, M. G.; DRAGILA, M. I.; KLEBER, M. Water uptake in Biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 196–205, 2014.

GUPPY, C. N.; MENZIES, N. W.; MOODY, P. W.; BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. **Australian Journal of Soil Research**, v. 43, n. 2, p. 189–202, 2005.

GÜSEWELL, S. N:P ratios in terrestrial plants: Variation and functional significance. **New Phytologist**, v. 164, n. 2, p. 246-266, 2004.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732-749, 2017.

HADDAD, K.; JEGUIRIM, M.; JELLALI, S.; THEVENIN, N.; RUIDAVETS, L.; LIMOUSY, L. Biochar production from Cypress sawdust and olive mill wastewater: Agronomic approach. **Science of the Total Environment**, v. 752, p. 141713, 2021.

HAGEMANN, N.; JOSEPH, S.; SCHMIDT, H. P.; KAMMANN, C. I.; HARTER, J.; BORCH, T.; YOUNG, R. B.; VARGA, K.; TAHERYMOOSAVI, S.; ELLIOTT, K. W.; MCKENNA, A.; ALBU, M.; MAYRHOFER, C.; OBST, M.; CONTE, P.; DIEGUEZ-ALONSO, A.; ORSETTI, S.; SUBDIAGA, E.; BEHRENS, S.; KAPPLER, A. Organic coating on Biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2017.

HAGEMANN, N.; KAMMANN, C. I.; SCHMIDT, H. P.; KAPPLER, A.; BEHRENS, S. Nitrate capture and slow release in Biochar amended compost and soil. **PLoS ONE**, v. 12, n. 2, 2017.

HAIDER, G.; JOSEPH, S.; STEFFENS, D.; MÜLLER, C.; TAHERYMOOSAVI, S.; MITCHELL, D.; KAMMANN, C. I. Mineral nitrogen captured in field-aged Biochar is plant-available. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020.

HAN WENG, Z.; VAN ZWIETEN, L.; SINGH, B. P.; TAVAKKOLI, E.; JOSEPH, S.; MACDONALD, L. M.; ROSE, T. J.; ROSE, M. T.; KIMBER, S. W. L.; MORRIS, S.; COZZOLINO, D.; ARAUJO, J. R.; ARCHANJO, B. S.; COWIE, A. Biochar built soil carbon over a decade by stabilizing rhizodeposits. **Nature Climate Change**, v. 7, n. 5, p. 371-376, 2017.

HAPGOOD, K. P.; IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; LIU, L. X. Granulation Rate Processes. IN: SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J.; SEVILLE, J. P. K. (Eds.). **Handbook of powder technology - Granulation**. 11. ed. Elsevier, 2007. p. 898-975.

HARTLEY, W.; RIBY, P.; WATERSON, J. Effects of three different Biochars on aggregate stability, organic carbon mobility and micronutrient bioavailability. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 770-778, 2016.

HE, Y.; ZHOU, X.; JIANG, L.; LI, M.; DU, Z.; ZHOU, G.; SHAO, J.; WANG, X.; XU, Z.; HOSSEINI BAI, S.; WALLACE, H.; XU, C. Effects of Biochar application on soil greenhouse gas fluxes: a meta-analysis. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 4, p. 743-755, 2017.

HE, Z.; GUO, M.; FORTIER, C.; CAO, X.; SCHMIDT-ROHR, K. Fourier transform infrared and solid state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopic characterization of defatted cottonseed meal-based Biochars. **SSNR**, p. 1-25, 2020.

HERATH, H. M. S. K.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. J.; KIRSCHBAUM, M. U. F.; WANG, T.; VAN HALE, R. Experimental evidence for sequestering C with Biochar by avoidance of CO₂ emissions from original feedstock and protection of native soil organic matter. **GCB Bioenergy**, v. 7, p. 512-526, 2015.

HILBER, I.; MAYER, P.; GOULIARMOU, V.; HALE, S. E.; CORNELISSEN, G.; SCHMIDT, H. P.; BUCHELI, T. D. Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic

hydrocarbons from (post-pyrolytically treated) Biochars. **Chemosphere**, v. 174, p. 700–707, 2017.

HOLZSCHUH, M. J.; BOHNEN, H.; ANGUINONI, I.; PIZZOLATO, T. M.; CARMONA, F. C.; CARLOS, F. S. ABSORÇÃO DE NUTRIENTES E CRESCIMENTO DO ARROZ COM SUPRIMENTO COMBINADO DE AMÔNIO E NITRATO. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1357–1366, 2011.

HOU, W.; XUE, X.; LI, X.; KHAN, M. R.; YAN, J.; REN, T.; CONG, R.; LU, J. Interactive effects of nitrogen and potassium on: Grain yield, nitrogen uptake and nitrogen use efficiency of rice in low potassium fertility soil in China. **Field Crops Research**, v. 236, p. 14–23, 2019.

HUANG, J.; WANG, P.; NIU, Y.; YU, H.; MA, F.; XIAO, G.; XU, X. Changes in C:N:P stoichiometry modify N and P conservation strategies of a desert steppe species *Glycyrrhiza uralensis*. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018.

HUANG, S.; WANG, P.; YAMAJI, N.; MA, J. F. **Plant nutrition for human nutrition: hints from rice research and future perspectives molecular plant**. Cell Press, v. 13, n. 6, p. 825–835, 2020.

IBI. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Disponível em: <<http://www.Biochar-international.org/characterizationstandard>>. Acesso em: 20 jan. 2020.

IBRAHIM, A.; USMAN, A. R. A.; AL-WABEL, M. I.; NADEEM, M.; OK, Y. S.; AL-OMRAN, A. Effects of *conocarpus* Biochar on hydraulic properties of calcareous sandy soil: influence of particle size and application depth. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 2, p. 185–197, 2017.

IBRAM. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. **Instituto Brasileiro de Mineração-IBRAM**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2012.

IHSS. **IHSS - International Humic Substances Society (2014) Products**. Disponível em: <<http://www.ihss.gatech.edu/products.html>>. Acesso em: 23 nov. 2020.

JACINTO, R. C. **Produção de pellets para energia usando diferentes resíduos de biomassa agrícolas e florestais**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal, Universidade de Estado de Santa Catarina, Lages, 2017.

JAISWAL, A. K.; ELAD, Y.; CYTRYN, E.; GRABER, E. R.; FRENKEL, O. Activating Biochar by manipulating the bacterial and fungal microbiome through pre-conditioning. **New Phytologist**, v. 219, n. 1, p. 363–377, 2018.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 413–417, 2003.

JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F. G. A.; VAN DER VELDE, M.; BASTOS, A. C. A quantitative review of the effects of Biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 144, n.1, p. 175-187, 2011.

JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of Biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

JOHANSSON, I.; WULFETANGE, K.; PORÉE, F.; MICHAUD, E.; GAJDANOWICZ, P.; LACOMBE, B.; SENTENAC, H.; THIBAUD, J. B.; MUELLER-ROEBER, B.; BLATT, M. R.; DREYER, I. External K⁺ modulates the activity of the *Arabidopsis* potassium channel SKOR via an unusual mechanism. **Plant Journal**, v. 46, n. 2, p. 269–281, 2006.

