**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Caracterização de matérias-primas e *biochars* para aplicação na
agricultura**

Rafaela Feola Conz

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2015**

Rafaela Feola Conz
Engenheira Agrônoma

Caracterização de matérias-primas e *biochars* para aplicação na agricultura
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **CARLOS EDUARDO PELLEGRINO CERRI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Conz, Rafaela Feola

Caracterização de matérias-primas e *biochars* para aplicação na agricultura / Rafaela Feola Conz. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.
132 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Carvão vegetal 2. Biomassa vegetal 3. Sequestro de carbono 4. Pirólise I. Título

CDD 631.41
C768c

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Dedico

Aos meus pais Elisabete e Paulo,
Aos meus irmãos Neto e Gabriela,
À minha avó Euclaide.

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo e o Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de formação na graduação e mestrado.

Ao professor Carlos E.P. Cerri (Ado) pela orientação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo até abril de 2013.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo no período de maio de 2013 a fevereiro de 2015.

Aos docentes do Programa de Solos e Nutrição de Plantas pela contribuição e ensinamentos.

À Dra. Débora Milori, da Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos, pela oportunidade de realizar e conhecer técnicas de espectroscopia. Especialmente à Amanda e Silviane, que me auxiliaram na obtenção de resultados.

Ao professor Tanaka e o pessoal do laboratório NAP/MEPA por possibilitar e acompanhar a realização das imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao professor Rafael Otto pela concessão da utilização do laboratório de Fertilizantes, Corretivos e Resíduos Orgânicos e à ajuda dos técnicos Vanda e João.

Ao professor Carlos C. Cerri e equipe do laboratório de Biogeoquímica Ambiental no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pela ajuda, disponibilidade de espaço para realização de experimentos e análises. Especialmente ao Ralf, Lilian, Dagmar, Sandra, Gabriel, Karen, Lana e Rosane.

Ao professor Marcos Kamogawa pela concessão do equipamento no Depto de Química e acompanhamento durante as análises.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP: Eleusa, Taís, José Roberto e Luís Silva.

Aos companheiros do grupo de Matéria Orgânica do Solo: Thalita Fernanda, Rita de Cássia, Dener Márcio, Elísio Júnior, Fernando Henrique, Mariana e Daniele.

Aos companheiros de pós-graduação Guilherme (Xu-k), Caio, Daniela (Suzuki), Maria Carolina (Iracema), Greice e Thales (1/2 coxa) pelo companheirismo e ajuda durante todo o percurso.

À amiga Engil Isadora, que esteve sempre comigo na jornada, embora distante, ainda muito presente.

À amiga Ana Clara (Bupi) por ter me ajudado e apoiado no começo dessa longa jornada.

Às amigas da República Atentado por todos esses anos de diversão, principalmente à Monique (C/Gás) e Nathaly (Troppo) pelas risadas e pela história que construímos juntas.

Aos amigos de longa data da ETECAP e os recém adquiridos em Campinas e São Carlos, pela ajuda e motivação nos períodos complicados, especialmente ao Douglas e Leonardo.

À toda minha família, especialmente meus pais que me deram sempre a oportunidade de escolha e acreditaram em mim.

Muito Obrigada!

“Temos um saber relativo do absoluto, mas cada entendimento complementa o outro, como os raios do sol; no entanto, nenhum raio é todo o sol.”

Hammed

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Motivação do estudo.....	17
2.2 Propriedades do <i>biochar</i> e suas variações	19
2.2.1 Influência da temperatura de pirólise nas propriedades do <i>biochar</i>	21
2.2.2 Influência da matéria-prima nas propriedades do <i>biochar</i>	23
2.3 Aplicação e efeitos do <i>biochar</i>	26
2.4 Matérias-primas potenciais para a produção de <i>biochar</i> no Brasil	30
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Matérias-primas	33
3.1.1 Seleção das matérias-primas.....	33
3.1.2 Caracterização das matérias-primas	34
3.2 Procedimentos para produção dos <i>biochars</i>	36
3.2.1 Pré tratamento das amostras	37
3.2.2 Pirólise	37
3.3 Caracterização dos <i>biochars</i> produzidos	39
3.3.1 Rendimento.....	39
3.3.2 pH e Condutividade Elétrica (C.E.).....	40
3.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	40
3.3.4 Teor de Nutrientes	41
3.3.5 Análise Imediata	42
3.3.6 Análise Elementar.....	44
3.3.7 Análise de Espectroscopia	44
3.3.8 Análise Bromatológica	45
3.3.9 Análises de Estrutura	46
3.4 Experimento de incubação.....	47
3.4.1 Características do solo	47
3.4.2 Tratamentos e condições experimentais	48
3.4.3 Coletas de gases.....	50
3.5 Análises dos Resultados	53

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Influência da matéria-prima e temperatura nas propriedades do <i>biochar</i>	55
4.1.1 Índice pH.....	55
4.1.2 Condutividade Elétrica (C.E.)	56
4.1.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	57
4.1.4 Análise Elementar	59
4.1.5 Análise Imediata	65
4.1.6 Conteúdo de Nutrientes.....	67
4.2 Avaliações do desempenho das matérias-primas em decorrência da pirólise	72
4.2.1 Rendimento	72
4.2.2 Análise Bromatológica.....	74
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	76
4.2.4 Análise Espectroscópica	79
4.2.5 Análises de Estrutura	83
4.3 Análises de Componentes Principais (ACP).....	92
4.4 Avaliações das emissões de óxido nitroso (N ₂ O) dióxido de carbono (CO ₂) e de atributos químicos de solos com adição de <i>biochar</i> e matéria-prima	109
4.4.1 Emissões de Óxido Nitroso (N ₂ O) e Dióxido de Carbono (CO ₂)	109
4.4.2 Teores de Carbono (C) e Nitrogênio (N), razão C:N e N mineral	113
4.4.3 pH e Condutividade Elétrica (C.E.)	118
5 CONCLUSÕES	121
REFERÊNCIAS	123

RESUMO

Caracterização de matérias-primas e *biochar* para aplicação na agricultura

Proveniente do processo de pirólise, o *biochar* é constituído por elevado teor de carbono, em estruturas que são responsáveis pela elevada resistência à degradação. O material vem sendo objeto de estudo por seus diversos usos e benefícios que oferece ao ambiente. Quando aplicado ao solo traz melhorias relacionadas às propriedades químicas, físicas e microbiológicas do mesmo, além de ser ferramenta para o sequestro de carbono, alternativa para disposição de resíduos orgânicos com concomitante produção de energia. Entretanto, as propriedades químicas e físicas dos *biochars* variam grandemente devido à diversidade de matérias-primas e das condições de produção. O presente estudo visou avaliar a variação das propriedades físicas, químicas e morfológicas do *biochar* e a influência da matéria-prima e da temperatura de pirólise na caracterização final do produto. Para tanto, foram produzidos *biochars* oriundos da combinação de quatro temperaturas (350, 450, 550 e 650 °C) e de quatro matérias-primas (palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, dejetos de galinha e serragem). Em todos os produtos e materiais de origem foram feitas avaliações de pH, condutividade elétrica (C.E.), capacidade de troca catiônica (CTC), teor de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), material volátil e cinzas, teor de nutrientes, além de avaliação de espectroscopia através de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise de morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura, análise de termogravimetria e teores de lignina, celulose e hemicelulose. Constatou-se variação de algumas propriedades químicas como os teores de C, H, O, materiais voláteis, cinzas, carbono fixo, índice pH, condutividade elétrica e capacidade de troca catiônica com maior influência da temperatura de pirólise. O teor inicial de macro e micronutrientes presentes nas matérias-primas apresentou maior influência na variação das concentrações desses nutrientes nos *biochars*. De forma geral observou-se aumento da estabilidade química nos diferentes *biochars* com a elevação da temperatura de pirólise. A recalcitrância dos *biochars* confere-lhes persistência no solo e é confirmada pelo aumento dos teores de C e diminuição da emissão de CO₂ nos tratamentos com adição desses materiais em comparação com adição de suas respectivas matérias-primas. Ademais, a contribuição dos *biochars* para elevação no pH do solo é de fundamental importância para sua adoção na agricultura sob o ponto de vista de fertilidade do solo.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Biomassa vegetal; Sequestro de carbono; Pirólise, Biocarvão

ABSTRACT

Characterization of feedstocks and *biochars* for agricultural use

A product of pyrolysis, *biochar* is a carbon rich material and its structure is responsible for the high resistance to degradation. *Biochar* is an interesting object of study due to its diverse applications and amendments to the environment. When applied to the soil, it is able to enhance soil physical, chemical and microbiological properties. It is also pointed as an instrument to sequester carbon and an alternative disposal for organic residues as well as energy source. However, the resultant properties of *biochar* vary greatly considering the diverse options of feedstocks combined with the contrasting production conditions used to obtain the final product. The present study aimed the evaluation of the different chemical and physical properties within a range of diverse *biochars*, and the assessment of feedstock or pyrolysis temperature mediated changes. The *biochars* produced combined pyrolysis temperatures (350, 450, 550 and 650 °C) with four feedstocks (sugar cane straw, rice husk, poultry manure and sawdust). In order to assess *biochar* properties and the temperature or feedstock mediated changes, several analysis were performed in the feedstock and *biochars* produced. The analysis included pH, cation exchange capacity, carbon, nitrogen and hydrogen content, proximate analysis, nutrient content, as well as spectroscopy performances such as Fourier Transformed Infrared (FTIR), morphological assessment through Scanning Electron Microscopy (SEM), termogravimetric analysis and lignin, cellulose and hemicellulose contents. The results suggests that temperature influenced greatly some of the chemical properties assessed, such as the contents of C, H, O, volatile matter, ash, fixed C, pH, electrical conductivity, cation exchange capacity. Feedstocks initial macro and micronutrient contents exhibited more influence in the variation of these elements in the *biochars*. In general, there was an increase in chemical stability in the different *biochars* with increasing pyrolysis temperature. The high recalcitrance found in *biochars* enable them to persist within the soil, which was confirmed by the increased levels of C content and decreased CO₂ emissions when *biochars* addition was compared with their feedstocks addition to soils. Moreover, the contribution of *biochar* in increasing soil pH is very important from a soil fertility standpoint.

Keywords: Char; Biomass; Carbon sequestration; Pyrolysis, *Biochar*

1 INTRODUÇÃO

A constante preocupação com a mudança da temperatura global tem incentivado estudos para avaliar a possibilidade de mitigar este processo. Nesse contexto uma gama de opções pode ser usada para auxiliar na diminuição da sua evolução. Como grande contribuidor das emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE), que são causadores das mudanças climáticas, o setor agrícola oferece uma diversidade de ações que auxiliam na mitigação de tais efeitos. A redução da emissão do gás dióxido de carbono (CO₂) é apontada como uma opção viável pelo setor por meio da redução do desmatamento, da degradação e queima de florestas, do uso de fertilizantes, e entre outros, do aumento do armazenamento de carbono no solo pelo uso de *biochar* (INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC, 2014a).

A origem do *biochar*, ou biocarvão, foi encontrada em tribos indígenas da Amazônia, que depositavam no solo material residual da queima de biomassa (LEHMANN et al., 2006) e deram origem ao solo antropogênico denominado “Terra Preta de Índio” (TPI). A TPI é caracterizada por elevada concentração de elementos como cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), zinco (Zn), cobre (Cu), entre outros, além de apresentar maior índice de pH e concentração de matéria orgânica, que é considerada incomum para os solos intemperizados da mesma região (WOODS, 2009). As propriedades reconhecidamente benéficas da TPI motivaram o surgimento do *biochar*, com seu desenvolvimento voltado para aplicação no solo, com a principal finalidade de reproduzir as características da Terra Preta de Índio.

Atualmente, a adição de *biochar* no solo é objeto de pesquisas que visam também a sua aplicação como forma de sequestrar carbono no solo. Devido a natureza recalcitrante do *biochar* sua taxa de degradação é diminuída retardando a emissão do carbono presente no material e consequentemente elevando a concentração de carbono no solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009; WOOLF et al., 2010).

Ademais, a produção de *biochar* também é reconhecida por sua contribuição na sustentabilidade dos sistemas agrícolas (GRABER, 2009). A partir da conversão térmica de biomassa, a produção de *biochar* é apontada como uma medida alternativa para a produção de energia, desfavorecendo a necessidade de uso de combustíveis fósseis, o que mitiga a emissão do carbono outrora armazenado no ecossistema. Outro benefício advindo da produção de *biochar* é o surgimento de uma nova destinação aos resíduos orgânicos principalmente provenientes do setor agrícola, que podem ser representados por material

vegetal resultante da operação de colheita e poda, como também rejeitos da indústria de produção animal (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Mesmo considerando os resultados benéficos da aplicação de *biochar* nos sistemas agrícolas em condições de clima temperado, há carência de informações para condições sob clima tropical. Adicionalmente, há uma grande variabilidade acerca dos resultados obtidos para solos sob clima temperado, alternando conclusões positivas, negativas e nulas em relação às variáveis comumente observadas em estudos, como por exemplo a emissão de gases do efeito estufa em experimentos que envolvem tratamentos com adição de *biochar* em diferentes solos.

De forma geral os mecanismos que explicam os efeitos da adição de *biochar* ao solo estão ligados às propriedades particulares do *biochar*, que variam de acordo com a matéria-prima e condições de produção (e.g., temperatura de pirólise, tempo de reação, taxa de aquecimento); e condições do solo (e.g., textura, presença de nutrientes, matéria orgânica, pH) e dos fatores climáticos (e.g., temperatura, umidade) (JOSEPH et al., 2010).

A evolução dos estudos sobre *biochar* necessita de padronização das análises e metodologias, além do estabelecimento das propriedades de maior interesse para a completa caracterização e comparação do produto final.

Dada a variação das propriedades que podem ser obtidas da produção de *biochar*, a determinação dos fatores que influenciam suas características finais é de extrema importância para a obtenção de um material adequado em relação à sua destinação, o que será somente possível se houver conciliação das relações entre a matéria-prima e o *biochar*, e as condições de produção.

A presente pesquisa objetivou portanto caracterizar as matérias-primas e os *biochars* produzido a partir de condições contrastante de temperatura de pirólise e verificar a influência desses dois parâmetros nas propriedades finais do material produzido. A proposta contribuirá com informações para outros estudos que atuam no desenvolvimento de pesquisas e medidas para aumentar o sequestro de carbono e diminuir a emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. Ademais, também fornecerá informações a outros estudos referentes ao potencial de uso benéfico do *biochar* decorrente da sua aplicação no solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Motivação do estudo

Com o agravamento do efeito estufa e consequente mudanças climáticas globais, as políticas para mitigação deste processo estão sendo incorporadas no planejamento para desenvolvimento sustentável ao redor do mundo (IPCC, 2014b).

Os principais desafios relacionados ao desenvolvimento sustentável incluem diversos aspectos e estão relacionados ao âmbito social, econômico e ambiental. No cenário atual, das estratégias que oferecem maior resistência à sustentabilidade destacam-se: o impacto e ameaças das mudanças climáticas globais, causadas pela emissão de Gases do efeito estufa (GEE); a dependência de fontes restritas de energia baseada em combustíveis fósseis, poluentes e não renováveis e o crescimento das cidades que carecem de infra-estrutura e serviços básicos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU, 2013).

Dessa forma, a transferência de tecnologias ambientalmente corretas é indispensável para possibilitar que países em desenvolvimento alcancem o progresso com sustentabilidade (UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE – UNFCCC, 2014). Nesse contexto é importante considerar tecnologias que incluam soluções para a gestão e mitigação dos principais fatores de risco ao desenvolvimento sustentável.

A contribuição da agricultura para o aumento da emissão de GEE e consequente efeito sobre o clima mundial é expressiva. Na estimativa referente ao período entre 2000 e 2010, a produção agrícola emitiu de 5 a 5,8 Gt CO₂eq por ano. Nesse setor o aproveitamento do potencial de mitigação, através do armazenamento de carbono (C) no solo e substituição da matriz energética por biomassa é de extrema importância para alcançar as metas de redução na emissão dos GEE (IPCC, 2014a).

Outro problema associado ao setor agrícola e agroindústria é a falta de preocupação relacionada à destinação e tratamento dos seus resíduos. O reaproveitamento da biomassa residual dos processos agrícolas oferece oportunidade para a sustentabilidade, e contribui para diminuição e controle da poluição gerada pelos mesmos, além de trazer melhorias para as condições de saúde pública (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA – IPEA, 2012).

Dessa forma fica evidente que no setor agrícola encontram-se meios que podem contribuir de forma benéfica ao desenvolvimento sustentável. A transformação térmica da biomassa residual agrícola, através da pirólise, combinada com sua aplicação e no solo é

apontada como ferramenta para o armazenamento de carbono no sistema terrestre e para redução da concentração de CO₂ na atmosfera (WOOLF et al., 2010). A destinação alternativa desses resíduos aplicados como fonte energética e consequente produção de *biochar*, também representa o gerenciamento de muitos rejeitos patogênicos e problemáticos. Nesse contexto define-se o *biochar*, ou biocarvão, que é apresentado como tecnologia para contribuir com o desenvolvimento sustentável nos sistemas agrícolas.

O produto da conversão térmica, em ambiente anóxico, de material orgânico denominado *biochar* é apontado como uma tecnologia com potencial para contribuir na melhoria da saúde do solo, na disposição alternativa para resíduos orgânicos e, enfim, com a geração de energia renovável. O *biochar* vem sendo extensivamente citado em diversos estudos que visam sua aplicação no solo devido às melhorias de suas propriedades físicas químicas e biológicas e à promoção do sequestro de C (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Os estudos sobre *biochar* são relativamente novos quando comparados à idade do material que inspirou seu surgimento (MADARI et al., 2012). A proposta de sua aplicação no solo foi motivada pela observação e estudo da Terra Preta de Índio (TPI), solo encontrado na Amazônia, resultante de anos de deposição de material orgânico carbonizado por comunidades que habitaram a região há milênios atrás (LEHMANN et al., 2003; SPOKAS et al., 2011). Por suas características de alta fertilidade e elevado potencial agrícola em meio aos solos intensamente intemperizados, a TPI vem incentivando os estudos sobre *biochar*, suas propriedades, e os mecanismos responsáveis por sua performance quando aplicado ao solo (MAIA et al., 2011). O primeiro uso do termo *biochar* ocorreu em 1998, em resposta à procura, iniciada no final dos anos 80, por uma fonte de energia proveniente de biomassa que contribuísse para o sequestro de C (SPOKAS, 2012).

O *biochar* pode contribuir para mitigação das mudanças climáticas por meio do sequestro de C, devido à sua elevada resistência, conferida pela presença de cadeias aromáticas condensadas (NOVOTNY, 2012) que retarda a velocidade de degradação e seu consequente retorno à atmosfera sob a forma gasosa (LEHMANN, 2007; WOOLF et al., 2010). A transformação de biomassa em *biochar* também libera outros compostos, como gases e bio-óleos que podem ser utilizados como fonte renovável de energia (ÖZÇİMEN; ERSOY-MERİÇBOYU, 2010; ERTAS; ALMA, 2010).

O material é extensivamente reportado por seu efeito benéfico às propriedades do solo, como aumento da retenção de nutrientes e melhora sua estrutura com resultado positivo na produção de biomassa (LEHMANN, 2007; SPOKAS et al., 2011). A multiplicidade de usos e

aplicações do *biochar* são motivo principal de seu estudo por diversas áreas na pesquisa mundial.

2.2 Propriedades do *biochar* e suas variações

O *biochar* é resultado do processo de decomposição térmica de material orgânico em temperatura relativamente baixa (i.e., menor que 700 °C) em condições de baixa concentração de oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Essa descrição distingue o *biochar* do carvão convencional tendo em vista sua principal finalidade de aplicação no solo com o objetivo de alcançar melhorias no ecossistema. Entretanto sua descrição detalhada sob o ponto de vista químico é dificultada pela extensa variação de matérias-primas e condições de produção usadas.

O *biochar* possui estrutura molecular carbonácea arranjada de forma desorganizada, formada por pilhas de folhas planas dos anéis aromáticos ligados aleatoriamente. A parcela inorgânica dos *biochars* é formada por metais provenientes do material de origem, que no *biochar* é mencionado como o teor de cinzas, e é concentrado à medida em que os materiais voláteis são liberados com o aumento de temperatura. Esses nutrientes podem estar presentes incorporados na matriz carbonácea ou separados da mesma (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009; AMONETTE; JOSEPH, 2009).

A química superficial dos *biochars* é variada podendo assumir comportamento ácido, básico, hidrofóbico e hidrofílico. A contribuição de cada característica no material depende da matéria-prima e da condição de produção (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) aumenta a medida em que o *biochar* envelhece aumentando a oxigenação dos seus grupos funcionais. A CTC também advém da persistência de grupos funcionais oxigenados que são contidos no material como materiais voláteis, e podem ser liberados conforme a temperatura de pirólise aumenta (JOSEPH et al., 2009; MITCHELL et al., 2013; MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011).

O pH também está relacionado com o teor de oxigênio presente no material após a pirólise, originalmente compondo a matéria-prima em óxidos de metais. A presença de metais alcalinos remanescentes do material original também contribui para o elevado pH determinado nos *biochars* (JOSEPH et al., 2009). A temperatura de pirólise influencia o índice pH pois a medida em que a temperatura se eleva, os grupos ácidos presentes são liberados tornando os produtos mais alcalinos (LORENZ; LAL, 2014).

Portanto o desenvolvimento de grupos funcionais no *biochar* e o desempenho da oxigenação é de extrema importância para o material assumir características de importância agronômica.

A espectroscopia de Infra-vermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infra Red* – FTIR) pode ser indicada como uma ferramenta importante para investigar os aspectos da química molecular do *biochar*. Durante o processo de transformação térmica, os *biochars* de esterco e resíduos animais, seguem etapas de degradação também apresentadas pelos *biochars* provenientes de materiais lenhosos e gramíneas, com contribuição adicional de grupos compostos com fósforo (P) e nitrogênio (N): 1 – desaparecimento de lignina, celulose e hemicelulose além dos componentes protéicos da matéria-prima; 2 – formação e subsequente desaparecimento dos produtos de transformações; 3 – crescimento das estruturas aromáticas (CANTRELL et al., 2012). De forma geral, o espectro do *biochar* demonstra perda de diversidade química visualizada na biomassa com a formação de um produto de natureza aromática com baixo teor de hidrogênio (GHANI et al., 2013). A remoção de hidrogênio dos grupos funcionais faz aumentar a concentração de grupos condensados, controlando a recalcitrância dos *biochars* (ZHAO et al., 2013), sendo que os espectros resultantes de *biochars* produzidos em pirólise lenta exibem concentração menor de grupos contendo oxigênio e maior quantidade de extensões de grupos aromáticos (BREWER et al., 2011).

As propriedades físicas assumidas no *biochar* (i.e., área superficial específica e porosidade) podem sofrer influências da composição da matéria-prima, como também das condições de produção e até mesmo do manuseio e armazenamento. A porosidade do *biochar* é resultante das estruturas de células e poros do material de origem. Sua composição química também pode causar mudanças estruturais devido à ocorrência de liberação de gases, derretimento e fusão. As condições de produção (e.g., taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de reação, pressão) também influenciam a estrutura final do *biochar* à medida que o aumento de temperatura faz liberar elementos do material original e o fornecimento de calor pode produzir quebras, contração, expansão, derretimento e formação de produtos intermediários.

O aumento de temperatura diminui a força mecânica do *biochar*, fazendo com que se obtenha maior quantidade de partículas pequenas, devido à maior ocorrência de quebras. Também com a elevação da temperatura de pirólise, a parcela sólida se organiza enquanto ocorre liberação de gases, isso faz com que a densidade de partícula aumente

concomitantemente ao aumento do volume de poros (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Diversos trabalhos tentam verificar a influência da temperatura e da escolha de matéria-prima nas propriedades do produto final para possibilitar melhorias na engenharia de sua produção além de obter o *biochar* com características pré definidas.

2.2.1 Influência da temperatura de pirólise nas propriedades do biochar

A pirólise é o processo de degradação térmica mais comumente selecionado para a produção de *biochar* (AMONETTE; JOSEPH, 2009). Dependendo das condições de operação do processo, a pirólise pode ser classificada de três formas: pirólise lenta, rápida e o processo denominado pirólise “*flash*” (BAHNG et al., 2009). De forma geral, a pirólise rápida e “*flash*” são usadas na produção de gás e óleo, uma vez que a taxa de aquecimento é elevada, o que favorece a perda de massa e maior liberação de gases e vapores condensáveis. No caso da pirólise lenta, a taxa de aquecimento, que varia de 1 a 20 °C por minuto e tempos de residência mais duradouros, promovem a transformação do material com maior formação de produto sólido (DUTTA RAGHAVAN; NAGADI, 2012; BROWN, 2009).

Durante a pirólise, a transformação térmica do material orgânico ocorre em três fases que se desenvolvem em intervalos de temperaturas distintos. A primeira fase ocorre entre 120 e 300 °C, e é caracterizada pela desidratação, início da degradação lignocelulósica e formação de radicais livres provenientes da ação térmica sobre o oxigênio do ar e das moléculas, bem como de impurezas presentes. A segunda fase ocorre entre 300° e 600° C, nesse caso há liberação de alcatrão menos reativos que os radicais livres, e esses podem ser liberados ou reagir entre si. Entre 500 e 600 °C os radicais livres podem ficar presos nos poros do *biochar* aumentando a sua reatividade. A massa liberada nessa fase é a causa da perda de produtividade.

A última fase ocorre acima dos 600 °C quando a taxa de transferência de massa e calor são mais elevadas e a produção de gás é mais alta ocorrendo às custas do material sólido restante, nesse momento ocorre a liberação de muitos elementos, como nitrogênio (N), hidrogênio (H) e oxigênio (O) e concentra-se o carbono (C) (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

As propriedades do *biochar* que sofrem maior influência da temperatura são: produtividade, pH, recalcitrância e material volátil (ZHAO et al., 2013).

O efeito da temperatura na produtividade contribui com o processo de perda de massa deve ser atribuído à perda de material volátil que é forçado para fora do *biochar* em

temperaturas mais elevadas, diminuindo a produtividade e aumentando a proporção de C (BROWNSORT, 2009). Angin e Şensöz (2014) que também reportaram aumento do teor de C, cinzas, índice pH e área superficial específica, em detrimento da liberação dos materiais voláteis, com o aumento da temperatura de produção do *biochar* de 400 para 700 °C.

As temperaturas de pirólise mais elevadas se encarregam de liberar os gases tornando os produtos com menor teor de material volátil, perdido no processo de produção. Enders et al. (2012) verificaram contrastando diferentes *biochars* que as quantidades de C, O e H foram similares para as matérias-primas provenientes de palhas e resíduos de culturas; porém com o aumento de temperatura mostraram comportamentos diferenciados, sendo mais suscetíveis à degradação térmica do que ao conteúdo inicial desses elementos.

Biochars produzidos a 500, 600, 700, 800 e 900 °C proveniente de lodo de esgoto apresenta aumento do índice pH, aumento do teor de cinzas e perda de produtividade com a elevação da temperatura. Os elementos N, H e O são perdidos como grupos funcionais nos materiais voláteis, enquanto a razão atômica desses elementos diminui. O C também é liberado parcialmente como material volátil, mas outra parte dele permanece como carbono fixo (C fixo). O aumento da temperatura de pirólise produz menores quantidades de material volátil e C fixo, persistindo as cinzas, o que confirma que pequena parcela dos metais tóxicos presentes no lodo é volatilizada (TAN et al., 2014).

Mimmo et al. (2014) reportaram um aumento do pH com elevação da temperatura de pirólise devido, segundo os autores, ao aumento do teor de cinzas e da presença de grupos funcionais. Nesse experimento, as temperaturas de pirólise foram de 350, 360, 370, 400 e 450 °C, e segundo mostra a curva de termogravimetria as perdas de massa sugerem que os *biochars* produzidos à temperatura menor que 360°C ainda possuem celulose e hemicelulose em sua formação, conferindo-lhes maior suscetibilidade à degradação. Conclui-se que a temperatura mínima recomendada é de 360°C, a partir da qual a resistência à degradação biológica e térmica são elevadas.

Chen et al. (2014) reportaram aumento de pH, teor de cinzas, e C orgânico com o aumento de temperatura de pirólise de 200, 300, 400 e 500 °C, enquanto que os teores de N, O, H diminuíram. Através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) verificou-se a perda de estruturas como celulose e hemicelulose, e a concentração de grupos aromáticos. A queda das razões elementares O:C e H:C com o aumento de temperatura é consistente com o desenvolvimento das fases de desidratação (i.e., perda de água – H₂O), demetilação (i.e., perda de metil – CH₃) e descarboxilação (i.e., perda de dióxido de carbono – CO₂).

Estudos sobre as transformações físico-químicas superficiais de *biochar* proveniente de dejetos de galinha nas temperaturas 350, 450 e 600 °C; e tempos de retenção de 30, 60, 90 e 120 minutos, Cimo et al. (2014) observaram através de RMN o desaparecimento de cadeias alifáticas e concentração de aromáticas com o aumento da temperatura. Com o aumento do tempo de retenção, não só as cadeias abertas desaparecem como sua extensão é reduzida. À medida em que a temperatura de pirólise aumentou, o sinal de grupos aromáticos se tornou menos expressivo devido principalmente ao desenvolvimento do grau de policondensação aromática no material, que também foi confirmado pelo aumento da razão C:H em altas temperaturas. Os autores concluíram que a temperatura final de pirólise teve maior influência em comparação à taxa de aquecimento quando analisada a composição elementar (i.e., % N, H e O) dos *biochars*, que diminui com aumento da temperatura.

As transformações da composição orgânica durante o processo de formação do *biochar* é de extrema importância para o entendimento dos mecanismos que explicam a perda de C e a estrutura final do material (ZHAO; ZHENG; CAO, 2014). O decréscimo da razão elementar O:C indica o desenvolvimento da aromatização do material, responsável pela resistência à degradação. A heterogeneidade dos *biochars* produzidos com diferentes matérias-primas e temperaturas, estabelece algumas propriedades influenciadas majoritariamente pela temperatura, enquanto outras pelas características da matéria-prima (ZHAO et al., 2013).

2.2.2 Influência da matéria-prima nas propriedades do *biochar*

Muitas são as matérias-primas que podem ser usadas na pirólise para a produção de *biochar*, dentre elas as mais comuns são os resíduos de processo agrícolas, devido ao seu baixo custo (VERHEIJEN et al., 2010). Em geral as biomassas vegetais selecionadas para produção de *biochar* são formadas de três principais compostos: a celulose, hemicelulose e lignina. A proporção em que tais compostos encontram-se na biomassa antes do processo de pirólise afeta como as reações e transformações ocorrerão com o aumento da temperatura (BRONW, 2009; BROWNSORT, 2009). Kwapinski et al. (2010) ressaltam que a proporção dessas moléculas na biomassa determina a evolução da liberação de C volátil no bio-óleo e gás, e a estabilização do C que permanece no *biochar* após a pirólise.

No trabalho de Yang et al. (2007) foi usada a análise termogravimétrica acompanhada da espectroscopia FTIR para estabelecer qual a temperatura de degradação dos componentes da biomassa e quais são as principais moléculas liberadas de cada componente. O

comportamento de cada componente está relacionado à degradação dos mesmos em temperaturas diferentes, liberando compostos distintos. Nesse caso, a hemicelulose é degradada na faixa entre 220 a 315 °C, com liberação de elevadas quantidades de dióxido de carbono (CO₂), principalmente por possuírem elevada quantidade de carboxilas (COOH). No caso da celulose, que sofre degradação na faixa entre 315 e 400 °C, foi observada liberação de monóxido de carbono (CO) proveniente da quebra estrutural térmica de grupos carbonila e carboxila (C=O e COOH). Com elevado teor de anéis aromáticos e metoxilas (-OCH₃) em sua composição, a pirólise da lignina libera grandes quantidades de hidrogênio gás e metano (H₂ e CH₄), entretanto a degradação dessa molécula ocorre em faixa de temperatura bastante extensa iniciando-se a 150 °C até 900 °C.

Ghani et al. (2013) corrobora, em estudo sobre a pirólise de serragem e descreve a degradação de materiais lignocelulósicos pela degradação de hemicelulose entre 200 e 320 °C, próxima à de celulose que inicia-se em 300 °C mostrando seu pico a 390 °C. No caso da lignina sua faixa de degradação é bastante extensa, iniciando-se a 190 °C desenvolvendo-se lentamente até 900 °C, entretanto a perda de massa expressiva entre 410 e 500 °C pode ser referente à degradação desse composto. Elyounssi et al. (2012) cita os intervalos de 260 a 299 °C para degradação da hemicelulose, e 315 a 355 °C para celulose; tendo a lignina seu pico de degradação a 355 °C. A degradação dos componentes quando misturados, no caso das amostras de madeira, apresentam valores com pequeno desvio quando comparados à degradação dos mesmos componentes individualizados.

Muitos dos minerais presentes na matéria-prima são concentrados no *biochar*, à medida em que os átomos de C e N são liberados. Portanto é característico de *biochars* provenientes de dejetos de galinha apresentar maior teor de cinzas e maior diversidade de nutrientes quando comparado ao *biochar* produzido de serragem. Parte desses elementos está presente no *biochar* de forma separada da estrutura carbonácea. Outra parte é incorporada às camadas de cadeias aromáticas como heteroátomos e a diferença de eletronegatividade entre os elementos resulta no desenvolvimento de reatividade química superficial. Em *biochar* com elevado teor de cinzas é provável o aparecimento de grupos funcionais anfóteros. Durante a degradação térmica os nutrientes presentes na matéria-prima também podem sofrer volatilização, de forma diferenciada, sendo os elementos como zinco (Zn), cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), Si, P e S ligados aos diversos compostos orgânicos e inorgânicos apresentam maior estabilidade e não são liberados em temperaturas baixas, como o K e Cl (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

No estudo sobre a heterogeneidade do *biochar*, Zhao et al. (2013) fizeram levantamento de diversas propriedades de *biochars* produzidos em diferentes temperaturas e matérias-primas. Nesse estudo avaliaram quais as propriedades que variavam em função da temperatura e quais em função da matéria-prima. A conclusão apontou que a CTC, o conteúdo de C e C fixo, bem como a concentração de minerais e o teor de cinzas foram mais alterados em função da matéria-prima selecionada para produção do *biochar*.

Singh, Singh e Cowie (2010) reportaram que a Condutividade Elétrica (C.E.) dos *biochars* variou significativamente em relação às diferentes matérias-primas, relatando maiores valores para *biochars* provenientes de esterco e resíduos animais em comparação com *biochars* de madeira. Essa propriedade acompanha o teor de nutrientes, que é maior no primeiro tipo de material. O conteúdo de C encontrado em material vegetal foi maior em comparação ao encontrado em dejetos animais, entretanto no primeiro caso o aumento da temperatura de pirólise aumentou a concentração do C, sendo observado o inverso para dejetos animais. Dessa forma, a razão elementar C:N permaneceu elevada para materiais vegetais não apresentou aumento drástico no caso do dejetos.

Enders et al. (2012) notam através de extensa caracterização de diversos tipos de *biochars*, que o teor de cinzas variou com maior intensidade segundo à matéria-prima, quando comparado à variação na temperatura de pirólise, confirmando os maiores valores nos *biochars* provenientes de dejetos animais e resíduos urbanos e os menores valores referentes aos materiais lenhosos. A matéria-prima também tem grande influência na variação dos nutrientes presentes em cada tipo de *biochar*, sendo mais concentrados nos *biochars* provenientes de resíduos vegetais do que nos de dejetos animais. Entretanto observou-se que no caso de *biochars* provenientes de materiais com elevado teor de cinzas, foi observado que o teor de C fixo não aumentou com a elevação da temperatura de pirólise, conforme ocorreu com os *biochars* com baixo teor de cinzas.

Kloss et al. (2012) concluíram que algumas características podem variar conforme o tipo de matéria-prima selecionada. O *biochar* proveniente de palhas de vegetais resultaram em maior teor de cinzas e de nutrientes e menor área superficial e estabilidade térmica; em comparação com *biochar* proveniente de material lenhoso, que exibiu comportamento inverso.

Os diversos autores acima mencionados reproduzem muitos resultados e corroboram com a variação das propriedades dos *biochars* segundo a matéria-prima e condições de operação. Essas variações no entanto são resultantes das interações existentes entre matéria-prima e as reações de transformação térmica que não podem ser avaliadas separadamente. A

finalidade do *biochar* deve ser definida antes de sua aplicação, dessa forma é necessário a caracterização dos materiais para que se possa entender seu funcionamento no solo e acertar na sua adequação.

Nesse sentido, os experimentos de incubação combinados à caracterização de *biochar* podem fornecer informações importantes acerca dos efeitos de curto prazo da aplicação do material e podem ser usados para estreitar o potencial do mesmo em casos específicos (BREWER et al., 2011).

Assim como observam Joseph et al. (2010), Verheijen et al. (2010) e Mukome et al. (2013) a falta de metodologia padronizada para caracterização de *biochars* ainda soma às dificuldades enfrentadas para estabelecer os seus mecanismos e funcionalidades.

Dessa forma são necessários mais estudos relacionados às suas propriedades e variações para entendimento de sua funcionalidade no ambiente.

2.3 Aplicação e efeitos do *biochar*

A produção do *biochar* é realizada a partir de uma diversidade de matérias-primas, provenientes em grande parte, de resíduos vegetais do processamento de culturas agrícolas, podendo também incluir dejetos da produção animal, entre outros (MANYÀ, 2012; SPOKAS et al., 2011; ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010). Além da definição básica, que inclui o aquecimento de material orgânico em atmosfera com baixa concentração de oxigênio, o processo de pirólise pode seguir metodologias diversas. Nesse caso, para a produção de *biochar* é possível manipular a temperatura final de pirólise, o tempo de reação em que a matéria-prima fica no reator, a taxa de aquecimento, entre outros (MANYÀ, 2012; VERHEIJEN et al., 2010).

A combinação de diversas opções entre as matérias-primas e as condições de produção do *biochar* resulta em materiais com características bastante variáveis. Como a utilização do *biochar* depende de suas características, essas devem ser determinadas para que haja aplicação do *biochar* de forma adequada (SINGH; SINGH; COWIE, 2010; YAO et al., 2011; ENDERS et al., 2012; ANGIN; SENÇOZ, 2014). A caracterização prévia do *biochar* é de extrema necessidade para determinar se o material tem efeito tóxico e sua interação com o tipo de solo, ou clima irá causar efeito danoso ao ambiente, como a liberação de metais pesados ou nutrientes em quantidades não recomendadas (ENDERS et al., 2012; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; YAO et al., 2012).

Diversos autores correlacionam o uso de determinado *biochar*, com seu efeito e interação no solo.

As interações solo-*biochar*-cultura podem também resultar em efeitos negativos, observados principalmente quando ocorre queda de produtividade. Em estudo com *biochar* produzido a 550 °C proveniente de resíduos da produção de tomate, Smider e Singh (2014) verificaram que o mesmo *biochar* apresentou efeitos contrários quando aplicado em solos distintos. Em solo arenoso, com baixo poder tampão, a dissolução dos sais e dos íons OH⁻ presentes no *biochar* promoveram efeitos tóxicos na planta, devido à salinização do meio. Em solo argiloso o resultado foi contrário, observado pelo aumento da condutividade elétrica (C.E.) e pH do solo possibilitando a manifestação dos efeitos benéficos do *biochar*, como crescimento das plantas. No caso dos estudos desenvolvidos por Chan et al. (2007, 2008) pôde-se observar que a aplicação de *biochar* de poda de gramíneas, resíduo de algodão e poda de plantas, não apresentou efeito na produtividade do rabanete. Contrastando com os resultados positivos, no mesmo experimento porém com *biochar* proveniente de dejetos de galinha, que é rico em nutrientes.

Hossain et al. (2011) em experimento com *biochar* de lodo de esgoto produzido em quatro temperaturas; 300, 400, 500 e 700°C, concluíram que o pH do solo aumenta quando adicionado *biochar* produzido em temperaturas mais elevadas, devido principalmente à diminuição de grupos ácidos que são volatilizados em temperaturas elevadas. O *biochar* produzido a 700°C é adequado para aplicação em solos ácidos devido à sua capacidade de neutralizar o pH, enquanto que para solos alcalinos são recomendados os *biochars* produzidos em temperaturas baixas. Ainda no mesmo estudo, a concentração total de micronutrientes demonstra aumento na quantidade desses elementos à medida que a temperatura de pirólise aumenta, no entanto a quantidade de nitrogênio (N) disponível para a planta diminui com o aumento da temperatura, uma vez que esse elemento é volatilizado em temperaturas mais elevadas. Dessa forma o uso do *biochar* estudado deve ser manejado concomitante à suplementação com fertilização nitrogenada quando requerido pela cultura.

Yuan, Xu e Wang (2011) demonstraram que *biochars* provenientes de plantas leguminosas apresentaram aumento no índice de pH do solo quando comparado ao tratamento controle (i.e., somente o solo) e tratamentos com *biochars* provenientes de palhas de culturas não leguminosas.

O uso de leguminosa para a produção de *biochar*, contribui com a estabilidade do C e do N devido o processo da pirólise, pois a partir deste processo, os elementos acumulam-se em estruturas aromáticas e heterocíclicas do *biochar*, e essa mudança estrutural é responsável

pela redução nas taxas de mineralização do C e N. Isso resultou em menor disponibilização de N para as plantas, evidenciado pela menor produção de matéria seca da cultura (CHEN et al., 2014).

Em experimento de incubação foi avaliado a aplicação de *biochar* a partir de palha de arroz pirolisado a 250 e 350 °C, e palha sem pirólise, em solo argiloso para verificar a influência do material no armazenamento de C pelo solo. Foi observado que a adição de *biochar* diminuiu a quantidade de C orgânico dissolvido e a quantidade de C da biomassa microbiana, quando comparada à adição de biomassa sem pirólise no mesmo tipo de solo. Nos tratamentos com adição de *biochar* houve aumento da quantidade de C orgânico no solo e redução do C mineralizável, concluindo-se portanto a melhoria da capacidade de armazenamento do elemento em solo misturado com *biochar* (YUNG-FENG et al., 2014).