JOSEPH, S.; COWIE, A. L.; VAN ZWIETEN, L.; BOLAN, N.; BUDAI, A.; BUSS, W.; CAYUELA, M. L.; GRABER, E. R.; IPPOLITO, J. A.; KUZYAKOV, Y.; LUO, Y.; OK, Y. S.; PALANSOORIYA, K. N.; SHEPHERD, J.; STEPHENS, S.; WENG, Z.; LEHMANN, J. How Biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms controlling soil and plant responses to Biochar. **GCB Bioenergy**, v. 13, n. 11, p. 1731–1764, 2021.

JOSEPH, S.; GRABER, E. R.; CHIA, C.; MUNROE, P.; DONNE, S.; THOMAS, T.; NIELSEN, S.; MARJO, C.; RUTLIDGE, H.; PAN, G. X.; LI, L.; TAYLOR, P.; RAWAL, A.; HOOK, J. Shifting paradigms: Development of high-efficiency Biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. **Carbon Management**, v. 4, n. 1, p. 323–343, 2013.

JOSEPH, S.; HUSSON, O.; GRABER, E. R.; VAN ZWIETEN, L.; TAHERYMOOSAVI, S.; THOMAS, T.; NIELSEN, S.; YE, J.; PAN, G.; CHIA, C.; MUNROE, P.; ALLEN, J.; LIN, Y.; FAN, X.; DONNE, S. The electrochemical properties of Biochars and how they affect soil redox properties and processes. **Agronomy**, v. 5, n. 3, p. 322–340, 2015.

JOSEPH, S.; PEACOCKE, C.; LEHMANN, J.; MUNROE, P. Developing Biochar classification and test methods. Em: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan, 2009. p. 107–126.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologistsJournal of Nanobiotechnology. **BioMed Central Ltd**, n. 20, p. 262, 2022.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, 2009.

KAMAU, S.; KARANJA, N. K.; AYUKE, F. O.; LEHMANN, J. Short-term influence of Biochar and fertilizer-Biochar blends on soil nutrients, fauna and maize growth. **Biology and Fertility of Soils**, v. 55, n. 7, p. 661–673, 2019.

KAMEYAMA, K.; MIYAMOTO, T.; IWATA, Y.; SHIONO, T. Influences of feedstock and pyrolysis temperature on the nitrate adsorption of Biochar. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 62, n. 2, p. 180–184, 2016.

KARHU, K.; MATTILA, T.; BERGSTRÖM, I.; REGINA, K. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity - Results from a short-term pilot field study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 140, n. 1–2, p. 309–313, 2011.

KARTIKA, K.; SAKAGAMI, J. I.; LAKITAN, B.; YABUTA, S.; AKAGI, I.; WIDURI, L. I.; SIAGA, E.; IWANAGA, H.; NURRAHMA, A. H. I. Rice Husk Biochar Effects on Improving Soil Properties and Root Development in Rice (*Oryza Glaberrima* steud.) Exposed to Drought Stress During Early Reproductive Stage. **AIMS Agriculture and Food**, v. 6, n. 2, p. 737–751, 2021.

KAVITHA, B.; REDDY, P. V. L.; KIM, B.; LEE, S. S.; PANDEY, S. K.; KIM, K. H. Benefits and limitations of Biochar amendment in agricultural soils: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 146–154, 2018.

KEELER, C.; KELLY, E. F.; MACIEL, G. E. Chemical-structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA. **Geoderma**, v. 130, n. 1–2, p. 124–140, 2006.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-derived Black Carbon(Biochar)- Supporting Information -. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. G. Sewage sludge Biochar influence upon rice (*Oryza sativa L*) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8624–8632, 2013.

KHARE, P.; DILSHAD, U.; ROUT, P. K.; YADAV, V.; JAIN, S. Plant refuses driven Biochar: Application as metal adsorbent from acidic solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3054–S3063, 2017.

KIM, P.; JOHNSON, A. M.; ESSINGTON, M. E.; RADOSEVICH, M.; KWON, W. T.; LEE, S. H.; RIALS, T. G.; LABBÉ, N. Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived Biochars produced by fast pyrolysis. **Chemosphere**, v. 90, n. 10, p. 2623–2630, 2013.

KIMETU, J. M.; LEHMANN, J.; NGOZE, S. O.; MUGENDI, D. N.; KINYANGI, J. M.; RIHA, S.; VERCHOT, L.; RECHA, J. W.; PELL, A. N. Reversibility of soil productivity decline with organic matter of differing quality along a degradation gradient. **Ecosystems**, v. 11, n. 5, p. 726–739, 2008.

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, n. 4, p. 990–1000, 2012.

KOGEL-KNABNER, I. **The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter.** Disponível em: <www.elsevier.com/locate/soilbio>. Acesso em: 26 jan. 2022.

KONAKA, T.; YABUTA, S.; MAZEREKU, C.; KAWAMITSU, Y.; TSUJIMOTO, H.; UENO, M.; AKASHI, K. Use of carbonized fallen leaves of *Jatropha curcas L*. As a soil conditioner for acidic and undernourished soil. **Agronomy**, v. 9, n. 5, p. 11–13, 2019.

KRAUSE, B.; MENDE, M.; PÖTSCHKE, P.; PETZOLD, G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2746–2754, 2010.

KUMAR, A.; TSECHANSKY, L.; LEW, B.; RAVEH, E.; FRENKEL, O.; GRABER, E. R. Biochar alleviates phytotoxicity in *Ficus elastica* grown in Zn-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 188–198, 2018.

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

KUZYAKOV, Y.; GAVRICHKOVA, O. **REVIEW: Time lag between photosynthesis and carbon dioxide efflux from soil: A review of mechanisms and controls***Global Change Biology*, dez. 2010.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C. M. P.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P.; ADLEY, C.; LEAHY, J. J.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Biochar from biomass and waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 2, p. 177–189, 2010.

LAGHARI, M.; HU, Z.; MIRJAT, M. S.; XIAO, B.; TAGAR, A. A.; HU, M. Fast pyrolysis Biochar from sawdust improves the quality of desert soils and enhances plant growth. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 1, p. 199–206, 2016.

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, n. 1, p. 178–181, 2008.

LATEEF, A.; NAZIR, R.; JAMIL, N.; ALAM, S.; SHAH, R.; KHAN, M. N.; SALEEM, M.; REHMAN, S. UR. Synthesis and characterization of environmental friendly corncob Biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 11, 2019.

LAWRINENKO, M.; JING, D.; BANIK, C.; LAIRD, D. A. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on Biochar anion exchange capacity. **Carbon**, v. 118, p. 422–430, 2017.

LEFEBVRE, D.; WILLIAMS, A.; MEERSMANS, J.; KIRK, G. J. D.; SOHI, S.; GOGLIO, P.; SMITH, P. Modelling the potential for soil carbon sequestration using Biochar from sugarcane residues in Brazil. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 10, p. 143–144, 2007.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 403–427, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. Routledge, 2015, p. 944.

LEHMANN, J.; RILLING, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W.; CEOWLEY, D. Biochar effects on soil biota-A review. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 43, p. 1812-1836, 2011.

LEI, O.; ZHANG, R. Effects of Biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, n. 9, p. 1561–1572, 2013.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on Biochar stability. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 627-642, 2018.

LI, J.; YU, L.; QI, G. N.; LI, J.; XU, Z. J.; WU, W. H.; YI, W. The Os-AKT1 channel is critical for K⁺ uptake in rice roots and is modulated by the rice CBL1-CIPK23 complex. **Plant Cell**, v. 26, n. 8, p. 3387–3402, 2014.

LI, L.; ZHANG, Y. J.; NOVAK, A.; YANG, Y.; WANG, J. Role of Biochar in improving sandy soil water retention and resilience to drought. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 4, 2 fev. 2021.

LI, S.; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and Biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198–207, 2018.

LIAO, S.; PAN, B.; LI, H.; ZHANG, D.; XING, B. Detecting free radicals in Biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 15, p. 8581–8587, 2014.

LIAO, W.; DRAKE, J.; THOMAS, S. C. Biochar granulation enhances plant performance on a green roof substrate. **Science of the Total Environment**, v. 813, p. 152638, 2022.

LIMA, J. R. S. ; OLIVEIRA, J. E. S. ; HAMMECKER, C. ; DUDA, G. P. ; MEDEIROS, E. V. ; ANTONINO, A. C. D. ; SOUZA, R. M. S. ; SOUZA, E. S.; ROMUALDO DE SOUSA LIMA, J.; EMANUELLA, J.; OLIVEIRA, S.; HAMMECKER, C.; DUDA, G. P.; VALENTE DE MEDEIROS, É.; CELSO, A.; ANTONINO, D.; MARCONDES, R.; SOUZA, S.; SOARES DE SOUZA, E. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 13, p. 3448–3458, 2020.

LIMWIKRAN, T.; KHEORUENROMNE, I.; SUDDHIPRAKARN, A.; PRAKONGKEP, N.; GILKES, R. J. Dissolution of K, Ca, and P from Biochar grains in tropical soils. **Geoderma**, v. 312, p. 139–150, 2018.

LIPPER, L.; THORNTON, P.; CAMPBELL, B. M.; BAEDEKER, T.; BRAIMOH, A.; BWALYA, M.; CARON, P.; CATTANEO, A.; GARRITY, D.; HENRY, K.; HOTTEL, R.; JACKSON, L.; JARVIS, A.; KOSSAM, F.; MANN, W.; MCCARTHY, N.; MEYBECK, A.; NEUFELDT, H.; REMINGTON, T. Climate-smart agriculture for food security. **Nature Climate Change**, v. 4, p. 1068–1072, 2014.

LIU, Y.; LONAPPAN, L.; BRAR, S. K.; YANG, S. Impact of Biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 60–70, 2018.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived Biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, n. 41771343, p. 137–143, 2013.

LU, X. Q.; HANNA, J. V; JOHNSON, W. D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/ MS study. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 1019–1033, 2000.

LUO, W.; QIAN, L.; LIU, W.; ZHANG, X.; WANG, Q.; JIANG, H.; CHENG, B.; MA, H.; WU, Z. A potential Mg-enriched Biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients. **Science of the Total Environment**, v. 768, 2021.

MADARI, B. E.; COSTA, A. R. D. C. L.; SANTOS, J. L. S.; BENITES, V. M.; ROCHA, A. D. O.; MACHADO, P. L. O. A. **Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terras altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo**. Santo Antônio de Goiás, Embrapa Arroz e Feijão, 2006. 2p. (Comunicado técnico 125).

MAJUMDER, S.; NEOGI, S.; DUTTA, T.; POWEL, M. A.; BANIK, P. The impact of Biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. **Journal of Environmental Management**, v. 250, n. July, p. 109466, 2019.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Evaluation of the Nutritional Status of Plants: Principles and Applications**. 2. ed.; Brazilian Association for the Research of Potash and Phosphate: Piracicaba, Brazil, 1997, p. 319.

MANNA, S.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T. J.; BERNS, A. E. Effect of deashing on physico-chemical properties of wheat and rice straw Biochars and potential sorption of pyrazosulfuron-ethyl. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1247–1258, 2020.

MAPA. **Instrução normativa n-61** de 8 de julho de 2020. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 135, 8 jul. 2020.

MARINHO, D. Y. **Produção de adubos de liberação lenta utilizando a briquetagem de finos de calcário e melado de cana: estudos iniciais**. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção - Universidade Federal de Catalão, Catalão, 2019.

MARRA, R.; VINALE, F.; CESARANO, G.; LOMBARDI, N.; D'ERRICO, G.; CRASTO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A.; INCERTI, G.; WOO, S. L.; SCALA, F.; BONANOMI, G. Biochars from olive mill waste have contrasting effects on plants, fungi and phytoparasitic nematodes. **PLoS ONE**, v. 13, n. 6, 2018.

MAZZEI, P.; CANGEMI, S.; MALAKSHAH KURDESTANI, A.; MUELLER, T.; PICCOLO, A. Quantitative Evaluation of Noncovalent Interactions between 3,4-Dimethyl-1 H-pyrazole and Dissolved Humic Substances by NMR Spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 16, p. 11771–11779, 2022.

MCEATH, A. V.; SMERNIK, R. J.; KRULL, E. S.; LEHMANN, J. The influence of feedstock and production temperature on Biochar carbon chemistry: A solid-state ^{13}C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121–129, 2014.

MCEATH, A. V.; WURSTER, C. M.; BIRD, M. I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on Biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 73, p. 155–173, 2015.

MCDONALD-WHARRY, J. S.; MANLEY-HARRIS, M.; PICKERING, K. L. Reviewing, Combining, and Updating the Models for the Nanostructure of Non-Graphitizing Carbons Produced from Oxygen-Containing Precursors. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 10, p. 7811-7826, 2016.

MILDER, J. C.; MAJANEN, T.; SCHERR, S. J. **Performance and Potential of Conservation Agriculture for Climate Change Adaptation and Mitigation in Sub-Saharan Africa Initiative**. Disponível em: <<http://www.ecoport.org>>. Acesso em: 20 de jan. 2021.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/orgaos/ministerio-da-agricultura-pecaaria-e-abastecimento>>. Acesso em: 22 out. 2022.

MITCHELL, P. J.; DALLEY, T. S. L.; HELLEUR, R. J. Preliminary laboratory production and characterization of Biochars from lignocellulosic municipal waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 71–78, 2013.

MOLNÁR, M.; VASZITA, E.; FARKAS, É.; UJACZKI, É.; FEKETE-KERTÉSZ, I.; TOLNER, M.; KLEBERCZ, O.; KIRCHKESZNER, C.; GRUIZ, K.; UZINGER, N.; FEIGL, V. Acidic sandy soil improvement with Biochar — A microcosm study. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 855–865, 2016.

MUHAMMAD, P.; RAMZANI, A.; SHAN, L.; ANJUM, S.; KHAN, W.; RONGGUI, H.; IQBAL, M.; VIRK, Z. A.; KAUSAR, S. Improved quinoa growth, physiological response, and

seed nutritional quality in three soils having different stresses by the application of acidified Biochar and compost. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 116, p. 127-138, 2017.