Lu et al. (2014) analisaram a decomposição de C orgânico proveniente do solo, ao incorporar *biochar* de palha de milho em solo cultivado com plantas de metabolismo C3, em experimento de incubação e estudo com o isótopo estável $\delta^{13}\text{C}$. Os tratamentos incluíram o solo com *biochar*, solo com fertilizante nitrogenado e solo com adição de ambos. O uso de fertilizante nitrogenado aumentou a degradação de C orgânico do solo, devido ao aumento de biomassa microbiana. Em contraste, a adição de *biochar* sozinho ou combinado com o fertilizante teve efeito inibitório para decomposição de C orgânico do solo, uma vez que não teve efeito sobre a biomassa microbiana quando comparado ao controle (i. e., somente o solo). Com a adição de *biochar* observou-se diminuição do C orgânico dissolvido proveniente do C nativo do solo, que provavelmente ocorreu devido a adsorção desses compostos no *biochar*. O estudo possibilitou a verificação de acumulação do C orgânico do solo no curto prazo corroborando a possibilidade de um efeito priming negativo nessa porção do C.

Yao et al. (2012), na avaliação de treze diferentes *biochars* e suas capacidades em adsorver amônio, nitrato e fosfato, concluíram que os melhores materiais para tal finalidade devem ser provenientes de condições de pirólise com temperatura elevada, sendo que alguns materiais causaram maior liberação desses nutrientes em solução. Tan et al. (2014) verificaram que a capacidade de adsorção de cádmio é melhor em *biochar* produzido através de pirólise rápida com temperatura final de 900°C, o que permite sugerir seu emprego na remediação de solos contaminados. Em avaliação envolvendo diferentes solos Mukherjee e Zimmerman (2013) evidenciam a importância da recomendação para uso de *biochars* produzidos em temperaturas mais elevadas quando em solo arenoso, uma vez que os esses *biochars* não apresentam liberação de nutrientes e compostos orgânicos, diminuindo a possibilidade de contaminação ambiental. Neste estudo é apontada a possibilidade da adição

de *biochars* provenientes de temperaturas menores em solos argilosos uma vez que os mesmos têm maior capacidade de reter nutrientes, principalmente compostos orgânicos, que são mais comumente liberados pelos *biochars*.

Em relação às propriedades físicas do *biochar*, Manyà (2012) concluiu que *biochars* com elevada área superficial específica e porosidade podem explicar o aumento da área superficial específica dos solos, que por sua vez resultam em maior capacidade de sorção e aumento da biomassa microbiana. Méndez et al. (2013) demonstraram melhorias significativas no aumento da capacidade de campo e água disponível quando comparou a aplicação de *biochar* pirolisado a 600°C com o *biochar* produzido a 400°C. Esta diferença é devido à maior porosidade e área superficial específica do *biochar* pirolisado em temperatura mais elevada. A melhoria das propriedades físicas do solo com adição de *biochar* em diferentes solos, trazem maiores quanto maior for a dosagem de *biochar* aplicado (PEAK et al., 2014). De forma geral as contribuições para a física do solo decorrentes da aplicação de *biochar* pode influenciar sua profundidade, textura, estrutura e porosidade através de contribuições para a área superficial do solo e sua densidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

Dos efeitos reportados pelos diversos estudos sobre aplicação de *biochar* em solos observam-se diferentes resultados. A dinâmica do *biochar* no solo depende de diversas como o tipo de solo, clima e propriedades do *biochar* (JOSEPH et al., 2010). Dessa maneira não se pode negligenciar a importância das características da matéria-prima sobre as propriedades do *biochar* e suas implicações agrônomicas (MUKOME et al., 2013), bem como as condições de sua produção. Esses conhecimentos possibilitarão não só o incremento do entendimento sobre o material, como também criação de meios para previsão de propriedades desejáveis aos fins específicos (ZHAO et al., 2013).

Os resultados na literatura demonstram a capacidade de transformação do material, via conversão térmica por meio da pirólise, observando as propriedades do material que variam em função das condições de produção. Em outras propriedades, as condições de produção não são os fatores que explicam mudanças no material final, mas características da matéria-prima que influenciam as propriedades do *biochar*.

O levantamento dessas interações (i. e., influência da matéria-prima e temperatura) são importantes ao desenvolvimento de estudos para aplicação do biochar e seus efeitos.

2.4 Matérias-primas potenciais para a produção de *biochar* no Brasil

Os resíduos sólidos produzidos no Brasil são um problema crescente à medida em que o país se desenvolve e sua produção acompanha esse comportamento. Em todos os setores observa-se aumento da preocupação com a deposição de material residual de forma ambientalmente segura, principalmente devido ao desenvolvimento de leis para regular e impedir o descarte incorreto desses materiais. As medidas tomadas na atualidade estão voltadas para o gerenciamento desses resíduos de forma sustentável visando a reciclagem e o aproveitamento desses materiais em diversos setores como o agrícola, em áreas degradadas ou de floresta (MATOS, 2014).

A produção de *biochar* pode ser realizada a partir da seleção de diversos materiais orgânicos, sendo os mais comuns provenientes das atividades agrícolas. As matérias-primas podem incluir: cavacos de madeira, serragem, restos de podas de árvores, resíduos de culturas, dejetos de animais, esterco, lodos, entre outros (LORENZ; LAL, 2014).

Em relação ao Brasil, muitos são os setores agrosilvipastoris que produzem resíduos orgânicos que podem ser destinados à pirólise e produção de energia, seja por sua finalidade atual já incluir o uso na produção de energia, seja pela elevada produção desse resíduo, ou até mesmo pela problemática de destinação de resíduos patogênicos.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305/2010 dispõe, entre as diversas definições, sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Essa Política designa que a Lei está sujeita às pessoas físicas ou jurídicas, responsáveis, direta ou indiretamente, pela geração de resíduos sólidos. A Lei 12.305/2010 define a destinação final ambientalmente adequada incluindo a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e ao ambiente. Essa política também prevê a seguinte prioridade em relação aos resíduos: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Listados abaixo estão alguns dos resíduos que possuem potencial para serem aplicados na pirólise e obtenção de *biochar*:

- Serragem: A serragem é proveniente do processamento industrial da madeira e é classificada como resíduo lignocelulósico. Não apresenta elevada variabilidade uma vez que é formada por um único tipo de vegetal (i.e., eucalipto em grande parte) e é classificada por ter 12% do tamanho original da matéria-prima. Sua destinação principal inclui a geração de

energia, através de sua queima e aplicação na produção animal como cama de frango (TEIXEIRA, 2005; WIECHETECK, 2009). Segundo relatório do IPEA, divulgado em 2012 com base em dados coletados em 2009 a produção de resíduos provenientes do processamento mecânico de madeira, no Brasil, foi de aproximadamente 50 milhões de metros cúbicos, sendo o sul e sudeste principais responsáveis por essa produção.

- Casca de Arroz: A casca de arroz é proveniente do beneficiamento da cultura. Atualmente gerada em larga escala tendo em vista que o arroz é uma das culturas principais no Brasil, a casca corresponde a cerca de 20% da produção total de arroz (IPEA, 2012). Mais usualmente esse resíduo é empregado na produção de energia utilizada no próprio processamento do arroz após ser colhido. Suas cinzas são amplamente utilizadas como condicionadores de solo e até mesmo em misturas para aplicação como substrato. É um material com alto teor de celulose e sílica, e tem sua taxa de degradação muito elevada, portanto não é comum sua aplicação direta no solo (POUEY, 2006). A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estima que a produção de arroz para safra 2014/2015 possa alcançar em torno de 12 milhões de toneladas, sendo produzido na safra 2013/2014 o mesmo valor aproximado, de cerca de 2,4 milhões de toneladas (CONAB, 2014).

- Dejeito de Galinha: Os resíduos provenientes da produção de aves de postura são extremamente complexos contendo elevados níveis de material orgânico juntamente com outros elementos tóxicos, além de patógenos. O potencial poluente desse material é alarmante, principalmente quando ocorre ausência de tratamento adequado para sua disposição no solo. Nesse sentido, foram criadas leis para estabelecer requisitos mínimos que garantam a utilização dos resíduos agrícolas com segurança ambiental (AUGUSTO, 2007). A utilização de dejeito de galinha como fertilizante é amplamente estudada e utilizada no processo de produção desses animais, incluindo seu uso em compostagem, além da produção de energia através de sua combustão e biodigestor. Sua composição geralmente inclui elevados teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Em sistema de produção de galinha poedeira a produção de dejetos é de aproximadamente 0,1 kg por animal em um dia (AUGUSTO, 2007).

Segundo os dados do IPEA (2012), a geração decorrente da criação de galinha como aves de postura para o ano de 2008 foi de 11,8 milhões de toneladas, sendo reflexo da produção que atingiu aproximadamente 208,9 milhões de cabeças nesse mesmo período. As regiões do Brasil que mais contribuíram para esses valores foram o Sudeste e o Sul.

- Palha de Cana-de-açúcar: Segundo a CONAB, a área destinada à produção de cana de açúcar para atividade sucroalcooleira será de mais de 9 milhões de hectares, com 50% desse total concentrado no estado de São Paulo e apresentando um crescimento no total de 3.6% da

área plantada referente à safra anterior. A produção de cana referente à safra de 2013/2014 foi de mais de 600 milhões de toneladas no Brasil (CONAB, 2014).

A cana é cultivada majoritariamente para produção de açúcar e biocombustível e a sua participação na geração de resíduos agrícolas é realizada através da geração de bagaço, torta-de-filtro e vinhaça, que podem ser empregados em diversos setores como geração de energia, alimentação animal, fertilizantes. A palha gerada da colheita de cana representa cerca de 14 toneladas por hectare, dependendo da produtividade resultante, e seu enfoque principal de uso é para fins de produção de energia, onde vem recebendo atenção crescente principalmente advinda da possibilidade de produção do etanol de 2ª geração (LEAL et al., 2013). Dessa forma tem-se que a produção de palha de cana-de-açúcar pode ser estimada em 126 mil toneladas.

Portanto é interessante notar o potencial de produção agrícola brasileiro juntamente com a geração de resíduos que devem ser disponibilizados de forma ambientalmente segura. A atenção direcionada à produção de energia a partir da utilização desses resíduos compõe parte fundamental do potencial da produção de *biochar* no setor agrícola.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Seguindo a sequência dos objetivos propostos no presente estudo, a apresentação da metodologia será ordenada em quatro itens. Os três primeiros estão relacionados ao objetivo de caracterizar diferentes *biochars* e avaliar a influência das matérias-primas e condições de produção nas propriedades do produto final. O quarto item é exclusivamente direcionado para aplicação de dois materiais contrastantes e seus respectivos *biochars*, para averiguar o potencial de redução da emissão de CO₂ e N₂O.

3.1 Matérias-primas

3.1.1 Seleção das matérias-primas

Para seleção das matérias-primas levou-se em consideração não somente a quantidade produzida de resíduos proveniente em diferentes setores, mas também o uso e destinação do material, considerando especialmente sua utilização para produção de energia. Dessa forma foram incluídos a serragem, produzida em grande quantidade pela indústria madeireira, e a casca de arroz, proveniente do beneficiamento do grão.

Por outro lado, devido à crescente produção e investimentos no uso da cana-de-açúcar para produção de alimento e combustível, é importante a necessidade de inclusão desta matéria-prima para uso potencial na produção de biocarvão. Tal inclusão se justifica devido a grande quantidade de palha de cana-de-açúcar acumulada sobre a superfície do solo, que em algumas regiões do país acaba diminuindo a eficiência de trabalho nas operações de cultivo. Nesse caso, a pirólise poderá ser uma das alternativas para produção de energia que é possível ser utilizada dentro do processamento da planta e, conseqüentemente, ocasionará diminuição na quantidade de resíduos deixados no campo. A presente proposta também inclui a problemática da destinação de diversos rejeitos do setor de produção agrícola, tal como o dejetos de galinha, produzido em grande quantidade e oferece inúmeras dificuldades de transporte e armazenamento além de outras relacionadas à propagação de doenças. O uso da pirólise se apresenta como um processo viável de transformação desse material para auxiliar nos aspectos mencionados e também pode ser justificado pela resultante produção de energia que pode ser utilizada no próprio processo de produção.

A escolha da matéria-prima e o processo de produção têm influência sobre as características físico-químicas do produto final. Segundo Zhao et al. (2013) as características da biomassa inicial que predominam no material final são: teor de carbono, concentração de

minerais, capacidade de troca catiônica, teor de cinzas e carbono fixo; já as variáveis mais afetadas pela temperatura são produtividade, matéria volátil, pH e recalcitrância. Dessa forma as análises realizadas nas matérias-primas incluídas na presente pesquisa visam à comparação entre as mesmas com os respectivos produtos finais, possibilitando a constatação da preservação das características iniciais.

3.1.2 Caracterização das matérias-primas

Para realização das análises que seguem abaixo os materiais foram secos em estufa a aproximadamente 45 °C e moídos em moinho de faca, com a finalidade de obtenção de material homogêneo. As análises realizadas com mesma metodologia para o *biochar* e as matérias-primas são identificadas no presente tópico, porem detalhadas nos itens posteriores referentes às análises dos *biochars*.

As análises das matérias-primas previamente selecionadas foram realizadas no “Laboratório de Fertilizantes, Corretivos e Subprodutos Orgânicos” do Departamento de Ciência do Solo (LSO), na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ).

Para determinação de CTC pH e C.E. foi utilizada a metodologia padronizada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da Instrução Normativa SDA nº 17, de 21 de Maio de 2007, cujo anexo detalha os métodos para análise de substratos para plantas e condicionadores de solos.

A CTC foi determinada com extração usando ácido clorídrico (HCl, 0,5 mol L⁻¹) e com solução de deslocamento de acetato de cálcio (CaOAc em pH 7,0) e titulado com hidróxido de sódio (NaOH, 1,0 mol L⁻¹). A mesma metodologia foi usada para determinação da CTC do *biochar* e, portanto será detalhada mais adiante. Para a determinação de índice pH foi adicionada água destilada na proporção 1:5 (v/v) e após agitação durante uma hora o pH foi determinado através d pHmetro previamente calibrado (Digimed DM-23) com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. A C.E. foi determinada misturando-se a amostra com água destilada, na proporção 1:5 (v/v); após a agitação (durante uma hora) filtrou-se a mistura descartando os primeiros mililitros e fazendo a leitura no condutivímetro (Digimed DM-32 previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS/cm) após repouso de uma hora.

As determinações de macro e micronutrientes são baseadas na metodologia proposta por Kiehl (1985). Para quantificação de macro e micronutrientes o pré preparo da amostra inclui a digestão com HCl e aquecimento, seguido de filtragem a vácuo para obter o extrato líquido de onde serão retiradas alíquotas que serão examinadas segundo o nutriente de

interesse. Para determinação dos teores de fósforo (P) foi utilizada a metodologia com vanadomolibdato de amônio; o potássio (K), determinado por atomização e nebulização e detecção por chama através da radiação emitida pelos átomos de K; e o restante magnésio (Mg), cálcio (Ca), cobre (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe) e manganês (Mn) pela digestão com HCl seguido de determinação por absorção atômica usando fonte de radiação específica para cada elemento sendo a fonte uma lâmpada de cátodo oco. O enxofre (S) foi determinado pelo método gravimétrico de precipitação com cloreto de bário (BaCl_2), na forma de sulfato de bário (BaSO_4).

Nas matérias-primas também foi realizada a análise térmica, denominada termogravimetria, para a averiguação da variação na massa dos materiais enquanto ocorre o aumento de temperatura. A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC na Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas. O equipamento termogravimétrico usado da marca Shimadzu, modelo TGA-50 (Figura 1). Durante a realização da análise, a massa inicial de aproximadamente 9 mg inserida em cadinho de aluminae diposta dentro do equipamento (Figura 2), foi aquecida de 25 °C a 900 °C à taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera preenchida com N₂, e a perda de massa foi monitorada e determinada por balança microanalítica (Mettler Toledo – MX5). É importante ressaltar que a massa inicial usada para cada uma das matérias-primas não foi a mesma, tendo em vista que o volume da cápsula do aparelho é constante e a densidade dos materiais é diferente. Entretanto, em estudo sobre a influência da massa inicial no comportamento de perda de massa envolvendo análise termogravimétrica, Manyà et al. (2013) confirma que a curva termogravimétrica não é influenciada pela quantidade de massa inicial.

O equipamento fornece resultados da perda de massa em função da temperatura através da curva termogravimétrica (TG). A curva de DTG foi calculada e representa a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo, sendo registrada em função do tempo ou temperatura, seus resultados são picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa na amostra, portando tornando-as de fácil visualização. A DTG foi calculada com base na variação da temperatura, sendo as equações abaixo usadas para alcançar seus resultados

$$dm = (massa_i - massa_{i-1})$$

$$dt = (tempo_i - tempo_{i-1})$$
(1)

(2)

$$DTG = (-1) \times \frac{dm}{dt}$$

(3)

Sendo: $massa_i$ = quantidade de massa (mg) no tempo t_i (s), $massa_0$ = quantidade de massa (mg) no tempo t_{i-1} (s), $tempo_i$ = tempo após i segundos do início do aumento de temperatura, $tempo_{i-1}$ = tempo após $i-1$ segundos do início do aumento de temperatura.

Figura 1 – Equipamento para realização da análise de termogravimetria

Figura 2 – Amostra sendo colocada dentro do equipamento

As determinações do conteúdo de cinzas, material volátil, umidade, teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) bem como lignina, celulose e hemicelulose e outras análises de caráter morfológico e espectroscópicas são detalhadas junto à descrição das análises dos *biochars*.

3.2 Procedimentos para produção dos *biochars*

A conversão da biomassa através da queima em atmosfera com baixa concentração de O_2 é o processo principal de transformação da matéria-prima em *biochar*. Sem a liberação em grandes quantidades de CO_2 , o material produzido tem elevado teor de carbono concentrado em estruturas bastante resilientes, como cadeias aromáticas organizadas em folhas e estocadas em pilhas, sendo sua organização dependente da temperatura da atmosfera dentro do reator. O processo de pirólise lenta produz três materiais distintos: a parte sólida que é constituída pelo carvão, sendo a biomassa modificada e concentrada em C; a parcela líquida formada pela

condensação de alguns gases liberados no processo resultando em uma mistura de óleos de composição diversa, e o restante não condensado, constituído de gases não condensáveis. A taxa de aquecimento lenta produz maior eficiência na obtenção da parcela sólida, ou seja, do biocarvão (BAHNG et al., 2009).

3.2.1 Pré tratamento das amostras

Para dar início ao processo de pirólise todas as matérias-primas foram secas em estufa a 105 °C por tempo variável até apresentarem massa constante e o teor de umidade entre 11 e 13%.

Não foi realizada homogeneização do tamanho de partículas das matérias-primas, sendo as mesmas alocadas no porta-amostras da maneira como foram retiradas da estufa após o processo de retirada da água excedente. De acordo com o volume do porta-amostra do reator foi possível alocar de 3 a 7 kg da amostra, dependendo da densidade de cada material.

3.2.2 Pirólise

O procedimento de pirólise foi realizado em reator metálico hermeticamente fechado desenvolvido pela empresa SPPT, localizada em Mogi Mirim, no estado de São Paulo. O reator (Figuras 3 e 4) com capacidade para aproximadamente 60 L possibilita aquecimento até a temperatura de 900 °C, com taxas de aquecimento variáveis; a estrutura é equipada com válvula para inserir gás nitrogênio, oxigênio ou vapor d'água durante o processo de queima. O reator é cilíndrico do tipo estacionário e o aquecimento é realizado por meio de seis resistências elétricas localizadas em torno do porta-amostras. O reator possui sensores de temperatura em dois pontos localizados no meio e no fim atingindo a atmosfera dentro do equipamento próximo ao porta-amostra.

Figura 3 – Reator com detalhe das resistências e da saída de gases

Figura 4 – Reator, vista lateral com o detalhe do painel de controle da temperatura

Durante o aquecimento para realização do experimento a atmosfera dentro do reator foi saturada com gás nitrogênio (N_2) e a taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ durante os 30 primeiros min, a partir de quando a taxa aumentou para aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura final desejada. Ao alcançar o valor desejado de temperatura a mesma foi mantida constante por 15 min quando a reação deu-se por encerrada pela descontinuação da liberação dos gases.

No pirolisador utilizado para o presente estudo a parcela sólida resultante do processo permaneceu no reator sendo retirada aproximadamente 12 h após o término do processo. Os gases que são condensados no condensador são direcionados para um reservatório e ainda estuda-se a possibilidade de aplicação desse produto. Os gases que não ficam retidos no condensador são direcionados para fora do galpão de processamento e expurgados em um equipamento onde entra em contato com a água evitando seu lançamento direto na atmosfera. O sólido retirado após o resfriamento do porta-amostra foi acondicionado em sacos plásticos de 10 L devidamente identificados e selados. O biocarvão foi mantido em local arejado e livre de incidência solar até o início da fase de análises.

As temperaturas selecionadas para realização do experimento foram baseadas em valores encontrados na literatura com a finalidade de abranger o intervalo de valores que estão sendo explorados por outros grupos de estudo, dessa forma possibilitando a verificação de semelhanças entre os materiais produzidos e comparação entre os resultados. Foi verificado que os valores de temperatura de pirólise usados em grande parte dos estudos variam de 300 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Além de considerar a possibilidade de comparação entre estudos, os valores de temperatura de pirólise usadas no presente estudo também consideram o comportamento dos

três principais componentes de materiais vegetais: a celulose, hemicelulose e lignina. Tais moléculas são encontradas nas matérias-primas previamente selecionadas em quantidades diversas, produzindo efeitos divergentes nos biocarvões obtidos ao fim do processo. Dessa forma a inclusão das faixas de temperaturas onde ocorre grande parte dessas transformações é uma das determinantes na variação das características finais dos *biochars*. De acordo com Yang et al. (2007) a degradação da estrutura de hemicelulose e celulose ocorre durante o processo de pirólise de forma rápida, sendo a primeira perdida na faixa de 220 a 315 °C e a segunda liberada entre 315 e 400 °C. A lignina no entanto é considerada uma molécula de maior complexidade e resiliência, portanto sua perda ocorre em um intervalo extenso de temperatura de 160 a 900 °C, indicando maior dificuldade de degradação. Assim como apontado por Downie, Crosckey e Munroe. (2009) materiais orgânicos iniciam o processo de decomposição térmica a partir da temperatura de 120 °C liberando umidade estrutural, a hemicelulose é degradada entre 200 °C e 260 °C, a celulose entre 240 °C e 350 °C e por fim a lignina com decomposição na faixa de 280 °C a 500 °C. °C

Dessa forma, com o intuito de contemplar os aspectos acima relatados, as temperaturas finais de pirólise selecionadas para realização do experimento foram de: 350, 450, 550 e 650 °C.

3.3 Caracterização dos *biochars* produzidos

Para as diferentes análises nos *biochars* foram utilizadas metodologias publicadas por grupos reconhecidos no contexto de desenvolvimento científico a respeito desse material. As análises sugeridas pelo *International Biochar Initiative*, IBI (2013) foram realizadas conforme as metodologias propostas e publicadas no relatório *Standardized Product Definition and Testing Guidelines for Biochar that is Used in Soil*. Para outras características que ainda carecem de metodologia padronizada foram usadas as mesmas metodologias aplicadas às matérias-primas.

3.3.1 Rendimento

O rendimento foi calculado subtraindo-se a massa da matéria-prima determinada anteriormente ao processo de pirólise da massa referente ao *biochar* retirado do porta-amostras, após o fim da operação de transformação térmica. Tais massas foram medidas na empresa SPPT não havendo possibilidade de realizar repetições dessas medições, uma vez que a quantidade produzida foi relativamente pequena.

3.3.2 pH e Condutividade Elétrica (C.E.)

Foram determinados segundo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011). De acordo com o método pesou-se 1 g de *biochar* em frascos de plástico e adicionou-se 20 mL de água deionizada. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital (Biotech BT 645/T) por 1,5 h. Após agitação usou-se o pHmetro (Digimed DM-23) previamente calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0 para determinar os valores de pH das amostras.

As amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 12 h quando foi determinada a C.E. com o condutivímetro (Digimed DM-32) previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS/cm.

3.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Diferentes autores realizaram a determinação da CTC tendo em vista a sua elevada importância agronômica. Sendo esta uma característica de extremo interesse principalmente no caso de materiais utilizados como condicionadores de solo.

A metodologia escolhida para determinação da CTC seguiu a utilizada na análise das matérias-primas. Foi utilizado a estrutura presente na instalação do Laboratório de Corretivos, Fertilizantes e Subprodutos Orgânicos do LSO (Figura 5).

Figura 5 – Estrutura utilizada para realizar a análise de CTC

Pesou-se 0,5 g de amostra em Erlenmeyer com capacidade para 250 mL, no qual foi adicionado 100 mL de HCl 0,5 M e agitou-se a mistura em agitador orbital por 30 min. A mistura foi filtrada em sistema de vácuo (papel de filtro Whatman nº 42) e lavado com água destilada por aproximadamente 10 vezes até completar o volume de 300 mL de resíduo, cujo mesmo foi descartado. Adicionou-se então, diretamente sobre o material retido no filtro 100 mL de solução de acetato de cálcio (CaOAc , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH igual a 7) em porções de 10 mL.

Novamente realizou-se sucessivas lavagens do material retido com água destilada até completar o volume de 300 mL. A solução final foi titulada com NaOH (0,1 M) incluindo o tratamento branco onde não foi adicionada amostra. A CTC foi então calculada através da eq. (4):

$$CTC(mmola / Kg) = \frac{(Va - Vb) \times 0,1 \times 1000}{m(g)}$$

(4)

Sendo: Va = Volume de NaOH utilizado para neutralizar a amostra em mL; Vb = Volume de NaOH utilizado para neutralizar o branco em mL; m = massa de amostra em g.

Na referida metodologia o uso do ácido clorídrico é justificado devido à reação do íon de hidrogênio (H^+) com cátions adsorvidos às superfícies de carga negativa presentes na amostra. Dessa forma após sucessivas lavagens com água deionizada espera-se que a superfície do material em estudo contenha apenas íons de hidrogênio. Quando adiciona-se a solução de CaOAc, o cátion da molécula será responsável pela liberação do H^+ da superfície, que se depositará na solução a ser titulada com o NaOH. Essa metodologia deve ser realizada em pH 7,0 para assegurar que tais trocas ocorram.

Como ainda não foi estabelecida metodologia padrão para análise de CTC no *biochar*, estima-se haver alguns problemas de adequação da metodologia escolhida. Outros autores usaram em seus estudos diferentes reagentes e duração da reação com o *biochar*. Entretanto, no presente estudo optou-se por utilizar a metodologia padrão para fertilizantes orgânicos, retratando a situação de análise que possa ser realizada no Brasil.

3.3.4 Teor de Nutrientes

A análise foi realizada segundo a metodologia de digestão nitro-perclórica proposta por Enders et al. (2012) e presente na recomendação do IBI:

Pesou-se em balança analítica $200 \pm 5,0$ mg de amostra em cadinho previamente limpo, seco e pesado e o conjunto foi levado à mufla por 8 h sob temperatura de $500^\circ C$. Após a amostra esfriar, transferiu-se aproximadamente 50 mg de amostra para os tubos de borosilicato (25 mm por 150 mm) determinando a massa em balança analítica. Primeiramente adicionou-se a cada tubo 5 mL ácido nítrico (HNO_3) colocando-os em bloco digestor (Tecnal TE-040/25) até que toda solução estivesse evaporada. Para impedir refluxo e perda de amostra

foi necessário aquecer o bloco a 100°C durante as primeiras duas horas, procedendo-se com aumento da temperatura para 120°C. Após completa evaporação da solução ácida adicionou-se 1 mL de HNO₃ e 4 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%). A mistura foi aquecida em bloco digestor da mesma maneira como citado anteriormente, para impedir a perda de amostra. Após completamente secas as amostras foram então esfriadas e adicionou-se 1,43 mL de HNO₃ juntamente com 18,57 mL de água deionizada, para garantir a concentração de 5% de ácido assegurando as condições requeridas para análises que se seguiriam.

Todas as amostras foram tratadas com três repetições e para determinar as quantidades de nutrientes presentes, a solução foi analisada através da técnica de espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES – Thermo Scientific iCAP 6300 series).

3.3.5 Análise Imediata

As determinações de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo seguiram a metodologia descrita em ASTM D1762-84. Primeiramente os cadinhos de cerâmica foram lavados em solução ácida (HCl a 9,5%) e secos. Com a mufla (QUIMIS) pré aquecida a 750 °C, os cadinhos limpos foram inseridos e permaneceram na mufla por 10 min. Ao fim desse tempo os cadinhos foram transferidos para o dessecador onde permaneceram por 1h para esfriar.

Determinou-se através de balança analítica (Sartoriu CPA 1245 ±0,1 mg) a massa dos cadinhos aos quais foi adicionado aproximadamente 1 g das amostras. A mufla foi aquecida a 105 °C e os cadinhos inseridos na mesma por 2 h. Após esse processo, os cadinhos com as amostras foram inseridos em dessecador por 1 h para esfriarem, quando então foi determinada a massa na balança analítica anteriormente usada com a finalidade de determinar a umidade das amostras.

Para determinação do material volátil, pré aqueceu-se a mufla a 950 °C e os cadinhos foram inseridos na parte mais externa da mufla (Figura 6) com a porta da mesma aberta por 2 min. Em seguida os cadinhos foram levados para o interior da mufla, ainda com a porta aberta por 3 min. Por fim fechou-se a porta da mufla com os cadinhos em seu interior por 6 min. Retirou-se então os cadinhos da mufla transferindo-os para dessecador por 1 h até que esfriassem e sua massa fosse determinada na balança analítica mencionada.

Figura 6 – Mufla com os cadinhos posicionados para realização da análise de material volátil

O teor de cinzas foi avaliado após completadas todas as etapas anteriores, os cadinhos foram transferidos para dentro da mufla pré aquecida a 750 °C e lá permaneceram por 6 h sendo retirados e esfriados no dessecador por 1 h. Todas as amostras foram avaliadas em duplicata, incluindo a matéria-prima.

Os cálculos para obtenção dos valores de umidade, material volátil e teor de cinzas seguiram de acordo com o especificado por Enders et al. (2012), na qual a eq. (5) representa o a umidade, a eq. (6) o teor de material volátil e a eq. (7) o teor de cinzas:

$$Umidade\% = \frac{massa_{seco-ao-ar} - massa_{seco-105^{\circ}C}}{massa_{seco-ao-ar}} \times 100 \quad (5)$$

$$MaterialVolátil\% = \frac{massa_{seco-105^{\circ}C} - massa_{seco-950^{\circ}C}}{massa_{seco-105^{\circ}C}} \times 100 \quad (6)$$

$$Cinzas\% = \frac{massa_{resíduo-pós-750^{\circ}C}}{massa_{seco-105^{\circ}C}} \times 100 \quad (7)$$

A partir destes dados foi possível encontrar o valor de C fixo, sendo este a diferença entre a 100% e a soma dos teores de Umidade, Material Volátil e Cinzas, de acordo com a metodologia ASTM D3172-13, descrito na eq. (8):

$$CFixo\% = 100 - (Umidade\% + MaterialVolátil\% + Cinzas\%) \quad (8)$$

3.3.6 Análise Elementar

As amostras de *biochar* continham baixa umidade e portanto não houve necessidade de secá-las em estufa. Suas respectivas materias-primas foram secas a 45 °C por 24 h. Após separadas e organizadas as amostras foram moídas e peneiradas na malha menor que 0,149 mm. Pesou-se $0,0050 \pm 0,0009$ g de cada amostra transferiu-se para cápsulas de alumínio pré pesadas individualmente.

As amostras encapsuladas foram inseridas em analisador elementar (Perkin Elmer CNH 2400) onde procedeu-se com a combustão a 925 °C na presença de O₂, fazendo o C da amostra se transformar em CO₂, o H em H₂O e o N em gás N₂. O aparelho realiza a separação dos gases por uma coluna cromatográfica onde é feita a detecção das porcentagens de cada elemento na amostra.

Assim como proposto por Ertas e Alma (2010) e Angin (2013) o teor de O foi calculado pela diferença entre a soma dos elementos determinados pelo instrumento com 100%.

A partir da análise elementar foi possível acessar as razões elementares de C:N, O:C e H:C e com isso construir o diagrama de Van Krevelen, assim como feito por outros autores (ENDERS et al., 2012; KIM et al., 2012) para avaliar as diferenças no grau de aromaticidade dos materiais. Ainda com esses resultados calculou-se o grau de oxidação das amostras, como proposto por Orlov (1985). Considerando que o processo de degradação dos resíduos orgânicos para formação de substâncias humificadas envolve a perda de grupos CH₃ e oxidação da molécula, Orlov (1985) propôs a teoria do grau de oxidação das moléculas orgânicas através da equação abaixo, permitindo a comparação entre diferentes substâncias orgânicas (TAN, 2014):

$$\varpi = \frac{2O - H}{C} \quad (9)$$

3.3.7 Análise de Espectroscopia

A análise espectroscópica foi também efetuada a fim de possibilitar a observação de grupos funcionais e possíveis alterações devido ao aumento da temperatura durante o processo de pirólise.

A análise de FTIR é uma técnica bastante utilizada para identificar os grupos funcionais presentes no *biochar*. A técnica não apresenta resultados quantitativos, porém os espectros resultantes possibilitam avaliar se houve surgimento de novos grupos funcionais bem como o

desaparecimento de grupos existentes. A análise em questão foi realizada na Embrapa Instrumentação Agropecuária situada no município de São Carlos, SP. O equipamento utilizado da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (Figura 7). As amostras foram moídas e peneiradas para que tivessem tamanho entre 0,15 e 0,1 mm. Posteriormente foram misturadas com bromato de potássio (KBr) nas proporções de 1:100 para análise de biomassa e 1:500 para o *biochar* e prensadas a aproximadamente 5 t (Figura 8).

Figura 7 – Equipamento para realizar a análise de FTIR

Figura 8 – Prensa usada no pastilhamento das amostras

3.3.8 Análise Bromatológica

A análise bromatológica da matéria-prima e dos respectivos *biochars* foi realizada com a finalidade de observar as mudanças nos teores de lignina, celulose e hemicelulose com o aumento da temperatura de pirólise. Os três componentes são de extrema importância para avaliar a resiliência do material.

As análises foram realizadas no Laboratório de Nutrição Animal, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (LANA – CENA). A análise realizada segundo o método de Robertson e Van Soest (1981), que se baseia na solubilidade em solução detergente. A mencionada metodologia, a frações são a fibra detergente neutra, onde os componentes celulose, hemicelulose e lignina estão insolúveis, depois em fibra detergente ácido, onde solubiliza-se a hemicelulose e por fim o resíduo é tratado com ácido sulfúrico para extração da lignina. A diferença entre as frações é que determina as quantidades de lignina, celulose e hemicelulose.

3.3.9 Análises de Estrutura

Para verificar as diferenças morfológicas decorrentes da transformação da biomassa em *biochar* pelo processo de pirólise, foi realizada a análise de MEV nas diferentes amostras de *biochar* e biomassa. A análise foi realizada no Núcleo de Apoio à Pesquisa em Microscopia Eletrônica – NAP/MEPA utilizando o equipamento LEO 435VP (Figura 9). As amostras foram partidas transversal e longitudinalmente e suas partes foram previamente tratadas e recobertas com ouro para que pudessem ser inseridas no analisador. O recobrimento foi realizado pelo instrumento Sputter SCD 050 Baltec (Figura 10). Para realizar a quebra das amostras de biomassa foi necessária a inserção dos materiais em nitrogênio líquido a fim de preservar as estruturas celulares.

Figura 9 – Microscópio Eletrônico de Varredura

Figura 10 – Metalizador para o preparo das amostras

As determinações de Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade foram determinadas em conjunto para averiguar mudanças da estrutura e resistência à quebra apresentada pelos diferentes *biochars*. Ademais, essas análises permitem discussões acerca do transporte, manuseio e aplicação dos *biochars*.

Após a produção do *biochar*, o material foi armazenado em sacos plásticos lacrados de maneira a preservar seu formato original. Foram retiradas amostras desses sacos plásticos e primeiramente realizou-se a análise de densidade aparente conforme a metodologia ASTM D2854 adaptada.

Para realizar tal análise as amostras foram inseridas lentamente com auxílio de um funil em uma proveta graduada com capacidade para 500 mL até completar o volume de 200 mL. Foi determinada a massa do volume determinado em balança analítica, sendo a análise realizada em triplicata.

A DTP foi realizada segundo a metodologia ASTM D2862-10. Nessa análise, as mesmas amostras utilizadas anteriormente para determinação da densidade, foram colocadas

na coluna de peneiras encaixadas num agitador mecânico (Central Cientific CO, Division of CENCO Instruments – 30/60 cycle) (Figura 11). Utilizou-se as peneiras de malha 4,76 mm, 2,38 mm e 0,42mm conforme exigido no guia publicado pelo IBI mencionado anteriormente. A massa inicial, de volume 200 mL foi agitada a aproximadamente 320 moções por minuto e cada uma das frações retidas nas peneiras foram pesadas em balança analítica.

Figura 11 – Agitador automático usado na análise de distribuição do tamanho de partículas

3.4 Experimento de incubação

3.4.1 Características do solo

Dois tipos de solos, textura média (aqui tratado como argiloso) e arenoso, sendo respectivamente Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico; foram retirados de duas áreas de mata nativa, sendo uma dentro da ESALQ (22°42'05.1"S e 47°37'45,2"W), e outra localizada próxima ao município de Anhembi, SP (22°43'31,1"S e 48°01'20,2"W). Coletou-se aproximadamente 40 kg de solo retirando amostra da camada de 0 cm a 20 cm de profundidade. Concomitantemente à coleta, os solos foram destorreados e peneirados em peneira com malha menor que 2 mm. Foram também retiradas amostras em cilindros de volume conhecido para a determinação da densidade do solo. Seguida da coleta, a secagem foi realizada em casa de vegetação por 72 h.

Procedeu-se com a caracterização química e física das amostras de solos coletadas seguindo a metodologia proposta por Raij et al. (2001): pH em cloreto de cálcio (CaCl_2 , 0,01M); P, K, Ca e Mg em resina trocadora de íons; H+Al acidez potencial pH SMP; Al extraído com cloreto de potássio (KCl, 1M), sulfato (S-SO_4) extraído com fosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 0,01M). A análise física determinou a quantidade de areia por pesagem, e argila

com dispersante hidróxido de sódio e hexametáfosfato de sódio. A determinação de C e N foi realizada em analisador elementar (LECO CN-2000) com as amostras previamente secas, moídas e peneiradas em malha de 100 mesh. A Tabela 1 detalha os resultados das análises de solos.

Tabela 1 – Caracterização dos solos usados no experimento de incubação

Propriedade (unidade)	Solo arenoso	Solo textura média
Areia (g kg^{-1})	900,0	406,0
Silte (g kg^{-1})	22,00	277,00
Argila (g kg^{-1})	75,00	317,00
Densidade (g cm^{-3})	1,30	1,00
Densidade partícula (g cm^{-3})	2,55	2,60
C (%)	0,86	1,93
N (%)	0,06	0,17
C:N	14,33	11,35
pH (CaCl_2)	3,90	6,50
P (mg dm^{-3})	4,00	28,00
S (mg dm^{-3})	5,30	9,50
K (mg dm^{-3})	<0,70	4,10
Ca (mg dm^{-3})	5,30	96,50
Mg (mg dm^{-3})	<1,00	20,00
Al ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	5,70	0,0
H+Al ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	62,00	18,00
SB ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	6,90	120,50
CTC ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	69,00	138,00
V (%)	10,00	87,00
m (%)	45,00	0,00

C:N = razão entre carbono e nitrogênio, P = Fósforo, S = Enxofre, K = Potássio, Ca = Cálcio, Mg = Magnésio, Al = Alumínio, H+Al = Acidez potencial, SB = soma de bases (Ca+Mg+K), CTC = Capacidade de Troca Catiônica (SB+Al+H), V = Saturação por bases ($\text{SB} \times 100 / \text{CTC}$); m = Saturação por alumínio ($100 \times \text{Al}^{3+} / \text{SB} + \text{Al}^{3+}$)

3.4.2 Tratamentos e condições experimentais

Para cada frasco de vidro com capacidade de 500 mL foram adicionados 100 g de solo misturado à dose referente à 50 t ha^{-1} de C da matéria-prima ou do *biochar* adicionado de acordo com o tratamento (WOOLF et al., 2010), resultando em quantidades de massa diferentes tendo em vista a variação no teor de carbono de cada material. Foram incluídos no experimento tratamentos controle com 100 g de cada um dos solos, sem a aplicação do *biochar* ou respectiva matéria-prima.

Os tratamentos incluíram a mistura dos dois tipos de solo com adição de: palha de cana-de-açúcar e dejetos de galinha, e seus *biochars* pirolisados nas temperaturas de 350 e 650

°C. Tais biomassas foram secas a 40 °C em estufa para serem utilizadas no experimento. Os *biochars*, após peneirados em malha de 2 mm, foram adicionados e misturados aos diferentes solos. Esses materiais foram selecionados devido à sua importância agrônômica para região sudeste do Brasil considerando a sua atual predominância na área definida e o potencial para aplicação nos solos. A escolha também foi baseada no contraste entre as suas propriedades verificadas na primeira parte do estudo, como teor de cinzas, C e N; que interferem na mineralização do carbono e na emissão dos gases estudados. A temperatura de pirólise tem sua influência nas propriedades de recalcitrância dos *biochars* e seu efeito na emissão de gases deve ser elucidado. Ademais deve-se considerar que a emissão desses gases não só varia com o tipo de material orgânico adicionado ao solo, mas também devido à combinação com as condições do ambiente que fornece meios para o desenvolvimento de microorganismos capazes de realizar a degradação desses materiais (JOSEPH et al., 2010).