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.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HAMDAN, R.; COOPER, W. T. Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (Biochar) after 15 months field-aging. **Solid Earth Discussions**, v. 6, n. 1, p. 731–760, 2014.

NAGHDI, M.; TAHERAN, M.; PULICHLARLA, R.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Pine-wood derived nanoBiochar for removal of carbamazepine from aqueous media: Adsorption behavior and influential parameters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 5292–5301, 2019.

NAKANDALAGE, N.; SENEWEERA, S. Micronutrients Use Efficiency of Crop-Plants Under Changing Climate. In: HOSSAIN, M.A.; KAMIYA, T.; BURRITT, D.J.; TRAN, L.P.; FUJIWARA, T. **Plant Micronutrient Use Efficiency: Molecular and Genomic Perspectives in Crop Plants**. Elsevier, 2018. p. 209–224.

NEHLS, T. **Fertility improvement of a Terra Firme oxisol in Central Amazonia by charcoal application**. 82 f. Tese (Doutorado). Institute of soil science and soil geography - University of Bayreuth, Bayreuth, 2002.

NI, B.; LIU, M.; LÜ, S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 892–898, 2009.

NIELSEN, N. P. K.; GARDNER, D. J.; POULSEN, T.; FELBY, C. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. **Wood and Fiber Science**, v. 41, n. 4, p. 414–425, 2009.

NOVAK, J. M.; BUSSCHER, W. J.; WATTS, D. W.; AMONETTE, J. E.; IPPOLITO, J. A.; LIMA, I. M.; GASKIN, J.; DAS, K. C.; STEINER, C.; AHMEDNA, M.; REHRAH, D.; SCHOMBERG, H. Biochars impact on soil-moisture storage in an ultisol and two aridisols. **Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 310–320, 2012.

OBIA, A.; MULDER, J.; HALE, S. E.; NURIDA, N. L.; CORNELISSEN, G. The potential of Biochar in improving drainage, aeration and maize yields in heavy clay soils. **PLoS ONE**, v. 13, n. 5, 2018.

ODINGA, E. S.; WAIGI, M. G.; GUDDA, F. O.; WANG, J.; YANG, B.; HU, X.; LI, S.; GAO, Y. Occurrence, formation, environmental fate and risks of environmentally persistent free radicals in Biochars. **Environment International**, v. 134, n. July 2019, p. 105172, 2020.

OGAWA, M.; OKIMORI, Y.; TAKAHASHI, F. Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: Three case studies. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 429–444, 2006.

OGLE, S. M.; ALSAKER, C.; BALDOCK, J.; BERNOUX, M.; BREIDT, F. J.; MCCONKEY, B.; REGINA, K.; VAZQUEZ-AMABILE, G. G. Climate and soil characteristics determine where no-till management can store carbon in soils and mitigate greenhouse gas emissions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.

OJEDA, G.; MATTANA, S.; ÀVILA, A.; ALCAÑIZ, J. M.; VOLKMANN, M.; BACHMANN, J. Are soil-water functions affected by Biochar application? **Geoderma**, v. 249–250, p. 1–11, 2015.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Propriedades do carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 9–61.

ORLOV, D. S.; AMMOSOVA, Y. M.; GLEBOVA, G. I. Molecular parameters of humic acids. **Geoderma**, v. 13, n. 3, p. 211–229, 1975.

OUKARROUM, A.; MADIDI, S. EL; SCHANSKER, G.; STRASSER, R. J. Probing the responses of barley cultivars (*Hordeum vulgare L.*) by chlorophyll a fluorescence OLKJIP under drought stress and re-watering. **Environmental and Experimental Botany**, v. 60, n. 3, p. 438–446, 2007.

PANEQUE, M.; DE LA ROSA, J. M.; FRANCO-NAVARRO, J. D.; COLMENERO-FLORES, J. M.; KNICKER, H. Effect of Biochar amendment on morphology, productivity and water relations of sunflower plants under non-irrigation conditions. **Catena**, v. 147, p. 280–287, 2016.

PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, S. C. The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc**, v. 39, p. 837–841, 1975.

PAULILO, M. T. S.; VIANA, A. M.; RANDI, A. M. **Fisiologia Vegetal**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015, p. 182.

PAUSTIAN, K.; LEHMANN, J.; OGLE, S.; REAY, D.; ROBERTSON, G. P.; SMITH, P. Climate-smart soils. **Nature**, v. 532, p. 49–57, 2016.

PEREIRA, H. S. Fósforo e potássio exigem manejos diferenciados. **Visão agrícola**, n. 9, p. 43–46, 2009.

PEREIRA, R. G.; HEINEMANN, A. B.; MADARI, B. E.; CARVALHO, M. T. DE M.; KLIEMANN, H. J.; SANTOS, A. P. Transpiration response of upland rice to water deficit changed by different levels of eucalyptus Biochar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 716–721, 2012.

PÉREZ-GARCÍA, S.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; FLORES-CÉSPEDES, F. Controlled release of ammonium nitrate from ethylcellulose coated formulations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 10, p. 3304–3311, 2007.

PERMINOVA, I. V.; GARCÍA-MINA, J. M.; KNICKER, H.; MIANO, T. Humic substances and nature-like technologies: Learning from nature: understanding humic substances structures and interactions for the development of environmentally friendly, nature-like technologies. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 6, p. 2663–2664, 2019.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E.; SOLER DA SILVA, M. A.; AURÉLIO, M.; CARNEIRO, C.; THAÍS, M.; CARVALHO, M.; HUR, B.; JÚNIOR, M.; PACHECO, L. P. Soil fertility and upland rice yield after Biochar application in the Cerrado. **Pesq. agropec. bras**, n. 5, p. 699–706, 2012.

PICCOLO, A.; MBAGWU, J. S. C. Role of Hydrophobic Components of Soil Organic Matter in Soil Aggregate Stability. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63, n. 6, p. 1801–1810, 1999.

PIGNATELLO, J. J.; MITCH, W. A.; XU, W. Activity and Reactivity of Pyrogenic Carbonaceous Matter toward Organic Compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 16, p. 8893–8908, 2017.

PLACIDO, J.; CAPAREDA, S.; KARTHIKEYAN, R. Production of humic substances from cotton stalks Biochar by fungal treatment with Ceriporiopsis subvermispora. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 13, p. 31–37, 2016.

PORTZ, A.; RESENDE, A. S.; TEIXEIRA, A. J.; ABOUD, A. C. S.; MARTINS, C. A. C.; CARVALHO, C. A. B.; LIMA, E.; ZONTA, E.; PEREIRA, J. B. A.; BALIEIRO, F. C.; ALMEIDA, J. C. C.; SOUZA, J. F.; GUERRA, J. G. M.; MACEDO, J. R.; SOUZA, J. N.; FREIRE, L. R.; VASCONCELOS, M. A. S.; LEAL, M. A. A.; FERREIRA, M. B. C.; MANHÃES, M.; GOUVEA, R. F.; BUSQUET, R. N. B.; BHERING, S. B. Recomendações de adubos, corretivos e de manejo da matéria orgânica para as principais culturas do Estado do Rio de Janeiro. In: FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C.; ZONTA, E.; DOS ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M.; FERREIRA, M. B. C.; LEAL, M. A. A.; CAMPOS, D. V. B.; POLIDORO, J. C. (Ed.). **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro**. 1. ed. v. 1, 2013, p. 434.