Cada tratamento foi composto de quatro repetições, dessa forma possibilitando a avaliação dos diferentes tratamentos: duas biomassas, quatro *biochars* e dois tipos de solos (Tabela 2)

Tabela 2 – Identificação dos tratamentos

n° de tratamentos	Abreviação	Material Adicionado	Temperatura de pirólise	Tipo de solo
1	PC350-Arg	<i>Biochar</i> de Palha de Cana-de-açúcar	350 °C	Argiloso
2	PC350-Are	<i>Biochar</i> de Palha de Cana-de-açúcar	350 °C	Arenoso
3	DG350-Arg	<i>Biochar</i> de Dejetto de Galinha	350 °C	Argiloso
4	DG350-Are	<i>Biochar</i> de Dejetto de Galinha	350 °C	Arenoso
5	PC650-Arg	<i>Biochar</i> de Palha de Cana-de-açúcar	650 °C	Argiloso
6	PC650-Are	<i>Biochar</i> de Palha de Cana-de-açúcar	650 °C	Arenoso
7	DG650-Arg	<i>Biochar</i> de Dejetto de Galinha	650 °C	Argiloso
8	DG650-Are	<i>Biochar</i> de Dejetto de Galinha	650 °C	Arenoso
9	Argiloso	--	--	Argiloso
10	Arenoso	--	--	Arenoso
11	PC-Arg	Palha de Cana-de-açúcar	--	Argiloso
12	DG-Arg	Dejetto de Galinha	--	Argiloso
13	PC-Are	Palha de Cana-de-açúcar	--	Arenoso
14	DG-Are	Dejetto de Galinha	--	Arenoso

Nota: Sinal convencional usado --: dado não aplicável

Todos os tratamentos foram mantidos à 60% do espaço poroso preenchido por água. Assim como relatou Haney e Haney (2010), a faixa ótima para funcionamento dos microorganismos fica entre 30 e 70% do espaço poroso preenchido por água. Os cálculos para

alcançar determinada condição dentro dos frascos não consideraram os materiais aplicados em cada tratamento (i.e., matérias-primas e *biochars*), somente levando em consideração a porosidade do solo.

Para cada frasco foi adicionada a quantidade de água deionizada baseada na porosidade do solo usado em cada tratamento, de acordo com as equações a seguir:

$$PorosidadeTotal(\%) = \left(1 - \frac{D_s}{D_p} \right) \times 100 \quad (10)$$

$$Porosidade_{60\%} = \frac{PorosidadeTotal \times 60}{100} \quad (11)$$

A densidade de partículas foi determinada segundo a metodologia proposta por Flint e Flint (2002), calculada de acordo com a equação abaixo:

$$D_p = \frac{(Mbs - Mb)}{(50 - Va)} \quad (12)$$

Sendo: D_p a densidade de partícula (g cm^{-3}); D_s a densidade do solo (g cm^{-3}); Mb a massa do balão volumétrico (g); Mbs a massa do balão volumétrico contendo o solo (g); e Va o volume de álcool gasto para completar o volume do balão contendo o solo (mL).

3.4.3 Coletas de gases

As coletas das amostras de gases foram iniciadas sete dias após a instalação dos frascos de vidro (período pré-incubação) com o conteúdo a ser estudado e a umidade ajustada, mantendo as estruturas dentro de uma incubadora a 25 °C no escuro. Foram utilizadas seringas com a capacidade de 60 mL e vials para o armazenamento dos gases de capacidade de 50 mL.

A frequência de coleta dos gases variou durante o experimento, com intervalos de 24 h entre o 1º e 9º dias, aumentando para 48 h entre o 10º e o 27º dias e 72 h no restante do

experimento até completar 60 dias. Posteriormente foram ainda coletadas mais três amostras, aos 90, 91 e 92 dias de incubação para confirmar se a emissão de gases havia estabilizado.

Durante a coleta de gás, os frascos de vidro eram vedados com filme plástico de PVC e fechados com tampas de metal. Na tampa de cada frasco encontrava-se um septo de borracha, vedado por adesivo líquido (Araldite) onde era inserida a agulha para retirada da amostra de gás (Figura 12). Para todos os tratamentos foram coletadas duas amostras; a primeira logo após o fechamento do frasco e outra passados 60 min. Quatro frascos vazios foram incluídos no experimento (“branco”) para subtrair as possíveis emissões de gases oriundas dos materiais usados nos frascos de incubação.

Figura 12 – Frascos do experimento de incubação durante a coleta

Após a coleta, as amostras de gases eram transferidas para os *vials* e ficavam acondicionadas em ambiente fechado, livre de umidade e a aproximadamente 25 °C. A determinação das concentrações de C-CO₂ e N-N₂O foram realizadas no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP. O metano (CH₄) não foi inserido no presente estudo uma vez que sua emissão é mínima em solos drenados, podendo ser negativa ou positiva (BERGLUND; BERGLUND, 2011).

Após homogeneização da amostra, retirava-se dos *vials* uma alíquota de 20 mL de gás que era inserida no cromatógrafo (SRI 8610 – SRI Instruments) com detector por ionização de chama (*Flame Ionization Detector – FID*) utilizado para determinar a concentração de CO₂ e outro detector de captura de elétrons ⁶³Ni (*Electron Capture Detector – ECD*) que quantificou a concentração de N₂O na mesma amostra.

A variação nas concentrações de CO₂ e N₂O nas amostras em função do tempo após o fechamento dos frascos (durante 60 min), associadas ao volume e área do frasco, juntamente com dados de temperatura e pressão (que foram mantidos nas CNTP, a 25 °C) foram utilizados para o cálculo do fluxo dos gases.

Os fluxos foram então calculados utilizando-se a eq. (13):

$$F = \left(\frac{\Delta c}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \times \frac{M}{V_m} \right) \quad (13)$$

Sendo: F é o fluxo de cada gás em $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ e $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ repectivamente para CO_2 e N_2O ; $\Delta C/\Delta t$ é a mudança de concentração do gás na câmara no intervalo de incubação (Δt), em $\mu\text{mol h}^{-1}$; V e A são o volume do frasco, excluindo-se aquele ocupado pelo solo e material adicionado, e a área que abrange cada frasco; M é o peso molecular dos átomos, sendo 28 g mol^{-1} no caso da molécula de N_2O e 12 g mol^{-1} para a molécula de CO_2 ; V_m é o volume molar na temperatura de amostragem ($22,4 \mu\text{L mol}^{-1}$ nas CNTP).

Após o cálculo dos fluxos, a área sobre os intervalos medidos foi calculada pela integral, através do uso do software Origin Pro8, e esse valor somado foi usado para indicar a emissão acumulada dos gases, em grama (g) de CO_2 por metro quadrado (m^{-2}) de solo, e em miligrama (mg) de N_2O por m^{-2} de solo. De posse dos dados de emissão acumulada foi possível realizar a comparação entre tratamentos.

O fim do experimento foi considerado finalizado quando observou-se estabilização da emissão de gases, ou seja, quando as emissões oriundas dos tratamentos apresentaram valores similares aos controles.

Ao fim da fase de coleta de gases foram feitas análises para determinação dos teores de nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) no solo, pH, C.E. e análise de C e N total. Essas medidas foram realizadas para fornecer outras informações acerca dos resultados e que pudessem explicar o comportamento dos tratamentos.

A determinação dos teores de NO_3^- e NH_4^+ foram realizadas com amostras de cada tratamento com umidade a 60% do espaço poroso preenchido por água, assim como o experimento vinha sendo mantido. A extração foi feita com 50 mL de KCl (2M). Após agitação por 15 min da mistura de 10 g de solo com o volume de KCl as amostras permaneceram em repouso por 24 h. Seguiu-se com a filtragem das amostras em filtro de papel (Whatman nº 42) pré lavado com a mesma solução e KCl (2M), foram utilizados quatro tratamentos “branco” onde não houve contato com amostra de solo, *biochar* ou matéria-prima (PICCOLO et al., 1994). Os tubos falcon que continham o extrato líquido foram devidamente etiquetados e levados ao Departamento de Química, no Laboratório de Análises Químicas da ESALQ para serem analisados por meio de Análise de Fluxo de Injeção – FIA (RUZICKA; HANSEN, 1981). Foram utilizadas soluções padrão de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e

nitrito de sódio (NaNO_3) em cinco concentrações conhecidas para construção da curva padrão e obtenção dos resultados de concentração desses íons. A detecção dos íons NH_4^+ e NO_3^- é realizada separadamente no equipamento. O primeiro é realizado diretamente com a injeção das amostras no equipamento, sendo conduzido por três soluções de trabalho: NaOH (0,5M) água ultrapura e Bromocresol Roxo. O segundo íon é reduzido a amônio quando passa por uma coluna de Zn acoplada ao equipamento. Após a chegada da solução ao difusor, o amônio é transformado em amônia e é quantificado em seguida por colorimetria, dentro do próprio equipamento.

As amostras foram então secas ao ar e procedeu-se com as demais análises.

O pH e a C.E. das amostras foram realizados com base na metodologia de análise de solo, de acordo com o proposto por Embrapa (1997). As determinações de pH foram realizadas na mistura das amostras com água, nas razões solo:água de 1:2,5 (v/v). Após agitação de 5 min as amostras permaneceram em repouso por 1 h. A leitura do pH foi realizada em pHmetro (Digimed DM-23) previamente calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. A C.E. foi determinada com a mistura das amostras em água, na proporção 1:2 (v/v) de solo:água. Após agitação por 40 min e repouso de 24 h, foi realizada a leitura em condutivímetro (Digimed DM-32) previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS/cm.

As amostras de solo foram então secas a 40 °C por 24 h, moídas e peneiradas em malha 100 mesh, para determinação dos teores de C e N, através de analisador elementar (LECO CN 2000).

3.5 Análises dos Resultados

Todos os resultados obtidos, provenientes das análises de caracterização das matérias primas e *biochars* e do experimento de incubação para avaliação das emissões de gases foram submetidos à análise de variância (ANOVA). No caso de efeitos significativos indicados na ANOVA, foram efetuadas comparações de médias por teste de Tukey ($\alpha=5\%$).

Os testes serviram como primeira análise dos resultados para indicar se havia diferenças significativas entre as propriedades do *biochar*, comparando-se as matérias-primas e seus respectivos *biochars* em temperaturas distintas, bem como comparando os diferentes materiais considerando a mesma temperatura.

O mesmo teste foi aplicado ao experimento de incubação para avaliação das emissões de gases, além das outras propriedades avaliadas. Nesse caso foram comparados os diferentes

tratamentos aplicados nos dois tipos de solo usados, e contrastando-se os dois solos em cada tratamento. Nesse caso procurou-se verificar se a aplicação de *biochar* tem efeito na emissão de gases e se houve influência do material de origem do *biochar*, bem como da temperatura de pirólise usada no processo de produção.

Por fim, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (ACP) com algumas das propriedades avaliadas no experimento de caracterização do *biochar* para verificar interações entre a biomassa (aqui referida como *biochar* ou matéria-prima), a temperatura de pirólise (onde considerou-se a temperatura de 45 °C para a matéria-prima) e as propriedades. A ACP foi utilizada no presente contexto como uma ferramenta de análise exploratória para revelar relações entre as variáveis medidas. (LYRA et al., 2010).

A ACP é uma ferramenta usada para distinguir as similaridades e diferenças entre as diversas amostras (MÉSZÁROS et al., 2007). Pode ser aplicada para diminuir a complexidade de dados diversos, indicando as componentes principais que podem explicar grande parte da variação das variáveis originais (MANYÀ, 2012). Foi utilizada no presente estudo para avaliar a influência das matérias-primas e das temperaturas de pirólise nas propriedades finais determinadas nos *biochars*.

Para o estudo das interações entre biomassa, temperatura de pirólise e variáveis, foi utilizada a ACP com aplicação do modelo *multiway* de Tucker (LEIBOVICI; SABATIER, 1998). Devido às diferenças nas unidades e na magnitude das variáveis, os dados foram primeiramente padronizados para atender a premissa da aplicação do referido método. A partir dos resíduos do modelo ajustado, construiu-se um conjunto de três dimensões. Em notação matricial, o modelo permite a estimativa de matrizes A, B e C, que representam os valores próprios das interações, e da matriz G central, que calcula a relação entre as três dimensões (biomassa, temperatura de pirólise e variáveis).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das matérias-primas e dos *biochars* produzidos em temperaturas distintas forneceu resultados que possibilitaram avaliar a variação das propriedades do material final em função da origem e processo de sua produção.

4.1 Influência da matéria-prima e temperatura nas propriedades do *biochar*

4.1.1 Índice pH

Em relação aos resultados de pH (Figura 13) observa-se aumento dos valores com a elevação da temperatura de pirólise, sendo a média de aumento de 3,1 unidades.

De forma geral, quando se comparou matérias-primas e seus respectivos *biochars* produzidos na mesma temperatura observou-se que o maior valor do índice pH, de quase 10, foi apresentado pelo do dejetos de galinha pirolisado a 650 °C. Os menores valores resultaram da serragem, em qualquer temperatura de pirólise, que apresentou variação do índice entre 7 e 7,6; sendo sua matéria-prima responsável pelo menor índice de pH 4,0.

Figura 13 – Valores médios dos índices pH das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se à comparação entre as matérias-primas e *biochars* para as mesmas temperaturas.

Os *biochars* derivados de produtos não madeireiros possuem pH mais elevado, dada a presença de espécies químicas como carbonatos e outros sais. Sendo assim, o índice está

associado à presença de sais básicos na estrutura do *biochar* (LEHMANN et al., 2011), o que explica os elevados valores encontrados nos *biochars* de dejetos de galinha (Figura 13).

Já a característica básica de outros materiais pode ser proveniente da presença de grupos fenólicos (JOSEPH et al., 2009). O aumento da temperatura, embora seja a causa da perda de oxigênio, também resulta na formação de alguns grupos oxigenados provenientes da transformação térmica da celulose, e podem ser associados com o aumento do pH (JOSEPH et al., 2009; MUKOME et al., 2013). Ademais, a elevação da temperatura causa liberação de alguns grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do *biochar* e conserva sua característica básica (LORENZ; LAL, 2014).

De forma geral, o aumento da temperatura conserva a porção mineral dos materiais, composta em grande parte por óxidos de metais, estes são responsáveis pela capacidade do *biochar* em elevar o pH do meio retirando da solução os íons H^+ .

4.1.2 Condutividade Elétrica (C.E.)

As variações (i.e., aumento ou diminuição) da C.E. em relação ao aumento da temperatura de pirólise (Figura 14) apresentaram comportamentos diferenciados para cada material. Em relação ao dejetos de galinha, pode-se observar que o processo de pirólise diminuiu a C.E., nesse caso a matéria-prima exibiu o valor mais elevado de C.E. (aproximadamente $11500 \mu S cm^{-1}$) e após a conversão térmica os *biochars* passaram a apresentar valores ao redor de $4000 \mu S cm^{-1}$ (Figura 14). A palha de cana-de-açúcar exibiu comportamento diferenciado, onde a pirólise inicialmente causou diminuição da C.E., porém com o aumento da temperatura os valores tornaram-se semelhantes ao da matéria-prima. No caso da casca de arroz observou-se diminuição da C.E. após a pirólise, sem efeito do aumento da temperatura, assim como constatado para a serragem onde não houve variação dos valores de C.E.

A comparação das médias dos diferentes materiais e seus *biochars* evidenciou que o dejetos de galinha apresenta os maiores valores com média de $5512,7 \mu S cm^{-1}$, seguido da palha de cana-de-açúcar, com valor médio de $1682,4 \mu S cm^{-1}$. A C.E. da casca de arroz e serragem não apresentaram diferença significativa, resultando em $369,9$ e $121,0 \mu S cm^{-1}$ respectivamente (Figura 14).

Figura 14 – Médias dos valores de C.E. das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

A C.E. apresenta resultados complexos, exibindo variação de acordo com o tipo de material e, em menor amplitude, com a temperatura. Os resultados não apresentaram as tendências de outros estudos, que demonstram aumento da C.E. com a elevação da temperatura (KLOSS et al., 2012; OH et al., 2012; JOSEPH et al., 2009; SONG; GUO, 2012). Entretanto, assim como mostra outros estudos os *biochars* provenientes de resíduos animais contêm os maiores valores de condutividade (SINGH; SINGH; COWIE, 2010), corroborando com a dependência dos valores de C.E. com o conteúdo de nutrientes presentes na matéria-prima (JOSEPH et al., 2010). Dessa forma, o valor de E.C. é compatível com a quantidade de íons solúveis presentes nos *biochars* (CARRIER et al., 2012) que diminuem com o aumento de temperatura, uma vez que os minerais presentes na matéria-prima podem estar associados à matriz carbonácea através da transformação térmica (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

4.1.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Nos materiais de palha de cana-de-açúcar e casca de arroz a temperatura de pirólise não apresentou efeito na variação da CTC dos *biochars*. Nos casos do dejeito de galinha e serragem, a matéria-prima apresentou valores de CTC maiores quando comparados aos valores dos respectivos *biochars* (Figura 15). Dessa forma, pode-se concluir que nesses materiais a pirólise diminuiu a capacidade de troca catiônica.

A comparação das médias dos valores de CTC das diferentes matérias-primas apresentou diferenças significativas, sendo o maior valor referente ao dejetto de galinha (596,7 mmol_c kg⁻¹) seguido da serragem, palha de cana-de-açúcar e casca de arroz com 303,3, 190,0 e 76,7 mmol_c kg⁻¹, respectivamente (Figura 15). Em relação à comparação das médias entre os *biochars* produzidos nas mesmas temperaturas, nota-se que até a temperatura de 350 °C observam-se diferenças significativas que seguem o padrão da matéria-prima, ou seja, o maior valor é apresentado pelo dejetto de galinha (320,0 mmol_c kg⁻¹) e o menor pela casca de arroz (138,9 mmol_c kg⁻¹). A partir da pirólise a 450 °C todos os materiais assumem valores similares de CTC, que variam entre 202,8 mmol_c kg⁻¹ para o dejetto de galinha e 85,6 mmol_c kg⁻¹ para serragem.

Figura 15 – Médias dos valores de CTC das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise (°C). Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

A CTC está relacionada ao teor de oxigênio presente nos grupos funcionais que compõem a porção dos materiais voláteis (JOSEPH et al., 2009; MITCHELL et al., 2013). O aumento da temperatura é responsável pela remoção do material volátil, composto pelos grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do *biochar*, que resultam na CTC (LORENZ; LAL, 2014). Como visto em outros estudos, a CTC diminuiu com o aumento de temperatura (JOSEPH et al., 2009; KLOSS et al., 2012), sobretudo nas amostras provenientes de dejetto de galinha e serragem.

A variação dessa propriedade também pode ocorrer sob influência da matéria-prima, uma vez que está relacionada à presença de cátions no *biochar* (ZHANG et al., 2012).

Entretanto é importante destacar que as variações determinadas em estudos diferentes estão sujeitas às diferentes interpretações considerando as diversas metodologias usadas para determinação da CTC (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011).

Outro aspecto relevante, considera a persistência do *biochar* no solo em relação à sua matéria-prima. Nesse contexto, é importante salientar que mesmo apresentando CTC reduzida, o *biochar* tem maior persistência no solo e pode contribuir para a CTC do meio por mais tempo quando comparado à sua matéria-prima de fácil degradação. Ademais alguns autores mencionam a possibilidade de elevação da CTC do *biochar* devido à oxidação do material quando exposto ao meio (PETTER; MADARI, 2012).

4.1.4 Análise Elementar

A quantidade de carbono dos materiais aumentou com a elevação da temperatura, principalmente no caso da serragem que apresentou acréscimo de 39 unidades quando comparada o teor de C na matéria-prima com o do *biochar* produzido na temperatura de 650 °C. Na sequência observou-se a palha de cana-de-açúcar com aumento de 27 unidades; casca de arroz com 13 unidades e dejetos de galinha não mostrou efeito da temperatura na concentração de C (Figura 16).

Figura 16 – Médias dos teores de Carbono das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

O conteúdo de C nos materiais vegetais aumentou com a elevação da temperatura, enquanto que para o dejetos não foi observado aumento na concentração de C. Esses resultados também foram reportados no estudo de Singh, Singh e Cowie (2010) que evidenciaram o aumento da relação C:N nos materiais vegetais, porém em *biochars* de dejetos a relação se mantém em valores menores.

O teor de N mostrou-se bastante inconsistente e os resultados da análise estatística não revelaram diferenças significativas na comparação das médias provavelmente devido aos elevados valores de desvios padrão. Mesmo considerando a análise estatística, a Figura 16 demonstra que a casca de arroz e serragem e os produtos de pirólise resultaram em baixos teores de nitrogênio (0,1 e 0,3% em média), enquanto que dejetos de galinha e palha de cana-de-açúcar resultaram em valores elevados (1,4 e 1,8% em média). Esses valores resultam possivelmente de perdas de nitrogênio durante o processamento e preparo das amostras.

Figura 17 – Médias dos teores de Nitrogênio das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Com exceção do dejetos de galinha e seus *biochars*, o teor de O (oxigênio) presente nos materiais sofreram queda com o aumento da temperatura. Os teores iniciais dos materiais originais apresentaram valores 50,5 e 62% (Figura 18). Nos *biochars* produzidos na temperatura de 650 °C provenientes de serragem e palha de cana-de-açúcar ficou mais evidente a redução do teor do elemento, que chegou a 12,3 e 26,7%, exibindo a diminuição de 36 e 24 unidades, respectivamente. Na casca de arroz, a partir da temperatura de 450 °C, os teores não apresentaram diferença significativa, exibindo 49,3 % de O em média em sua

composição. Já os *biochars* de dejetos de galinha apresentaram média de 62,8% de O em sua composição (Figura 18) e não apresentaram queda devido provavelmente à permanência de estruturas contendo oxigênio, como os carbonatos (ENDERS et al., 2012).

Figura 18 – Médias dos teores de Oxigênio das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Figura 19 – Médias do teor de Hidrogênio das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Os teores de Hidrogênio (H) apresentaram redução de valores com a elevação da temperatura. Em todos os materiais os teores de H nas matérias-primas, cujos valores ficaram entre 4,5 e 6,1; foram mais elevados em comparação aos *biochars*, que apresentaram valores entre 1,1 e 4,1. Quando comparou-se a matéria-prima com o *biochar* pirolisado a 650 °C, os diferentes materiais apresentaram em média redução de 3,5 unidades ($\pm 0,23$).

A análise elementar das matérias-primas e seus respectivos *biochars* permitiu observar que após a pirólise os materiais tenderam a se tornar altamente carbonáceos, e perdem parte dos elementos H e O. Dessa forma, as razões elementares H:C e O:C também diminuem com o aumento da temperatura de pirólise. Esses resultados evidenciam o desenvolvimento de estruturas mais resistentes, assim como reportado em outros estudos (ANGIN, 2013; ZHENG et al., 2013; LEE et al., 2013).

A diminuição das razões elementares torna-se ainda mais evidente quando analisada no diagrama de Van Krevelen (Figura 20). A diminuição nas razões H:C e O:C também indicam desenvolvimento da aromaticidade nas estruturas dos *biochars* (KIM et al., 2012; WU et al., 2012). É possível observar no diagrama que as matérias-primas são representadas nos pontos mais altos na Figura 20 enquanto que os produtos de suas pirólises encontram-se nos pontos localizados na parte inferior. Embora os valores do teor de H sejam os maiores nos *biochars* de serragem, a razão elementar H:C permanece baixa em função do elevado conteúdo de C.

Entretanto, os pontos referentes aos *biochars* de dejetos de galinha nas temperaturas de 350 e 450 °C encontram-se na parte mediana da Figura 20, evidenciando menor aromaticidade e, consequentemente, menor resistência à degradação.

Figura 20 – Diagrama de Van Krevelen; os pontos que representam as matérias-primas são: $\triangle$ dejetos de galinha, $\times$ serragem, $\diamond$ palha de cana-de-açúcar, $\square$ casca de arroz. E os que representam os *biochars* são: $\triangle$ $\triangle$ $\triangle$ $\triangle$ *biochars* de dejetos de galinha, $\times$ $\times$ $\times$ $\times$ *biochars* de serragem, $\diamond$ $\diamond$ $\diamond$ $\diamond$ *biochars* de palha de cana-de-açúcar e $\square$ $\square$ $\square$ $\square$ *biochars* de casca de arroz; pirolisados em 350, 450, 550 e 650 °C respectivamente

Além do diagrama de Van Krevelen, é possível acessar a resistência dos diferentes materiais através do grau de oxidação. Proposto por Orlov (1985) o grau de oxidação é a medida derivada da análise elementar e os valores resultantes indicam maior ou menor grau de oxidação. Quanto menor os valores obtidos na escala de números positivos, maior a resistência à degradação, mais recalcitrante a molécula. Entretanto, quanto maior o valor resultante, tanto na escala negativa quanto na positiva, maior a suscetibilidade à degradação (EBELING, 2010).

Figura 21 – Grau de oxidação dos *biochars* provenientes de diferentes matérias-primas em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

O cálculo do grau de oxidação permitiu visualizar que não foi apresentado nenhum valor negativo, dada à baixa quantidade de hidrogênio encontrada em todos os materiais.

A palha de cana-de-açúcar e a serragem e seus respectivos *biochars* resultaram em valores decrescentes com o aumento da temperatura (Figura 21), indicando aumento da recalcitrância. Esses resultados corroboram com a queda dos teores de hidrogênio e oxigênio para ambos os materiais, e a elevação da quantidade proporcional de carbono.

A casca de arroz e seu respectivo *biochar* produzido a 350 °C possuem resistência semelhante, que diminui com a elevação da temperatura, onde os *biochars* produzidos a 450, 550 e 650 °C resultaram em valores de grau de oxidação similares (Figura 21).

O dejeto de galinha e seus *biochars* apresentaram teores elevados de oxigênio, que não exibiram diminuição com a elevação da temperatura, conforme o esperado. Dessa forma, o grau de oxidação desses materiais é o mais elevado e não exhibe alteração com o aumento da temperatura de pirólise, demonstrando que as amostras ainda possuem certa reatividade mesmo considerando o aumento da temperatura.

4.1.5 Análise Imediata

A Figura 22 e a Tabela 3 mostram as quantidades relativas das porções de C fixo, teor de cinzas, material volátil e umidade contidos em cada matéria-prima bem como em seus respectivos *biochars* pirolisados em temperaturas distintas.

A análise imediata separa os componentes da biomassa (i.e.: umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo) para avaliar a variação em suas proporções nos diferentes materiais formados pelo processo de transformação térmica (MITCHELL et al., 2013). Como era de se esperar, a umidade das matérias-primas é maior quando comparada à dos seus produtos pirolisados. Acima da temperatura de 120 °C os materiais sofrem modificações térmicas que envolvem a perda da umidade ligada à estrutura do *biochar* (DOWNIE; CRSOCKY; MUNROE, 2009). Em todos os materiais após a pirólise, a umidade não atinge valor maior que 4,5% (Tabela 3)

O material volátil é considerado a porção da massa do material original que é perdida durante a pirólise, sendo composta de materiais lábeis. Por esse motivo, a medida em que a temperatura de pirólise aumenta a porção desses materiais diminui (Figura 22), uma vez que vão sendo facilmente liberados (JOSEPH et al., 2009). A serragem e a palha de cana-de-açúcar são compostas de maiores quantidades de material volátil, seguidas da casca de arroz e dejetos de galinha. Os *biochars* provenientes de madeira tem maior conteúdo de material volátil quando comparado aos provenientes de resíduos culturais e rejeitos animais. Entretanto, de forma geral, a propriedade resulta em maior variação entre os valores de *biochars* produzidos em temperaturas diferentes (ENDERS et al., 2012; ZHAO et al., 2013). A maior variação nesse teor também é observada nos materiais lenhosos. Na serragem houve redução de 64,4 unidades quando comparou-se a quantidade de material volátil na matéria-prima e no *biochar* produzido a 650 °C. Para palha de cana-de-açúcar, casca de arroz e dejetos de galinha os valores foram respectivamente 46,8; 49,0 e 27,6 unidades. É possível concluir que a serragem tem maior quantidade de material volátil em sua matéria-prima, porém apresentam maior liberação dessa porção, enquanto que o dejetos e a palha de cana conservam os voláteis uma vez que passam a ter maiores proporções do mesmo em temperaturas de pirólise elevada.

Figura 22 – Relação das proporções de cada componente dos *biochars* e das matérias-primas

O teor de cinzas está relacionado ao conteúdo de nutrientes presentes no material. Essa parcela do material é determinada após a completa combustão do mesmo, quando todos os elementos orgânicos são volatilizados (ENDERS et al., 2012). No caso da serragem não foi apontada diferença significativa entre seus *biochars*, e o teor de cinzas foi o menor quando comparado aos outros materiais considerando a mesma faixa de temperatura, dada a composição desse material, constituído majoritariamente por material volátil e carbono fixo. O teor de cinzas varia em função da composição da matéria-prima, sendo maior quanto mais elevada a quantidade de nutrientes presentes (ZHAO et al., 2013; MUKOME et al, 2013). Os resultados observados no presente estudo exibem maior teor de cinzas para o material com o maior valor da soma de nutrientes, o dejeito de galinha e seus *biochars*. Entretanto o teor de cinzas não acompanha os valores da soma de nutrientes das amostras em relação à temperatura. Onde houve aumento do teor de nutrientes (i.e.; macronutrientes) não foi encontrado aumento do teor de cinzas. Isso pode ser decorrente da volatilização de alguns elementos (K, P e S) em temperaturas de cerca de 500°C, que causa subestimação do teor de cinzas, principalmente em materiais com elevado teor desses componentes como rejeitos animais e resíduos culturais (ENDERS et al., 2012).

Tabela 3 – Análise imediata nos diferentes materiais e seus produtos da pirólise nas diferentes temperaturas

Matéria-prima	Temperatura (°C)									
	Biomassa		350		450		550		650	
	Umidade (%)									
Palha de Cana-de-açúcar	7,80	ABa	3,78	Abc	3,60	Ac	3,71	Ac	4,17	Ab
Casca de Arroz	7,38	Ba	2,78	Cc	3,53	Ab	3,04	Bc	2,89	Bc
Dejeto de Galinha	8,05	Aa	2,92	BCb	1,11	Bd	1,17	Cd	1,65	Cc
Serragem	7,85	ABa	3,29	Bb	3,47	Ab	3,41	ABb	3,23	Bb
	Material Volátil (%)									
Palha de Cana-de-açúcar	90,61	Aa	50,15	Bb	45,21	Bc	44,03	Ac	43,83	Ac
Casca de Arroz	76,97	Ba	25,84	Cb	26,47	Cb	24,17	Cb	27,99	Bb
Dejeto de Galinha	69,70	Ca	60,80	Ab	46,88	ABc	45,68	Acd	42,12	Ad
Serragem	93,56	Aa	54,02	Bb	49,99	Ab	35,28	Bc	29,13	Bd
	Cinzas (%)									
Palha de Cana-de-açúcar	8,48	Cd	24,22	Ba	15,98	Cb	17,04	Cb	13,32	Cc
Casca de Arroz	19,51	Bb	40,44	Aa	40,50	Ba	42,04	Ba	41,97	Ba
Dejeto de Galinha	29,71	Ac	38,21	Ab	50,97	Aa	50,33	Aa	48,76	Aa
Serragem	1,17	Da	1,24	Ca	0,94	Da	1,01	Da	1,19	Da
	C Fixo (%)									
Palha de Cana-de-açúcar	0,00	Ac	21,86	Bb	35,21	Ba	35,22	Ba	38,68	Ba
Casca de Arroz	0,00	Ab	30,95	Ca	29,50	Ca	30,76	Ca	27,16	Ca
Dejeto de Galinha	0,00	Ab	0,00	Db	1,04	Db	2,82	Db	7,48	Da
Serragem	0,00	Ad	41,45	Ac	45,59	Ac	60,30	Ab	66,46	Aa

Letras maiúsculas comparam médias na vertical e minúsculas na horizontal. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%

O carbono fixo é a medida da porção do material que não constitui material volátil, umidade ou cinzas. Portanto, é o elemento na sua forma mais resistente que permanece no *biochar* após a pirólise. Essa porção dos materiais é organizada em cadeias aromáticas que compõem os produtos da pirólise (AMONETTE; JOSEPH, 2009). Os *biochars* de serragem possuem os teores mais elevados de carbono fixo, seguido da palha de cana-de-açúcar, casca de arroz e dejeto de galinha (Figura 22 e Tabela 3). Na serragem observa-se a dominância do teor de carbono fixo, a medida em que a temperatura de pirólise é elevada. Para a palha de cana-de-açúcar e seus *biochars*, o teor de carbono fixo torna-se constante após a temperatura de pirólise de 350 °C, enquanto que no caso da casca de arroz e seus *biochars* não houve diferenças quando os mesmos foram comparados nas diferentes temperaturas. O dejeto de galinha, no entanto, somente alcança teor mais elevado à temperatura de 650 °C.

4.1.6 Conteúdo de Nutrientes

A matéria-prima de dejeto de galinha apresentou os maiores teores de todos os nutrientes avaliados, quando comparada ao restante dos materiais. De forma geral foi seguida

pela palha de cana-de-açúcar, e casca de arroz e serragem, que apresentaram teores semelhantes (Figuras 23 a 27).

Para os *biochars* de palha de cana-de-açúcar ocorreu aumento dos teores de todos os macronutrientes determinados no presente estudo com a elevação da temperatura de pirólise, assim como constatado por Melo et al. (2013). Quando comparou-se a matéria-prima com o *biochar* produzido a 650°C houve aumento de 1,7 unidade para P; 4,13 unidades no teor de K; 2,1 unidades no caso do teor de Mg e 0,65 unidades para o S (Figuras 23, 24, 25 e 27). Possivelmente esses resultados causam a variação observada na condutividade elétrica desses materiais (Figura 14).

Na casca de arroz e seus *biochars* o aumento da temperatura não exibiu efeito na concentração dos macronutrientes determinados no presente estudo. Dessa forma, para esse material os conteúdos dos elementos não variaram, conforme resultados das análises estatísticas (Figuras 23, 24, 25 e 27). Esses resultados contrariam os encontrados na literatura, que demonstram o efeito da temperatura na variação da concentração de macronutrientes nos *biochars* de palha de arroz e casca de arroz (WU et al., 2012; WANG et al., 2013).

O dejetos de galinha exibiu os maiores valores das concentrações de macronutrientes. Entretanto, os *biochars* exibiram redução nas concentrações dos macronutrientes quando comparados à matéria-prima (Figuras 23, 24, 25, 26 e 27). Os teores de P, K, Mg, Ca e S exibiram diminuição de 15,9; 20,2; 4,6; 77,4 e 2,55 unidades respectivamente quando comparou-se a matéria-prima com os *biochars* produzidos a 650°C. Os resultados encontrados na literatura são contrários aos exibidos no presente estudo, uma vez que a elevação da temperatura causa aumento na concentração desses macronutrientes (CANTRELL et al., 2012). Como as matérias-primas e os *biochars* são materiais bastante distintos, optou-se por determinar as concentrações de macro e micronutrientes através das metodologias padrão considerando os materiais. Dessa forma, os resultados apresentam incoerências produzidas pelas diferentes metodologias.

No caso da serragem, somente a concentração de Mg exibiu ligeiro aumento quando a temperatura de pirólise foi elevada. O restante dos macronutrientes não exibiram efeito da temperatura (Figuras 23, 24, 25 e 27).

A concentração de Ca não apresentou efeito da temperatura para os *biochars* de palha de cana-de-açúcar, casca de arroz e serragem (Figura 26).

Quando comparados os diferentes *biochars*, os teores de K, Mg e S foram maiores nos *biochars* de palha de cana-de-açúcar (cerca de 10,2, 3,1 e 0,9 g kg⁻¹ respectivamente) seguido de dejetos de galinha (com aproximadamente 2,6, 1,1 e 0,6 g kg⁻¹ respectivamente), serragem

(0,3, 0,7 e 0,3 g kg⁻¹ respectivamente) e casca de arroz (cerca de 0,8, 0,2 e 0,1 respectivamente). Em contraste, os teores médios de Ca e P (Figurasss 26 e 23) apresentaram os maiores valores nos *biochars* de dejetos de galinha (53,5 e 3,4 g kg⁻¹ respectivamente) seguido dos *biochars* de palha de cana-de-açúcar, serragem e casca de arroz (4,3 e 1,8 g kg⁻¹, 1,8 e 1,1 g kg⁻¹ e, 1,7 e 0,1 g kg⁻¹ respectivamente).

As Figuras abaixo exibem as variações nos teores de P, K, Mg, Ca e S

Figura 23 - Médias dos teores de Fósforo (P) das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Figura 24 - Médias dos teores de Potássio (K) das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Figura 25 - Médias dos teores de Magnésio (Mg) das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Figura 26 - Médias dos teores de Cálcio (Ca) das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Figura 27 - Médias dos teores de Enxofre (S) das matérias-primas e *biochars* produzidos em quatro temperaturas de pirólise. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

Os teores de nutrientes apresentaram maior variação em relação à concentração inicial na matéria-prima do que em relação ao aumento de temperatura (ENDERS et al., 2012; ZHAO et al., 2013). Os resultados corroboram os valores apresentados no trabalho de Zhao et al. (2013) que exibiram valores maiores no teor de fósforo e cálcio para *biochars* provenientes de rejeitos animais e maiores teores de K para *biochars* provenientes de resíduos de culturas agrícolas.

Os teores de micronutrientes mantiveram-se em concentrações baixas em todos os materiais, demonstrando em alguns casos pouca influência do aumento de temperatura. De forma geral, houve redução nos teores de micronutrientes quando avaliou-se a soma de todos os elementos determinados (Tabela 4).

O dejeto de galinha exibiu as maiores concentrações de Cu, Mn, Zn, Fe e Na. Devido às baixas concentrações desses elementos em todos os *biochars* a análise estatística apontou efeito da temperatura em alguns casos. Entretanto, vale ressaltar que os teores ainda são pequenos.

Tabela 4 - Concentração dos micronutrientes avaliados nas matérias-primas e *biochars* produzido em temperaturas distintas

Material	Matéria-prima		Temperatura (°C)							
			350		450		550		650	
Cobre (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	7,67	Ba	11,01	Aa	25,01	Aa	9,23	Aa	10,54	Aa
Casca de Arroz	5,00	Ba	1,16	Aa	0,87	Aa	2,10	Aa	1,12	Aa
Dejeto de Galinha	63,00	Aa	12,35	Ab	5,73	Ab	12,45	Ab	11,42	Ab
Serragem	6,33	Ba	17,83	Aa	5,83	Aa	5,93	Aa	9,22	Aa
Manganês (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	73,33	Cb	66,70	Ab	78,09	Ab	73,75	Ab	106,10	Aa
Casca de Arroz	243,00	Ba	38,55	Ab	31,15	Ab	17,47	Ab	31,65	Ab
Dejeto de Galinha	371,00	Aa	48,00	Ab	35,78	Ab	45,20	Ab	63,86	Ab
Serragem	57,33	Ca	44,20	Aa	38,69	Aa	48,03	Aa	54,28	Aa
Zinco (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	23,67	Ba	24,79	Ab	27,99	Ab	31,00	Aab	38,52	Aa
Casca de Arroz	21,00	Ba	7,15	Ab	6,78	Ab	5,68	Ab	13,24	Aab
Dejeto de Galinha	375,67	Aa	85,30	Ab	42,03	Ab	79,50	Ab	77,80	Ab
Serragem	21,00	Ba	22,44	Aa	12,30	Aa	7,71	Aa	10,68	Aa
Ferro (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	2995,67	Ac	10141,66	Aa	5876,58	Abc	6237,91	Ab	3674,07	Abc
Casca de Arroz	267,33	Ba	77,97	Ab	50,74	Ab	19,06	Ab	51,83	Ab
Dejeto de Galinha	2946,33	Aa	431,61	Ab	332,92	Ab	440,00	Ab	555,23	Ab
Serragem	366,33	Bb	485,02	Aab	485,01	Aab	430,25	Aab	501,04	Aa
Boro (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	6,33	Aa	14,00	Aa	22,38	Aa	21,68	Aa	33,33	Aa
Casca de Arroz	4,00	Ab	24,66	Aa	2,57	Ab	4,34	Ab	7,25	Ab
Dejeto de Galinha	15,67	Aa	10,79	Aa	3,06	Aa	10,92	Aa	2,26	Aa
Serragem	3,33	Ab	23,35	Aab	22,36	Aab	28,74	Aab	36,53	Aa
Sódio (mg kg ⁻¹)										
Palha de Cana-de-açúcar	4143,33	ABa	397,19	Aa	382,30	Aa	491,63	Aa	587,47	Aa
Casca de Arroz	3467,33	Ba	360,36	Aa	138,67	Aa	83,44	Aa	180,43	Aa
Dejeto de Galinha	8792,33	Aa	1475,18	Ab	842,91	Ab	1220,76	Ab	1259,90	Ab
Serragem	3245,00	Ba	1510,66	Aa	1638,09	Aa	1766,85	Aa	1918,01	Aa

Letras maiúsculas comparam médias na vertical e minúsculas na horizontal. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%

4.2 Avaliações do desempenho das matérias-primas em decorrência da pirólise

4.2.1 Rendimento

Assim como corroborado por Dermibas (2004), as massas obtidas após o processo de conversão térmica evidenciam gradual diminuição no rendimento do processo a medida em que a temperatura de pirólise elevou-se (Figura 28). Isso deve-se ao aumento da degradação gerada nas condições de pirólise mais severas com aumento da temperatura (MASEK et al., 2013). Mesmo assim nota-se que a relação entre temperatura e rendimento tem particularidades de cada material (CHAN; XU, 2009), apresentando variações segundo a

quantidade de celulose, hemicelulose e lignina (DERMIBAS, 2004; ELYOUNSSI, 2012), como também influenciado pelo teor de cinzas (VERHEIJEN et al., 2010; CANTRELL et al., 2012).

Figura 28 - Rendimento da produção dos *biochars* de acordo com a temperatura de pirólise

Os resultados dos rendimentos foram mais variáveis para o dejeito de galinha, provavelmente devido a heterogeneidade de seus compostos que influenciam a perda de massa, cujo valor foi reduzido em 19 unidades, quando comparou-se o rendimento de produção do *biochar* a 350 °C com o de 650 °C. Esses valores para palha de cana-de-açúcar, serragem e casca de arroz foram de 8,8; 8,7 e 3,0 unidades respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 - Rendimento de conversão das matérias-primas em *biochars* pirolisados em diferentes temperaturas

Material	Temperatura (°C)			
	350	450	550	650
	Rendimento (%)			
Palha de Cana-de-açúcar	41,49	37,62	34,59	32,76
Casca de Arroz	49,63	49,17	46,53	46,60
Dejeito de Galinha	59,60	47,10	42,00	40,20
Serragem	42,60	42,41	36,37	33,28

4.2.2 Análise Bromatológica

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina foram utilizados no presente estudo para auxiliar na análise qualitativa dos materiais e entendimento do comportamento da biomassa durante o processo de queima. Nesse estudo, a análise bromatológica permitiu a visualização das proporções de cada componente nas diferentes matérias-primas e possibilitou inferir sobre a recalcitrância dos diferentes materiais. As quantidades relativas determinadas para os *biochars* referem-se à quantificação das moléculas semelhantes à lignina, celulose e hemicelulose; uma vez que nesse material a transformação química alterou a composição e estrutura original dos materiais.