POSPÍŠIL, P.; DAU, H. Chlorophyll fluorescence transients of Photosystem II membrane particles as a tool for studying photosynthetic oxygen evolution. **Photosynthesis Research**, v. 65, n. 1, p. 41–52, 2000.

PRADHAN, S.; ABDELAAL, A. H.; MROUE, K.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H. R.; MCKAY, G. Biochar from vegetable wastes: agro-environmental characterization. **Biochar**, v. 2, n. 4, p. 439–453, 2020.

PRENDERGAST-MILLER, M. T.; DUVALL, M.; SOHI, S. P. Biochar-root interactions are mediated by Biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 173–185, 2014.

PRESTON, C. M.; NAULT, J. R.; TROFYMOW, J. A. Chemical changes during 6 years of decomposition of 11 litters in some Canadian forest sites. Part 2. ¹³C abundance, solid-state ¹³C NMR spectroscopy and the meaning of “lignin”. **Ecosystems**, v. 12, n. 7, p. 1078–1102, 2009.

PRESTON, C. M.; SCHMIDT, M. W. I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. **Biogeosciences**, v. 3, n. 4, p. 397–420, 2006.

PUGA, A. P.; GRUTZMACHER, P.; CERRI, C. E. P.; RIBEIRINHO, V. S.; ANDRADE, C. A. DE. Biochar-based nitrogen fertilizers: Greenhouse gas emissions, use efficiency, and maize yield in tropical soils. **Science of the Total Environment**, v. 704, p. 135375, 2020.

PURKAYSTHA, J.; PRASHER, S.; AFZAL, M. T.; NZEDIEGWU, C.; DHIMAN, J. Wheat straw Biochar amendment significantly reduces nutrient leaching and increases green pepper yield in a less fertile soil. **Environmental Technology and Innovation**, v. 28, 2022.

RAFIQ, M. K.; BAI, Y.; AZIZ, R.; RAFIQ, M. T.; MAŠEK, O.; BACHMANN, R. T.; JOSEPH, S.; SHAHBAZ, M.; QAYYUM, A.; SHANG, Z.; DANAE, M.; LONG, R. Biochar amendment improves alpine meadows growth and soil health in Tibetan plateau over a three year period. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 35296, 2020.

RAWAL, A.; JOSEPH, S. D.; HOOK, J. M.; CHIA, C. H.; MUNROE, P. R.; DONNE, S.; LIN, Y.; PHELAN, D.; MITCHELL, D. R. G.; PACE, B.; HORVAT, J.; WEBBER, J. B. W.

Mineral-Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 14, p. 7706–7714, 2016.

REGMI, A.; SINGH, S.; MOUSTAID-MOUSSA, N.; COLDREN, C.; SIMPSON, C. The Negative Effects of High Rates of Biochar on Violas Can Be Counteracted with Fertilizer. **Plants**, v. 11, n. 4, 2022.

REYNOLDS, A.; JOSEPH, S. D.; VERHEYEN, T. V.; CHINU, K.; TAHERYMOOSAVI, S.; MUNROE, P. R.; DONNE, S.; PACE, B.; VAN ZWIETEN, L.; MARJO, C. E.; THOMAS, T.; RAWAL, A.; HOOK, J. Effect of clay and iron sulphate on volatile and water-extractable organic compounds in bamboo Biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, p. 22–29, 2018.

REZA, M. S.; ISLAM, S. N.; AFROZE, S.; ABU BAKAR, M. S.; SUKRI, R. S.; RAHMAN, S.; AZAD, A. K. Evaluation of the bioenergy potential of invasive *Pennisetum purpureum* through pyrolysis and thermogravimetric analysis. **Energy, Ecology and Environment**, v. 5, n. 2, p. 118–133, 2020.

RHODES, C. J. Permaculture: Regenerative - not merely sustainable. **Science Progress**, v. 98, n. 4, p. 403–412, 2015.

RHODES, C. J. The imperative for regenerative agriculture. **Science Progress**, v. 100, n. 1, p. 80–129, 2017.

ROBERTSON, S. J.; MICHAEL RUTHERFORD, P.; LÓPEZ-GUTIÉRREZ, J. C.; MASSICOTTE, H. B. Biochar enhances seedling growth and alters root symbioses and properties of sub-boreal forest soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 92, n. 2, p. 329–340, 2012.

RODRIGUES, R. DA F. **Influência das condições de processo na granulação de super simples em tambor rotativo**. 193 f. Tese (Doutorado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

RODRIGUEZ ORTIZ, L.; TORRES, E.; ZALAZAR, D.; ZHANG, H.; RODRIGUEZ, R.; MAZZA, G. Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on Biochar characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 837–847, 2020.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. Manual de descrição e coleta de solo no campo. **SBCS**, Viçosa, 2015, p. 100.

SARFARAZ, Q.; SILVA, L.; DRESCHER, G.; ZAFAR, M.; SEVERO, F.; KOKKONEN, A.; MOLIN, G.; SHAFI, M.; SHAFIQUE, Q.; SOLAIMAN, Z. Characterization and carbon mineralization of Biochars produced from different animal manures and plant residues. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2020.

SARKER, T. C.; INCERTI, G.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; MAZZOLENI, S.; BONANOMI, G. Linking organic matter chemistry with soil aggregate stability: Insight from ¹³C NMR spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 117, p. 175–184, 2018.

SCHEIFELE, M.; HOBI, A.; BUEGGER, F.; GATTINGER, A.; SCHULIN, R.; BOLLER, T.; MÄDER, P. Impact of pyrochar and hydrochar on soybean (*Glycine max* L.) root nodulation and biological nitrogen fixation. **Zeitschrift fur Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 180, n. 2, p. 199–211, 2017.

SCHERR, S. J.; SHAMES, S.; FRIEDMAN, R. From climate-smart agriculture to climate-smart landscapesAgriculture and Food Security. **BioMed Central Ltd**, v. 1, n. 12, p. 1-15, 2012.

SCHMIDT, H. P.; KAMMANN, C.; NIGGLI, C.; EVANGELOU, M. W. H.; MACKIE, K. A.; ABIVEN, S. Biochar and Biochar-compost as soil amendments to a vineyard soil: Influences on plant growth, nutrient uptake, plant health and grape quality. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 191, p. 117-123, 2014.

SCHMIDT, H. P.; PANDIT, B. H.; CORNELISSEN, G.; KAMMANN, C. I. Biochar-Based Fertilization with Liquid Nutrient Enrichment: 21 Field Trials Covering 13 Crop Species in Nepal. **Land Degradation and Development**, v. 28, n. 8, p. 2324-2342, 2017.

SCHMIDT, H.-P. 55 Uses of Biochar. **Ithaka Journal**, v. 25, n. 1/2012, p. 13-25, 2012.