A Figura 29 apresenta as proporções de lignina, celulose e hemicelulose nas matérias-primas envolvidas no presente estudo, bem como nos respectivos produtos de suas pirólises nas diferentes temperaturas.

A análise da Figura 29 permite verificar elevadas quantidades de lignina nos *biochars*, principalmente no caso daqueles provenientes da pirólise de serragem. Nesse último caso a quantidade de lignina passa de 275,1 g kg⁻¹ de matéria seca (MS) na matéria-prima para aproximadamente 897 g kg⁻¹ de MS nos *biochars*, enquanto que a casca de arroz e palha de cana-de-açúcar aumentou de 166 g kg MS⁻¹ na matéria-prima para aproximadamente 589 g kg⁻¹ de MS nos *biochars*. No caso do dejetos de galinha as concentrações de lignina variaram de 74,1 g kg⁻¹ de MS na matéria-prima para 265 g kg⁻¹ de MS em seus *biochars*.

É possível notar a diminuição das quantidades de celulose em todos os materiais após o processo de pirólise (Figura 29). A palha de cana-de-açúcar possui cerca de 400 g kg⁻¹ de MS em sua matéria-prima e após o processo de pirólise, a quantidade aproximada foi de 63 g kg MS⁻¹. A matéria-prima de serragem possui 593,2 g kg⁻¹ de MS. Entretanto, nos seus *biochars* a quantidade cai para aproximadamente 60 g kg⁻¹ de MS. A casca de arroz possui 436,4 g kg⁻¹ de MS de celulose em sua matéria-prima mas seus *biochars* possuem cerca de 36 g kg⁻¹ de MS. Já a matéria-prima de dejetos de galinha tem 350,8 g kg⁻¹ de MS e a pirólise do material faz com que seus *biochars* tenham cerca de 71 g kg⁻¹ de MS de celulose.

Em relação a quantidade de hemicelulose verifica-se diminuição das suas quantidades em todos os *biochars*, sendo que nos *biochars* de serragem houve diminuição de 59,6 g kg MS⁻¹ na matéria-prima para cerca de 3 g kg MS⁻¹. A pirólise de casca de arroz produziu *biochars* com quantidades pequenas de hemicelulose, que foi de 153,5 g kg MS⁻¹ na matéria-prima para cerca de 7,5 g kg MS⁻¹ nos *biochars*. No caso da palha de cana-de-açúcar, os valores de hemicelulose variaram de 274,5 g kg MS⁻¹ na matéria-prima para cerca de 63 g kg MS⁻¹. Já, no caso do dejetos de galinha, observou-se o contrário, uma vez que na matéria-prima

a quantidade de hemicelulose foi de 181,9 g kg MS⁻¹ e nos *biochars* essa quantidade foi elevada para 277 g kg⁻¹ de MS em média.

Figura 29 – Concentração de hemicelulose, celulose e lignina nas matérias-primas e seus respectivos *biochars* produzidos em temperaturas distintas

As proporções de lignina, celulose e hemicelulose de cada material inferem sobre a liberação de compostos orgânicos (YANG et al., 2007), consequentemente, no rendimento de produção (DERMIBAS, 2004) e também estão associados à sua recalcitrância (LEE et al., 2010). A interação dos três principais componentes de biomassa vegetal combinada às condições de produção regulam a transferência de calor que diminuem a perda de massa (ELYOUNSSI et al., 2012).

Os materiais que apresentaram maiores rendimentos de conversão da matéria-prima em *biochar* são bastantes contrastantes quando caracterizados em relação às proporções de lignina, celulose e hemicelulose. Nesse contexto, o dejeto de galinha e casca de arroz apresentam concentrações contrastantes de lignina, o que permite inferir que a obtenção de maior rendimento não está relacionada à recalcitrância dos materiais.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento usado para realizar a análise de TGA reproduz as condições da atmosfera usada na produção dos *biochars*. Portanto, a investigação da perda de massa durante o processo de pirólise é realizada de forma similar no aparelho de TGA.

Os resultados obtidos nesse estudo foram expressos na curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG), através dos quais foi possível estimar a perda de massa durante o processo de pirólise (Figura 30 a, b, c e d).

Figurass 30 – Perda de massa (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) das matérias-primas em função do aumento de temperatura, onde: --- Curva termogravimétrica de perda de massa TG (%), — Derivada 1ª da curva termogravimetrica DTG ($dm/dt = F(T)$) em função da temperatura (°C)

Tais Figuras foram utilizadas para entender como ocorre a perda de massa, relacionando-as com a perda dos componentes das diferentes matérias-primas (i.e.; celulose, hemicelulose e lignina) pois as intensidades dos picos associados com cada componente reflete a magnitude de seu conteúdo na biomassa (NANDA et al., 2012 apud CARRIER et al., 2011).

Assim como reportado na literatura, observou-se maior intensidade da perda de massa em dois picos iniciais, entre 25 e 100 °C e entre 200 e 400 °C, provavelmente relacionados com a liberação de umidade e perda de hemicelulose e celulose, respectivamente (Tabela 5). Para esses dois últimos componentes das matérias-primas estima-se que a hemicelulose é

degradada entre 200 a 300 °C seguida de perto pela degradação da celulose entre 300 e 400 °C. (GHANI et al., 2013; KIM et al., 2012; YANG et al., 2007). A observação dos resultados de perda de massa permite calcular a perda entre as faixas de temperatura, que possibilitam melhor avaliação dessa dinâmica.

Tabela 5 – Perda de massa (%) nas faixas de temperatura entre 25 a 900 °C, considerando intervalos de 100 °C, a partir da temperatura de aquecimento de 100 °C

Faixa de temperatura aproximada (°C)	Palha de Cana-de-açúcar	Massa liberada (%)		
		Casca de Arroz	Dejeto de Galinha	Serragem
25-100	8,57	6,94	5,93	7,79
100-200	1,68	1,39	3,24	0,58
200-300	13,64	6,01	11,12	8,20
300-400	38,56	38,28	19,06	49,22
400-500	11,18	6,73	7,25	10,31
500-600	10,57	5,45	7,67	10,78
600-700	7,30	4,41	6,21	8,86
700-800	0,47	3,37	12,09	2,72
800-900	0,00	3,15	0,69	0,00

Na faixa entre 25 e 100 °C a perda relativa à liberação de umidade das amostras é evidente em todas as matérias-primas. Após 100 °C a liberação de compostos torna-se fraca, voltando a apresentar os picos a partir de 200 °C (GHANI et al., 2013) quando tem início a degradação de hemicelulose e celulose. O maior valor de perda de massa é encontrado no pico referente a faixa entre 300 e 400 °C para todas as matérias-primas (Tabela 5), que é referente à liberação da celulose e condiz com a redução deste componente em todos os *biochars*.

A partir da temperatura de 400 °C, a perda de massa aparece na curva DTG, de forma contínua e fraca. Nesse sentido, entre as temperaturas de 400 e 700 °C, as matérias primas exibem perda de massa de cerca de 2 mg. No caso do dejeto de galinha observa-se perda expressiva de massa produzindo um pico entre as temperaturas de 700 e 800 °C. Cimo et al. (2014) em seu estudo envolvendo esterco de galinha, também reporta um pico de perda de massa na faixa entre 600 e 800 °C, e atribui esse resultado à liberação de minerais e sais, tais como os carbonatos que são muito comuns nesse material.

De forma geral todas as matérias-primas exibem perda de massa com a elevação da temperatura. A degradação de hemicelulose e celulose até a temperatura aproximada de 400 °C ratifica a diminuição desses compostos e a acumulação de lignina nos *biochars* produzidos acima dessa temperatura.

4.2.4 Análise Espectroscópica

Os espectros resultantes da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (ou *Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy* – FTIR) demonstram a diversidade de grupos funcionais nas diferentes matérias-primas e em seus respectivos *biochars*.

É importante reiterar que a análise espectroscópica FTIR é qualitativa, e foi usada de forma rápida e simples para verificar se ocorreram mudanças de grupos funcionais decorrente do processo de pirólise, considerando as diferentes matérias-primas. Objetivou-se encontrar os picos referentes grupos químicos de maior e menor recalcitrância, como os aromáticos e alifáticos respectivamente. Ao observar os espectros é possível localizar picos mais expressivos de acordo com a matéria-prima e seus respectivos *biochars* produzidos em temperaturas crescentes.

Em relação à localização do pico referente aos grupos aromáticos no espectro resultante da técnica de FTIR, diversos autores citam as faixas de comprimento de onda de 700 a 900 cm^{-1} , para o conjunto dos aromáticos com hidrogênio fora do plano; nas faixas de 1400, 1500, 1600 cm^{-1} encontram-se as duplas ligações em cadeias aromáticas. De forma geral os grupos funcionais com dupla ligação com oxigênio, como as carboxilas (ácido carboxílico) e as carbonilas (cetonas e ésteres) encontram-se em faixas entre 1600 e 1750 cm^{-1} . Valores menores (1000-1200 cm^{-1}) relacionam-se com a presença de grupos funcionais oxigenados em cadeias abertas comuns na hemicelulose e celulose, enquanto que os valores mais elevados (1200-1400 cm^{-1}) fazem referência aos grupos funcionais oxigenados da lignina (NANDA et al., 2012).

A ligação OH está presente em diversos grupos funcionais, tais como os ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis, éteres, ésteres entre outros; bem como fazem parte de grupos inorgânicos e estão presentes em conjunto com os primeiros citados. Quando em resposta ao comprimento de onda absorvido, cada um desses grupos funcionais que contém a hidroxila apresentará comportamento diferente que será visualizado em diferentes bandas. No caso da hidroxila presente em componentes orgânicos, os picos serão observados entre as bandas 3000 e 3600 cm^{-1} do espectro, e as hidroxilas presentes em grupos inorgânicos são mais expressivas entre 3600 e 3700 cm^{-1} , incluindo moléculas de água adsorvidas (HOSSAIN et al., 2011).

No caso dos compostos menos resistentes, de cadeia aberta e ligações saturadas, como no caso do grupo das alquilas (alcanos), o pico resultante é formado nos comprimentos entre 3000 e 2800 cm^{-1} . Dentro desse grupo os éteres alifáticos, ou seja, grupos compostos por oxigênio em cadeias abertas podem ser encontrados nos comprimentos próximos a 1000 a

1100 cm^{-1} . Ademais alguns autores citam identificar ligações entre metais e halogênio, em componentes inorgânicos (como carbonato de cálcio e cloreto de potássio; CaCl_2 e KCl respectivamente) nos comprimentos de onda abaixo de 600 cm^{-1} (HOSSAIN et al., 2011; TSAI et al., 2012).

Os espectros (Figura 31 a, b, c e d) revelaram os picos mais proeminentes nas matérias-primas referentes à presença de hidroxilas, observado pela depressão na faixa de 3000 a 3800 cm^{-1} , representando tanto grupos funcionais contendo hidroxila, como também moléculas de água presentes no material. Todos os *biochars* apresentaram atenuação dessa depressão à medida que a temperatura de pirólise foi elevada, indicando a liberação de umidade e de grupos hidroxilas.

Em relação às ligações de menor complexidade, como as cadeias abertas, foi encontrada em todos os materiais diminuição da expressividade do pico referente a essa banda. Observa-se no intervalo entre 3000 e 2800 cm^{-1} atenuação do pico referente aos compostos de cadeia aberta e mais simples, quando compara-se as matérias-primas com os *biochars*, bem como também é possível verificar que o intervalo torna-se menos expressivo à medida que a temperatura de pirólise é maior. No caso do dejetos de galinha ainda pode ser observado o referido pico no *biochar* pirolizado a 350 $^{\circ}\text{C}$, mas o mesmo diminui a partir dessa temperatura (Figura 31).

A banda entre 1000 e 1200 cm^{-1} referente aos grupos funcionais oxigenados presentes na celulose e hemicelulose foram observados com expressividade em todas as matérias-primas com a formação de depressões nessa área do espectro. Nos casos dos *biochars* da palha de cana-de-açúcar e serragem foi observado enfraquecimento da oscilação dessa banda, representada pela expressão desses grupos. Entretanto nos *biochars* de casca de arroz e dejetos de galinha a mesma banda pode ser observada bastante expressiva mesmo após a ocorrência da pirólise (Figura 31). Nesses casos, os grupos oxigenados presentes na celulose e hemicelulose ainda permanecem nos *biochars*, também observado no trabalho de Wu et al. (2012) com pirólise de palha de arroz. Ainda no caso do dejetos de galinha, onde os *biochars* apresentam celulose e hemicelulose em sua composição pode ter havido maior exposição desses componentes que sofreram oxidação após o processo de pirólise e produziram o sinal referente aos grupos oxigenados da celulose e hemicelulose.

Os grupos oxigenados presentes na lignina são expressos em todas as matérias-primas, resultando em picos na região entre 1200 e 1400 cm^{-1} dos espectros. Entretanto, observa-se para essa banda, resultados divergentes entre os *biochars* produzidos das diferentes matérias-primas. Nos *biochars* de palha de cana-de-açúcar e serragem a banda tornou-se plana; a

diminuição desses picos indica redução do sinal emitido provenientes desses grupos oxigenados presentes na lignina. Em relação aos *biochars* de casca de arroz e dejetos de galinha não foi observada mudança na referida banda, indicando a permanência desses grupos oxigenados que compõem a lignina.

Observa-se em todas as matérias-primas os picos referentes aos grupos funcionais oxigenados localizados nas cadeias de anéis aromáticos (1600 a 1750 cm^{-1}), nos *biochars* ocorre a atenuação do pico, evidenciada pelo enfraquecimento do sinal nessa banda à medida que a temperatura de pirólise aumenta (Figura 31).

As duplas ligações de aromáticos nas bandas 1400 , 1500 e 1600 cm^{-1} são evidentes nas matérias-primas, entretanto tornam-se enfraquecidos os sinais dessas bandas nos *biochars*. Em todos os *biochars*, o sinal nessa banda exibe enfraquecimento com o aumento da temperatura de pirólise, o que pode indicar a diminuição da característica associada, ou seja o desaparecimento de dupla ligação entre carbonos formando cadeias aromáticas. Ainda assim, outra banda correspondente aos anéis aromáticos é exibido entre 700 e 900 cm^{-1} . Nos *biochars* esse sinal também é enfraquecido, porém ainda pode ser observado um pico entre 850 e 900 cm^{-1} , que torna-se mais expressivo na temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NANDA et al., 2012). Nos *biochars* de dejetos e casca de arroz a região entre 700 e 900 cm^{-1} é preservada similar às matérias-primas (Figura 31). Todas as considerações mencionadas no parágrafo anterior podem ser evidências do desenvolvimento das estruturas aromáticas devido à pirólise em temperatura mais elevadas.

Abaixo do número de ondas de 600 cm^{-1} encontram-se os resultados referentes a presença de metais. Essa banda apresentou picos no dejetos de galinha, palha de cana-de-açúcar (exceto nos *biochars* produzidos em $650\text{ }^{\circ}\text{C}$) e casca de arroz e seus respectivos *biochars*, indicando elevada presença de metais na estrutura carbonácea, provavelmente devido à ocorrência de CaCl_2 e KCl . No dejetos de galinha o sinal na referida banda tornou-se mais expressivo com o aumento da temperatura de pirólise, evidenciando maior contribuição desses componentes no *biochar* produzido a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 31).

a) Palha de Cana-de-açúcar

b) Casca de Arroz

c) Dejeto de Galinha

Figura 31 – Espectros de FTIR das matérias-primas e seus respectivos *biochars*, sendo: --- matérias-primas, — *biochars* produzido a 350°C, — *biochars* produzido a 450°C, — *biochars* produzido a 550°C, — *biochars* produzido a 650°C

A análise dos espectros também permitiu confirmar a informação descrita por Chan e Xu (2009), de que com a elevação da temperatura há um decréscimo nas quantidades dos grupos CH_3 e OH , evidenciado pela representação enfraquecida das bandas de infra-vermelho referentes a esses grupos. Ao mesmo tempo ocorre aumento da visibilidade de pico referente aos grupos aromáticos CH .

4.2.5 Análises de Estrutura

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível visualizar as estruturas remanescentes das matérias-primas nos *biochars*. Grande parte da porosidade observada no *biochar* é decorrente da resistência das estruturas das biomassas, como paredes celulares e vasos condutores. De forma geral a decomposição térmica da celulose e hemicelulose tornou evidente a permanência das paredes celulares, que são compostas em maior quantidade por lignina (LEE et al., 2013).

A liberação de material volátil também contribui de forma diversa para a liberação de massa e formação de poros. Ademais o aumento da temperatura possibilita derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das matérias-primas e podem ocasionar a formação de porosidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

A técnica MEV é comumente usada na investigação das mudanças estruturais sofridas pelas transformações térmicas durante o processo de pirólise, além da visualização da porosidade dos materiais. Os poros podem ser divididos em relação ao seu tamanho contribuem grandemente como habitat para a microbiota do solo (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009) e a retenção de água (MÉNDEZ et al., 2013)

Em relação à superfície de palha de cana-de-açúcar, observou-se a permanência de estruturas como os estômatos e tricomas que podem ser visualizados em todos os materiais. Quando analisados os cortes nas folhas, pode-se visualizar a permanência das estruturas do material original como vasos e paredes celulares que formam a porosidade dos *biochars*, evidenciando no caso da palha de cana-de-açúcar poucas modificações morfológicas decorrentes da pirólise (Figura 32).

Figurass 32 – Microscopia Eletrônica de Varredura da palha de cana-de-açúcar, com detalhe da superfície foliar: (a) matéria-prima, (b) 350 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C e (e) 650 °C; bem como do corte do metarial: (f) matéria-prima, (g) 350 °C no corte longitudinal, (h) 450 °C, (i) 550 °C e (j) 650 °C

Para a casca de arroz, os *biochars* são bastante similares aos materiais de origem especialmente quando comparou-se as imagens da superfície da casca de arroz. No entanto, pelo corte do material, observa-se que com o aumento de temperatura as estruturas sofreram contração de suas dimensões (Figura 33).

Figurass 33 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de arroz, com detalhe da superfície: (a) matéria-prima, (b) 350 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C e (e) 650 °C; bem como do corte do metarial: (f) matéria-prima, (g) 350 °C, (h) 450 °C, (i) 550 °C e (j) 650 °C

As Figuras resultantes da modificação do dejetto de galinha evidenciam as modificações apresentadas pelos materiais, decorrente do aumento da temperatura. Observou-se um alisamento da superfície e perda de rugosidade. Considerando a elevada heterogeneidade apresentada pelo dejetto de galinha, fica evidente que com a elevação de temperatura de pirólise as substâncias facilmente degradadas vão sendo liberadas expondo as de maior resistência (Figura 34 g, h i e j)

a

b

c

d

e

f

Figurass 34 – Microscopia Eletrônica de Varredura do dejetto de galinha, com menor detalhe: (a) matéria-prima, (b) 350 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C e (e) 650 °C; e maior detalhe: (f) matéria-prima, (g) 350 °C, (h) 450 °C, (i) 550 °C e (j) 650 °C

Os resultados do corte transversal da matéria-prima de serragem não foram satisfatórios uma vez que o nitrogênio líquido não foi suficiente para preservar as estruturas do material original, como pode ser visualizado da Figura 35 a.

O corte transversal permite visualizar pouca mudança com o aumento da temperatura de pirólise, onde as estruturas permaneceram similares. Pode-se ainda visualizar nos cortes transversais a presença de vasos obstruídos, principalmente nas Figura 35 b e c.

A vista da superfície também não apresenta modificações com a elevação da temperatura. Mesmo assim pode-se observar a porosidade do material que é preservada ao longo do processo de pirólise.

a

b

c

d

e

f

g

h

Figurass 35 – Microscopia Eletrônica de Varredura de serragem, com detalhe do corte transversal: (a) matéria-prima, (b) 350 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C e (e) 650 °C; e detalhe da superfície: (f) matéria-prima, (g) 350 °C, (h) 450 °C, (i) 550 °C e (j) 650 °C

A densidade e distribuição do tamanho de partículas foram determinados no presente estudo para colaborar com a verificação das mudanças estruturais do *biochar* exibidas no item anterior, além de fornecer informações acerca da viabilidade de transporte e aplicação desses materiais. Ademais, tais dados contribuem grandemente para análise da porosidade quando combinados com medições de área superficial específica e volume de poros.

Em geral, o aumento da temperatura deve causar diminuição da densidade, uma vez que supõe-se o desenvolvimento de porosidade até aproximadamente 900 °C quando a transformação térmica provoca ruptura na estrutura do *biochar*, o que faz a densidade aumentar em detrimento da porosidade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

A densidade determinada considera o conjunto das partículas, incluindo a porosidade natural de cada material. Brewer et al. (2014) demonstram a utilização de técnica inovadora para acessar a densidade “envelope”, e nesse contexto desenvolvem um protocolo para realização desse procedimento. No entanto, ainda não há até o momento, metodologia padronizada para determinação da densidade do *biochar*.

Os resultados dos *biochars* exibiram densidades diferentes segundo a matéria-prima de origem, onde os provenientes de dejetos de galinha apresentaram valores maiores, seguido da serragem e casca de arroz e por fim os *biochars* de palha de cana-de-açúcar, com os menores valores. No entanto, em todos os materiais não foi observada variação nos valores de densidade com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 36). Não existem evidências apresentadas no presente estudo para confirmar a influência da temperatura na densidade dos *biochars*.