SCHMIDT, M. W. I.; TORN, M. S.; ABIVEN, S.; DITTMAR, T.; GUGGENBERGER, G.; JANSSENS, I. A.; KLEBER, M.; KÖGEL-KNABNER, I.; LEHMANN, J.; MANNING, D. A. C.; NANNIPIERI, P.; RASSE, D. P.; WEINER, S.; TRUMBORE, S. E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, v. 478, p. 49-56, 2011.

SCHNITZER, M. Organic Matter Characterization. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Series Number 9 (Part 2)**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p. 1011-1069.

SCHREEFEL, L.; SCHULTE, R. P. O.; DE BOER, I. J. M.; SCHRIJVER, A. P.; VAN ZANTEN, H. H. E. Regenerative agriculture – the soil is the base. **Global Food Security**, v. 26, p. 100404, 2020.

SCHREITER, I. J.; SCHMIDT, W.; KUMAR, A.; GRABER, E. R.; SCHÜTH, C. Effect of water leaching on Biochar properties and its impact on organic contaminant sorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 1, p. 691-703, 2020.

SCIVITTARO, W. B.; PARFITT, J. M. B.; JARDIM, T. M.; TREPTOW, R. C. B.; SILVEIRA, C. M.; BETTIM, H. C. **Adubação Nitrogenada e Potássica para Cultivares de Arroz Irrigado Pelotas**. Pelotas: EMBRAPA, 2018, 21p. (EMBRAPA, Circular 197).

SEMIDA, W. M.; BEHEIRY, H. R.; SÉTAMOU, M.; SIMPSON, C. R.; ABD EL-MAGEED, T. A.; RADY, M. M.; NELSON, S. D. Biochar implications for sustainable agriculture and environment: A review. **South African Journal of Botany**, v. 127, p. 333-347, 2019.

SERAN, T. Effect of rice straw and husk Biochar on vegetative growth and yield attributes of *Oryza sativa* L. **International Journal of Crop Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 49-56, 2018.

SERRANO, D. M. C. **Avaliação do potencial de produção e exportação de pellets combustível no pólo florestal da região sul do Brasil**. 104 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

SHI, W.; JU, Y.; BIAN, R.; LI, L.; JOSEPH, S.; MITCHELL, D. R. G.; MUNROE, P.; TAHERYMOOSAVI, S.; PAN, G. Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 134424, 2020.

SHRESTHA, J.; KANDEL, M.; SUBEDI, S.; SHAH, K. K. Role of nutrients in rice (*Oryza sativa* L.): A review . **Agrica**, v. 9, n. 1, p. 53, 2020.

SILBER, A.; LEVKOVITCH, I.; GRABER, E. R. PH-dependent mineral release and surface properties of cornstraw Biochar: Agronomic implications. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 24, p. 9318–9323, 2010.

SILVA, C. A. **Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeireiros para fins energéticos**. 68 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SILVA, D. R. G.; LOPES, A. S. Princípios Básicos Para Formulação E Mistura De Fertilizantes. **Editora UFLA**, v. 89, p. 46, 2012.

SILVA GONZAGA, M. I.; OLIVEIRA DA SILVA, P. S.; CARLOS DE JESUS SANTOS, J.; GANASSALI DE OLIVEIRA JUNIOR, L. F. Biochar increases plant water use efficiency and biomass production while reducing Cu concentration in *Brassica juncea* L. in a Cu-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, 2019.

SILVA, M. I.; MACKOWIAK, C.; MINOGUE, P.; REIS, A. F.; DA VEIGA MOLINE, E. F. Potenciais impactos do uso de biocarvão de lodo de esgoto no crescimento de mudas de espécies florestais. **Ciencia Rural**, v. 47, n. 1, 2017.

SIM, D. H. H.; TAN, I. A. W.; LIM, L. L. P.; HAMEED, B. H. Encapsulated Biochar-based sustained release fertilizer for precision agriculture: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 303, p. 127018, 2021.

SINGH, B. P.; COWIE, A. L.; SMERNIK, R. J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 21, p. 11770–11778, 2012.

SINGH, B. P.; FANG, Y.; BOERSMA, M.; COLLINS, D.; VAN ZWIETEN, L.; MACDONALD, L. M. In situ persistence and migration of Biochar carbon and its impact on native carbon emission in contrasting soils under managed temperate pastures. **PLoS ONE**, v. 10, n. 10, 2015.

SINGH, B.; SINGH, B. P.; COWIE, A. L. Characterisation and evaluation of Biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 516–525, 2010.

SNYDER, C. S.; SLATON, N. A. Rice Production in the United States-An Overview. **Better Crops International**, v. 16, p. 30-35, 2002.

SOHI, S. P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, n. 6110, p. 1034–1035, 2012.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of Biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47–82, 2010.

SOLAIMAN, Z. M.; SHAFI, M. I.; BEAMONT, E.; ANAWAR, H. M. Poultry litter Biochar increases mycorrhizal colonisation, soil fertility and cucumber yield in a fertigation system on sandy soil. **Agriculture (Switzerland)**, v. 10, n. 10, p. 1–14, 2020.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J.; CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 3, p. 505–516, 2008.

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.

SOUZA, C. C. B. Alterações químicas, estruturais e na capacidade de adsorção de metais pesados da cama de frango durante a compostagem. 180 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2022.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Spectroscopic characterization of compost at different maturity stages. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 36, n. 2, p. 152–157, 2008.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1164–1172, 2009.

SPONSEL, L. E. Amazon ecology and adaption. **Anthropology**, v. 15, p. 67–96, 1986.

STRASSER, B. J. Donor side capacity of Photosystem II probed by chlorophyll a fluorescence transients. **Photosynthesis Research**, v. 52, n. 2, p. 147–155, 1997.

STRASSER, R. J.; TSIMILLI-MICHAEL, M.; SRIVASTAVA, A. Analysis of the chlorophyll a fluorescence transient. In: PAPAGEORGIOU, G. C.; GOVINDJEE (Eds.). **Chlorophyll a Fluorescence**. Springer, 2004. v. 19, p. 321–362.

SUN, T.; LEVIN, B. D. A.; GUZMAN, J. J. L.; ENDERS, A.; MULLER, D. A.; ANGENENT, L. T.; LEHMANN, J. Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon. **Nature Communications**, v. 8, p. 1-12, 2017.

SUN, X.; SHAN, R.; LI, X.; PAN, J.; LIU, X.; DENG, R.; SONG, J. Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant Biochars in terms of their candidacy for soil application. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 9, p. 1423–1435, 2017.

SUSTR, M.; SOUKUP, A.; TYLOVA, E. Potassium in root growth and development. **Plants**, v. 8, n. 10, p. 435, 2019.

TABATABAEI, M.; SOLTANIAN, S.; AGHBASHLO, M.; NIZAMI, A.-S. Fast pyrolysis of biomass: Advances in science and technology: A book review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 1411–1413, 2019.

TAGLIAFERRO, A.; ROSSO, C.; GIORCELLI, M. **Biochar: feedstocks, production and characterization**. Bristol: IOP Publishing, 2020, p. 1-80.

TAHERYMOOSAVI, S.; JOSEPH, S.; PACE, B.; MUNROE, P. A comparison between the characteristics of single- and mixed-feedstock Biochars generated from wheat straw and basalt. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 123–133, 2018.

TAKAHASHI, K.; KINOSHITA, T. **The Regulation of Plant Cell Expansion: Auxin-Induced Turgor-Driven Cell Elongation**. In: ROSE, R. J. (Ed). Molecular Cell Biology of the Growth and Differentiation of Plant Cells. Newcastle: CRC Press, 2016, p. 1-396.

TAO, S.; KIU, J.; JIN, K.; QIU, X.; ZHANG, Y.; REN, X.; HU, S. Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 5, p. 2103–2111, 2010.

TARIN, M. W. K.; FAN, L. L.; SHEN, L.; LAI, J. L.; TAYYAB, M.; SARFRAZ, R.; CHEN, L. Y.; YE, J.; HE, T. Y.; RONG, J. D.; CHEN, L. G.; ZHENG, Y. S. Effects of different Biochars ammendments on physicochemical properties of soil and root morphological attributes of *Fokienia Hodginsii* (Fujian cypress). **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 17, n. 5, p. 11107–11120, 2019.

TAVARES, O. C. H.; SANTOS, L. A.; FERREIRA, L. M.; GARCÍA, A. C.; CASTRO, T. A. V. T.; ZONTA, E.; PEREIRA, M. G.; FERNANDES, M. S. Response surface modeling of humic acid stimulation of the rice (*Oryza sativa* L.) root system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 67, p. 1046–1059, 2020.

TAYLOR, M. Climate-smart agriculture: what is it good for? **Journal of Peasant Studies**, v. 45, n. 1, p. 89–107, 2018.

THOMAS, S. C.; FRYE, S.; GALE, N.; GARMON, M.; LAUNCHBURY, R.; MACHADO, N.; MELAMED, S.; MURRAY, J.; PETROFF, A.; WINSBOROUGH, C. Biochar mitigates negative effects of salt additions on two herbaceous plant species. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 62–68, 2013.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 19, p. 191-215, 2020.

TOMEK, P.; LAZÁR, D.; ILÍK, P.; NAUS, J. On the intermediate steps between the O and P steps in chlorophyll a fluorescence rise measured at different intensities of exciting light. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 28, n. 11, p. 1151–1160, 2001.

TORCHIA, D. F. DE O.; ZONTA, E.; DE ANDRADE, A. M.; GARCÍA, A. C. Production and characterization of Biochar obtained from different biomass and pyrolysis temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 2, p. 415–427, 2021.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; LIMA, I. M.; KLASSON, K. T. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter Biochars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 23, p. 12350–12356, 2010.

UDEN, P. C. Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 11, p. 2405-2409, 1993.

USHIMA, A. H. **Uso de bagaço de cana para finalidades energéticas**. Disponível em: <<https://escriba.ipt.br/pdf/174796.pdf>>. Acesso em: 4 dez. 2020.

UZOMA, K. C.; INOUE, M.; ANDRY, H.; FUJIMAKI, H.; ZAHOR, A.; NISHIHARA, E. Effect of cow manure Biochar on maize productivity under sandy soil condition. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 2, p. 205–212, 2011.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010.

VAN TOL DE CASTRO, T. A.; GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; PEREIRA, E. G.; DE SOUZA, C. DA C. B.; TORCHIA, D. F. DE O.; DE PINHO, C. F.; CASTRO, R. N. Humic acids affect photosynthetic quantum efficiency in rice under water deficit. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**, v. 34, p. 463-483, 2022.

VENDRA SINGH, S.; CHATURVEDI, S.; DHYANI, V. C.; KASIVELU, G. Pyrolysis temperature influences the characteristics of rice straw and husk Biochar and sorption/desorption behaviour of their biourea composite. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 23674, 2020.

WALKER, D. J.; BLACK, C. R.; MILLER, A. J. The Role of Cytosolic Potassium and pH in the Growth of Barley Roots Physiology. **Plant Physiology**, v. 118, n. 3, p. 957-964, 1998.

WANG, D.; FONTE, S. J.; PARIKH, S. J.; SIX, J.; SCOW, K. M. Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates. **Geoderma**, v. 303, p. 110–117, 2017.

WANG, H.; WANG, X.; BI, L.; WANG, Y.; FAN, J.; ZHANG, F.; HOU, X.; CHENG, M.; HU, W.; WU, L.; XIANG, Y. Multi-objective optimization of water and fertilizer management for potato production in sandy areas of northern China based on TOPSIS. **Field Crops Research**, v. 240, p. 55–68, 2019.

WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects. **GCB Bioenergy**, v. 8, n. 3, p. 512–523, 2016.

WANG, L.; BUTTERLY, C. R.; WANG, Y.; HERATH, H. M. S. K.; XI, Y. G.; XIAO, X. J. Effect of crop residue Biochar on soil acidity amelioration in strongly acidic tea garden soils. **Soil Use and Management**, v. 30, n. 1, p. 119–128, 2014.

WANG, L.; O'CONNOR, D.; RINKLEBE, J.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.; SHEN, Z.; HOU, D. Biochar Aging: Mechanisms, Physicochemical Changes, Assessment, and Implications for Field Applications. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 23, p. 14797–14814, 2020.

WANG, L.; XUE, C.; NIE, X.; LIU, Y.; CHEN, F. Effects of Biochar application on soil potassium dynamics and crop uptake. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 181, n. 5, p. 635–643, 2018.

WANG, X.; CHI, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed Biochar made from hydrothermally treated sewage sludge. **Chemosphere**, v. 216, p. 698–706, 2019.

WAQAS, M.; ABURIAZAIZA, A. S.; MIANDAD, R.; REHAN, M.; BARAKAT, M. A.; NIZAMI, A. S. Development of Biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 477–488, 2018.

WRB (WORLD REFERENCE BASE FOR SOIL). **IUSS Working Group World reference base for soil resources 2006**. Rome: FAO, 2006, p. 1-145.

WU, L.; WEI, C.; ZHANG, S.; WANG, Y.; KUZYAKOV, Y.; DING, X. MgO-modified Biochar increases phosphate retention and rice yields in saline-alkaline soil. **Journal of Cleaner Production**, v. 235, p. 901–909, 2019.

WU, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; DING, X. Phosphorus retention using iron (II/III) modified Biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. **Environmental Pollution**, v. 261, 2020.

WU, P.; WANG, Z.; WANG, H.; BOLAN, N. S.; WANG, Y.; CHEN, W. Visualizing the emerging trends of Biochar research and applications in 2019: a scientometric analysis and review. **Biochar**, v. 2, n. 2, p. 135–150, 2020.

XIAO, F.; GÁMIZ, B.; PIGNATELLO, J. J. Science of the Total Environment Adsorption and desorption of nitrous oxide by raw and thermally air-oxidized chars. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 1436–1445, 2018.

XIAO, R.; AWASTHI, M. K.; LI, R.; PARK, J.; PENSKY, S. M.; WANG, Q.; WANG, J. J.; ZHANG, Z. Recent developments in Biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: A review. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 203–213, 2017.

XIAO, X.; CHEN, Z.; CHEN, B. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of Biochars derived from diverse precursory materials. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

XIAO, X.; LI, F.; HUANG, J.; SHENG, G. D.; QIU, Y. REDUCED ADSORPTION OF PROPANIL TO BLACK CARBON: EFFECT OF DISSOLVED ORGANIC MATTER LOADING MODE AND MOLECULE SIZE. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1187–1193, 2012.

XU, Q.; WANG, J.; LIU, Q.; CHEN, Z.; JIN, P.; DU, J.; FAN, J.; YIN, W.; XIE, Z.; WANG, X. Long-Term Field Biochar Application for Rice Production: Effects on Soil Nutrient Supply, Carbon Sequestration, Crop Yield and Grain Minerals. **Agronomy**, v. 12, n. 8, 2022.

YADAV, K.; JAGADEVAN, S. Influence of Process Parameters on Synthesis of Biochar by Pyrolysis of Biomass: An Alternative Source of Energy. In: IBRAHIM, H. A. **Recent Advances in Pyrolysis**. Intechopen, 2020, p. 1–14.

YANG, G.; WANG, Z.; XIAN, Q.; SHEN, F.; SUN, C.; ZHANG, Y.; WU, J. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of Biochar derived from vermicompost and its potential use as an environmental amendment. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p. 40117–40125, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, T.; ZHANG, S.; HU, Y.; WU, F.; HU, Q.; CHEN, G.; CAI, J.; WU, T.; MORAN, N.; YU, L.; XU, G. The role of a potassium transporter oshak5 in potassium acquisition and transport from roots to shoots in rice at low potassium supply levels. **Plant Physiology**, v. 166, n. 2, p. 945–959, 2014.

YANG, Y.; SUN, K.; HAN, L.; JIN, J.; SUN, H.; YANG, Y.; XING, B. Effect of minerals on the stability of Biochar. **Chemosphere**, v. 204, p. 310–317, 2018.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 8700–8708, 2013.

YE, L.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; SHEN, Q.; LEHMANN, J.; SINGH, B.; SABIR, M. Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: A meta-analysis of field studies using separate controls. **Soil Use and Management**, v. 36, n. 1, p. 2–18, 2020.

YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified Biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 230–240, 2018.

YU, G. H.; KUZYAKOV, Y. Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling. **Earth-Science Reviews**, v. 214, p. 103525, 2021.

YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge Biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v. 173, p. 551–556, 2017.

YUSUF, M. A.; KUMAR, D.; RAJWANSI, R.; STRASSER, R. J.; TSIMILLI-MICHAEL, M.; GOVINDJEE; SARIN, N. B. Overexpression of γ -tocopherol methyl transferase gene in transgenic Brassica juncea plants alleviates abiotic stress: Physiological and chlorophyll a

fluorescence measurements. **Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics**, v. 1797, n. 8, p. 1428–1438, 2010.

ZAVALLONI, C.; ALBERTI, G.; BIASIOL, S.; VEDOVE, G. D.; FORNASIER, F.; LIU, J.; PERESSOTTI, A. Microbial mineralization of Biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study. **Applied Soil Ecology**, v. 50, n. 1, p. 45–51, 2011.

ZHANG, Z. S.; SONG, X. L.; LU, X. G.; XUE, Z. S. Ecological stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in estuarine wetland soils: Influences of vegetation coverage, plant communities, geomorphology, and seawalls. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, n. 6, p. 1043–1051, 2013.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of Biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p. 1–9, 2013.

ZHAO, S. X.; TA, N.; WANG, X. D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of Biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, 2017.

ZHENG, J.; CHEN, J.; PAN, G.; LIU, X.; ZHANG, X.; LI, L.; BIAN, R.; CHENG, K.; JINWEI, Z. Biochar decreased microbial metabolic quotient and shifted community composition four years after a single incorporation in a slightly acid rice paddy from southwest China. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 206–217, 2016.

ZHENG, J.; HAN, J.; LIU, Z.; XIA, W.; ZHANG, X.; LI, L.; LIU, X.; BIAN, R.; CHENG, K.; ZHENG, J.; PAN, G. Biochar compound fertilizer increases nitrogen productivity and economic benefits but decreases carbon emission of maize production. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 241, p. 70–78, 2017.

ZHENG, R.; LI, C.; SUN, G.; XIE, Z.; CHEN, J.; WU, J.; WANG, Q. The influence of particle size and feedstock of Biochar on the accumulation of Cd, Zn, Pb, and As by Brassica chinensis L. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 28, p. 22340–22352, 2017.

ZONG, Y.; CHEN, D.; LU, S. Impact of Biochars on swell-shrinkage behavior, mechanical strength, and surface cracking of clayey soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 6, p. 920–926, 2014.

11. ANEXOS

11.1 Anexo A – Composição elementar dos Biochars

Tabela 9. Composição elementar dos Biochars.

	ES	BES300	BES400	BES500	EC	BEC300	BEC400	BEC500	SS	BSS300	BSS400	BSS500
EDS (%)												
C	76,2	78,8	79,1	86,5	73,9	65,1	76,3	81,1	44,3	31,2	31,4	23,5
N	3,9	4,3	5,7	4,1	3,5	8,0	10,6	11,3	6,9	0,4	4,5	6,7
O	15,2	14,6	10,7	6,1	11,6	10,7	7,8	5,6	26,0	25,4	15,3	38,5
Si	---	---	---	---	---	---	---	---	4,2	5,3	3,0	11,4
Al	---	---	---	---	---	---	---	---	5,6	6,6	4,7	11,9
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	4,3	7,2	9,3	7,8
Análise elementar (mg kg⁻¹)												
Cu ²⁺	10,9±0	8,2±0	1,9±0	3,4±0	1,1±0	40,3±1	21,13±0	37,4±3	289,1±6	481,8±41	545,9±63	591,7±5
Mn ²⁺	3±0	14,8±1	16,5±0	16,1±0	109,1±0	263,2±3	291,4±3	280,2±2	297,5±2	279,4±20	327,1±37	371,5±2
Zn ²⁺	8,4±0	22,3±2	6,47±0	25,2±1	94,6±10	83,1±4	66,8±10	73,5±3	1359,2±37	1538,9±33	1667,2±66	1584,4±9
Cd ²⁺	0,4±0	0,5±0	0,6±0,1	0,6±0	0,6±0,1	0,8±0	0,8±0	0,5±0	3,7±0	3,5±0	4,3±0	1,2±0
Pb ²⁺	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ni ²⁺	---	---	---	---	2,4±0	---	---	---	30,8±0	19,2±1	22,6±2	27,8±0
Cr ²⁺	---	---	---	---	4,2±0	4,6±0	1,2±0	3,3±0	147,4±1	69,8±5	73,2±8	82,2±0
Mg ²⁺	465,6±2	1266,3±12	1363,6±33	1571±30	1088,7±26	1536±43	2745,3±60	1297,1±42	3829±33	4248,5±87	5319,1±76	4695,1±50
K ⁺	966,7±25	2286,7±61	2700,1±39	4046,7±98	7386,7±65	2786,6±24	17860±156	3666,6±16	2620±19	2810±181	2886,6±214	3340±48