Figurass 36 – Densidade dos *biochars* provenientes de diferentes matérias-primas em temperaturas distintas. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre as temperaturas; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre as matérias-primas e *biochars*

A variação na distribuição do tamanho de partículas ocorre em função do material original. Entretanto as transformações que ocorrem durante o processo de pirólise tal como encolhimento e atrito entre as partículas, também modificam essa propriedade (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009). A elevação da temperatura de pirólise enfraquece a estrutura molecular do material, produzindo *biochars* mais vulneráveis à quebra, amentando a quantidade de partículas de dimensões menores. (KIM et al., 2012).

A análise de distribuição do tamanho de partículas foi investigada e expressa em porcentagem para possibilitar a comparação entre os materiais diferentes (Figura 37). O presente estudo não verificou influência da temperatura na alteração da distribuição do tamanho de partículas. Os resultados produzidos, considerando as quatro faixas de tamanho sugeridas pelo International Biochar Initiative - IBI (2013), inferem que os *biochars* produzidos apresentam resistência à quebra.

Figurass 37 – Distribuição do tamanho de partículas dos *biochars*, expresso em %

De forma geral os *biochars* de palha de cana-de-açúcar exibem material de dimensões maiores em maior quantidade. Os *biochars* de casca de arroz não apresentam materiais com dimensão maior que 2380 μm , e possuem grande parte de suas partículas na dimensão de tamanho entre 2380 e 420 μm , assim como os *biochars* de serragem (Figura 37). O dejeito de galinha produziu *biochars* com a maior quantidade das dimensões classificadas como residuais (menor que 420 μm).

Partículas de menor dimensão apresentam maior superfície de contato com o solo, facilitando as reações de degradação do material podendo afetar sua persistência no sistema (LORENZ; LAL, 2014). Ademais é necessário estabelecer as dimensões do material para possibilitar a escolha do método de aplicação no solo mais adequado, evitando perdas e acidentes durante esse processo bem como seu armazenamento e manuseio (VERHEIJEN et al., 2010).

4.3 Análises de Componentes Principais (ACP)

As Figuras resultantes da ACP foram distribuídas em dois grupos, sendo o primeiro relativo às propriedades químicas do *biochar*, e o segundo relativo aos teores de macro e micronutrientes desses materiais. Ambos os grupos exibem a dispersão dos dados em gráficos

de 3 dimensões, onde os pontos são posicionados de acordo com a biomassa (matéria-prima e/ou *biochar* de palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, dejetos de galinha e serragem), a temperatura de pirólise (45 °C, para as matérias-primas, 350, 450 550 e 650 °C, para os *biochars*) e as variáveis (propriedades) determinadas. A transformação térmica aplicada às matérias-primas produz modificações de natureza química e estrutural resultante nos *biochars*, como constatado no presente estudo. Dessa forma, considerando as diferenças expressivas que a matéria-prima possui em comparação aos *biochars*, decidiu-se por realizar a mesma análise, retirando-se os dados referentes às matérias-primas diminuindo a sua influência na dispersão. Essa segunda ACP foi usada para detalhar as diferenças e/ou semelhanças somente entre os *biochars*.

Dessa forma, no primeiro grupo as Figuras 38 e 39 relacionam a distribuição dos pontos referentes à combinação das variáveis com biomassas, na temperatura. Na Figuras 39 foram retirados os pontos relativos à matéria-prima para verificar o efeito da temperatura.

Pode-se verificar a relação oposta entre a temperatura de 45 °C, referente ao material não pirolisado, com as temperaturas de 550 e 650 °C (Figura 38). As temperaturas de 550 e 650 °C estão positivamente relacionadas entre si, indicando semelhança de suas propriedades. No geral, fica evidente a falta de relação entre as temperaturas de 45, 450 e 350 °C, que era de se esperar uma vez que a pirólise é responsável pelas transformações nas amostras.

Em relação aos pontos referentes à combinação de biomassa e variável, as propriedades do dejetos de galinha ficam mais dispersas e distantes da origem em relação aos pontos referentes às outras biomassas. Essa relação confirma os resultados da caracterização dos *biochars*, onde observou-se que as propriedades do dejetos de galinha e seus *biochars* exibiram valores diferentes para grande parte das características determinadas.

Na Figura 39, observa-se com maior nitidez a relação oposta que a temperatura de 350 °C possui das demais temperaturas (450, 550 e 650 °C), enquanto que essas últimas se relacionam positivamente. Isso indica que, para o conjunto das propriedades e materiais inseridos nesta análise as temperaturas entre 450 e 650 °C tem o mesmo efeito sobre as propriedades determinadas na presente análise. Esse resultado sugere que a partir da temperatura de 450 °C a pirólise causa alterações significativas em algumas variáveis. A maior liberação de massa ocorrida na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C (Tabela 6) pode estar ligada à perda de compostos e elementos importantes na determinação das propriedades aqui investigadas, tornando os produtos da pirólise acima dessa faixa de temperatura diferentes dos materiais produzidos abaixo de 450 °C.

Os pontos relativos à combinação biomassa e variáveis mais distantes da origem são referentes ao dejetos de galinha, o que confirma sua natureza distinta das demais amostras.

Figura 39 - Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de variáveis com as biomassas nas temperaturas. Os números referem-se à temperatura de cada tratamento, onde 350: material pirolisado a 350 °C, 450: material pirolisado a 450 °C, 550: material pirolisado a 550 °C, 650: material pirolisado a 650 °C. Os losangos referem-se à posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e biomassa

Vale ressaltar que os pontos próximos da origem (0,0) não contribuem com a dispersão observada na Figura, e portanto a temperatura de 550 °C não influenciou a dispersão nesse conjunto de dados.

Ainda no primeiro grupo, as Figuras 40 e 41 referem-se à combinação das variáveis com as temperaturas, nas biomassas. Assim como no caso anterior, na Figura 41 foram retirados os dados referentes à matéria-prima.

Na Figura 40 constatou-se a distinção do dejetos de galinha em relação aos demais materiais, ressaltando-se ainda sua relação oposta com a palha de cana-de-açúcar o que confirma os resultados observados na Figura 38. Verificou-se a ausência de relação entre a palha de cana-de-açúcar, casca de arroz e serragem, destacando suas diferenças em relação às propriedades determinadas. Na Figura 40, como esperado, os pontos referentes à combinação temperatura e variável que se distanciam mais da origem são relativos às matérias-primas, que apresentam diferença expressiva dos *biochars* devido à ocorrência da transformação térmica aplicada nesses materiais.

Figura 40 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* e matérias-primas para a combinação de variáveis com as temperaturas nas biomassas. As letras referem-se à biomassa sendo, PC: palha de cana-de-açúcar, PA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SR: serragem. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e temperatura

Quando as matérias-primas foram excluídas da análise, a relação oposta entre o dejetos de galinha e a palha de cana-de-açúcar foi mantida. Entretanto, observou-se que esta última não contribuiu para a dispersão dos dados, considerando as propriedades inseridas na análise, o que confirma os dados apresentados na Figura 39, onde os pontos referentes aos *biochars* de palha de cana-de-açúcar permaneceram próximos à origem.

A Figura 41 exibe com maior evidência, a disparidade entre os *biochars*, que não apresentam relação entre si, para o conjunto de dados avaliados. Nessa Figura, os pontos referentes à combinação temperatura e variável, representantes da condição a 350 °C, são mais distantes da origem, devido principalmente às diferenças entre estes materiais e o restante das amostras.

Figura 41 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de variáveis com as temperaturas nas biomassas. As letras referem-se à biomassa sendo, PC: palha de cana-de-açúcar, PA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SR: serragem. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e temperatura

De forma geral, ao observar os resultados das Figuras 38, 39, 40 e 41, infere-se que os dados referentes às amostras de dejetos de galinha, bem como as temperaturas mais baixas têm maior influência na dispersão dos pontos, uma vez que esses pontos localizam-se relativamente mais distante da origem em todas as Figuras mencionadas.

Observa-se maior dispersão apresentada na combinação biomassa e variável (Figuras 38 e 39) em comparação com a combinação entre temperatura e variável (Figuras 40 e 41). Isso sugere que, para o conjunto das propriedades avaliadas, a temperatura tem maior influência na variação das propriedades dos materiais, mesmo considerando-se as diferenças expressivas entre as matérias-primas (Figuras 40 e 41).

A terceira combinação realizada para o primeiro grupo retratou a dispersão dos pontos combinando as biomassas com as temperaturas, nas propriedades determinadas. Na Figura 42 foram incluídas todas as biomassas, e na Figura 43 somente os *biochars*.

Verifica-se que para a Figura 42, os teores de O e de cinzas estão positivamente relacionados, pois os metais presentes no teor de cinzas podem ser derivados de óxidos de metais como os de sílica, ferro e alumínio (JOSEPH et al., 2009).

O conteúdo de C e C fixo se relacionam positivamente, pois o segundo é a fração do primeiro que resiste à decomposição térmica e representa a forma mais estável do elemento. Os materiais com maior teor de C provenientes de madeira exibem elevação na concentração desse elemento com o aumento de temperatura (Figura 16) e, conseqüentemente, maior acúmulo de C fixo (Tabela 3, Figura 22) o que explica sua relação positiva.

O C e o C fixo são relacionados opostamente ao conteúdo de O e cinzas, o que confirma a separação entre materiais derivados de madeiras, que apresentando comportamento oposto aos materiais derivados de rejeitos animais, com elevado teor de cinzas e baixo acúmulo de C fixo (Tabela 3) e de C (Figura 16) com o aumento de temperatura (MUKOME et al., 2013).

A C.E. é positivamente relacionada com a CTC, uma vez que esta última pode estar relacionada à presença de cátions nos *biochars* (ZHAO et al., 2013) que também é refletido no valor de C.E. Foi observada relação positiva para o teor de H e material volátil, já que grande parte dos gases liberados como materiais voláteis são compostos por H (ADRADOS et al., 2013). O grupo de CTC e C.E. apresenta relação oposta com material volátil e teor de H.

Nesse conjunto de dados o pH e a umidade não influenciaram a dispersão dos dados, encontrando-se próximos à origem.

A Figura 42 exibiu maior distanciamento da origem dos pontos referentes aos *biochars* de dejetos de galinha bem como os pontos referentes às matérias-primas de palha de

cana-de-açúcar, casca de arroz e serragem, confirmando a influência das matérias-primas e dos *biochars* provenientes de dejetos de galinha na dispersão dos dados.

Os pontos referentes aos *biochars* produzidos a 550 e 650 °C encontram-se agrupados segundo o material-de origem e distantes dos seus respectivos *biochars* produzidos a 350 e 450 °C, que estão dispersos aleatoriamente (Figura 42). A similaridade apresentada entre os *biochars* de 550 e 650 °C foi também evidenciada nas Figuras 38 e 39.

Figura 42 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* e matérias-primas para a combinação de temperaturas com as biomassas nas variáveis. Os quadrados referem-se às variáveis (propriedades), sendo, CE: condutividade elétrica, pH: índice pH, CTC: capacidade de troca catiônica, H, N, C e O: respectivamente o hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio, umidade: umidade das amostras, Cfixo: carbono fixo, mat_vol: material volátil, cinzas: teor de cinzas. Os losangos são referentes à combinação biomassa com temperatura, onde as letras significam o material de origem (PA:casca de arroz, DG: dejetos de galinha, PC: palha de cana-de-açúcar e SR: serragem) e os números a temperatura de pirólise (45: matéria-prima sem a pirólise, 350: 350 °C, 450: 450 °C, 550: 550 °C, 650: 650 °C)

Na Figura 43 o material volátil e a CTC passaram a apresentar relação positiva, confirmando que para os *biochars* incluídos no presente estudo o conteúdo de material volátil

produz a CTC através da permanência dos grupos funcionais que compõem essa parcela do material. A CTC nesse caso relaciona-se opostamente ao pH, juntamente com o material volátil, pois esse grupo é composto por grupos funcionais ácidos responsáveis por diminuição do índice pH (LEHMANN et al., 2011).

Os teores de O, cinzas e pH se relacionam positivamente, confirmando que o pH é gerado em função da permanência do elemento O bem como da presença de metais alcalinos que compõem o teor de cinzas (MUKOME et al., 2013; LEHMANN et al., 2011; JOSEPH et al., 2009; LEE et al., 2010). A relação positiva entre cinzas e o teor de O também apareceu na Figura 42, e está relacionada à presença de óxidos que fazem parte do teor de cinzas (JOSEPH et al., 2009).

Os teores de H e N e umidade relacionam-se positivamente, nesse caso a umidade é perdida através da liberação de H em moléculas de água.

A relação oposta entre C fixo e material volátil era esperada, uma vez que o primeiro representa a parcela estável e o segundo é composto por estruturas mais lábeis presentes nos materiais (JOSEPH et al., 2009).

A C.E e o teor de C não influenciam a dispersão dos pontos considerando o conjunto de dados incluídos na análise. O teor de N, mesmo tendo se distanciado da origem não pode ser explicado, uma vez que sua variação não foi explicada pelos diferentes materiais ou pela temperatura de pirólise como apontado na Figura 17.

Assim como observado na Figura 42, todos os *biochars* produzidos na temperatura de 550 °C encontram-se no mesmo sentido e direção dos pontos referentes aos *biochars* de mesma matéria-prima pirolisados a 650 °C, indicando a similaridade entre os materiais produzidos nessas duas temperaturas, considerando as propriedades. Entretanto, na Figura 43 a dispersão dos pontos acusa maior disparidade para *biochars* de dejetos de galinha e casca de arroz, entre os materiais produzidos a 550 e 650 °C com os de 350 e 450 °C.

A Figura 43, assim como a 42 demonstram não haver agrupamento dos dados em função de seu material de origem, ou de sua temperatura em relação a nenhuma propriedade, considerando os dados incluídos na presente análise. Dessa forma, não foi observada a influência da matéria-prima ou temperatura de pirólise para nenhuma das propriedades avaliadas, segundo a análise de componentes principais.

Figura 43 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de temperaturas com as biomassas nas variáveis. Os quadrados referem-se às variáveis (propriedades), sendo, CE: condutividade elétrica, pH: índice pH, CTC: capacidade de troca catiônica, H, N, C e O: respectivamente o hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio, umidade: umidade das amostras, Cfixo: carbono fixo, mat_vol: material volátil, cinzas: teor de cinzas. Os losangos são referentes à combinação biomassa com temperatura, onde as letras significam o material de origem (PA:casca de arroz, DG: dejetos de galinha, PC: palha de cana-de-açúcar e SR: serragem) e os números a temperatura de pirólise (350: 350 °C, 450: 450 °C, 550: 550 °C, 650: 650 °C)

As Figuras 42 e 43 confirmam as observações feitas anteriormente, de que os dados referentes às matérias-primas, bem como os *biochars* provenientes de dejetos de galinha, têm grande influência na dispersão dos dados, uma vez que são pontos localizados relativamente mais distantes da origem.

O segundo grupo reuniu os dados de macro e micronutrientes, que são exibidos da mesma forma como foi feita com os dados das propriedades. Esses dados foram separados para permitir melhor visualização da distribuição dos pontos.

Nas Figuras 44 e 45 foi realizada a dispersão dos dados combinando as variáveis (teor dos nutrientes) com as biomassas (matéria-prima e/ou *biochar*), nas temperaturas.

A Figura 44 revela a ausência de relação entre as temperaturas. A temperatura de 650 °C relaciona-se positivamente com a 550°C. Entretanto, esta última não contribui na dispersão dos dados pela proximidade com o ponto 0,0.

Nessa Figura, os dados referentes à combinação biomassa com variável encontram-se dispersas em torno do eixo vertical, e não apresentam relação evidente com as temperaturas.

Figura 44 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* e matérias-primas para a combinação de variáveis com as biomassas nas temperaturas. Os números referem-se à temperatura de cada tratamento, onde 45: matéria-prima sem a pirólise, 350: material pirolisado a 350 °C, 450: material pirolisado a 450 °C, 550: material pirolisado a 550 °C, 650: material pirolisado a 650 °C. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e biomassa

A exclusão dos dados das matérias-primas revelou contraste maior entre o material pirolisado a 350 °C e os materiais produzidos nas demais temperaturas.

Na Figura 45 observa-se relação positiva entre as temperaturas 450, 550 e 650 °C. Esse grupo tem relação oposta com a temperatura de 350 °C, devido possivelmente às transformações produzidas pelo processo de pirólise a partir da temperatura de 450 °C. Essas relações também foram observadas para outras propriedades analisadas anteriormente na Figura 39.

Figura 45 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de variáveis com as biomassas nas temperaturas. Os números referem-se à temperatura de cada tratamento, onde 350: material pirolisado a 350 °C, 450: material pirolisado a 450 °C, 550: material pirolisado a 550 °C, 650: material pirolisado a 650 °C. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e biomassa

Em geral, a dispersão dos pontos das Figuras 44 e 45, que são referentes às combinações biomassa e variável, concentram-se próximos ao eixo da componente principal 1

(PCA1) e seu comportamento não exibiu a formação de agrupamentos que possam ser visualizados. Esperava-se encontrar maior dispersão dos pontos referentes aos *biochars* de palha de cana-de-açúcar, uma vez que esses materiais exibiram maior influência da elevação da temperatura na concentração de macronutrientes.

A distribuição dos dados com a combinação entre variáveis e temperaturas, nas biomassas, produziu as Figuras 46 e 47.

A Figura 46 revela a ausência de relação entre todas as biomassas. Nessa Figura os pontos mais distantes da origem relativos à combinação entre temperatura e variável não exibiu agrupamento que permitissem averiguar tendências em relação às diferentes biomassas. Alguns pontos referentes ao elemento Fe, nos materiais de temperatura 650, 450, 350 °C e na matéria-prima localizam-se mais evidentes na Figura 46. Entretanto, não há até o presente, explicação para essa observação. Similarmente alguns pontos referentes ao elemento B, Ca e Na; entretanto não é possível explicar o ocorrido. Os demais pontos localizam-se junto à origem e não contribuem para a dispersão dos dados.

Era esperado que os pontos relativos aos macronutrientes nas matérias-primas fossem encontrados distantes da origem uma vez que as mesmas apresentaram valores mais elevados, principalmente no caso do dejetos de galinha.

Figura 46 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* e matérias-primas para a combinação de variáveis com as temperaturas nas biomassas. As letras referem-se à biomassa sendo, PC: palha de cana-de-açúcar, PA: casca de arroz, DG: dejeito de galinha, SR: serragem. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e temperatura

Entretanto, na análise utilizando somente os dados dos *biochars*, a Figura 47 revela a relação positiva entre os *biochars* de dejeito de galinha e de casca de arroz, e exibe a relação oposta de ambos com o *biochar* de palha de cana-de-açúcar. Considerando o conjunto de dados da presente análise, a serragem não contribuiu para adispersão dos dados. Grande parte dos pontos licalizados distantes da origem são relativos aos micronutrientes dos materiais pirolisados na temperatura de 350 e 650 °C, e não podem ser explicados no presente estudo.

Figura 47 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de variáveis com as temperaturas nas biomassas. As letras referem-se à biomassa sendo, PC: palha de cana-de-açúcar, PA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SR: serragem. Os losangos referem-se a posição dos pontos resultantes da combinação entre variável e temperatura

A dispersão dos dados da combinação de nutriente e temperatura também não resultou em agrupamento de pontos.

Por fim, a terceira ACP do segundo grupo (Figuras 48 a e 49) mostrou a dispersão dos dados combinando as biomassas com as temperaturas, nas variáveis. A Figura 48 revelou que os pontos referentes ao Ca e Na relacionam-se positivamente, enquanto que há também relação positiva entre S e Mg e Mn e Cu. Os pontos referentes ao B e Fe não exibem relação com os demais, e são os mais distantes da origem nas Figuras 46 e 44. Tal comportamento não foi possível de ser explicado no presente estudo.

Os pontos referentes à combinação entre temperatura e biomassa não exibem agrupamento e sua dispersão não se concentra ao redor de nenhum elemento, localizando-se aleatoriamente distantes da origem e não identificam tendências.

Figura 48 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* e matérias-primas para a combinação de temperaturas com as biomassas nas variáveis. Os quadrados referem-se às variáveis (teor de nutrientes) sendo, Na: sódio, B: boro, Cu: cobre, Fe: ferro, Zn: zinco, P: fósforo, S: enxofre, Mg: magnésio, Ca: cálcio, K: potássio, Mn: manganês. Os losangos são referentes à combinação biomassa com temperatura, onde as letras significam o material de origem (PA:casca de arroz, DG: dejetos de galinha, PC: palha de cana-de-açúcar e SR: serragem) e os números a temperatura de pirólise (45: matéria-prima sem a pirólise, 350: 350 °C, 450: 450 °C, 550: 550 °C, 650: 650 °C)

Quando retirados os dados das matérias-primas (Figura 49) revelou-se a ausência de relação entre B, Fe e Cu; que são os pontos mais distantes da origem nas Figuras 45 e 47. A relação positiva entre e os cátions S e Mg é mantida e tornam-se positivos também com K e Mn, evidenciando tendências diferentes nos *biochar* em relação às suas matérias-primas.

Em relação aos pontos da combinação entre biomassa e temperatura, constatou-se a presença de um agrupamento, dos *biochars* de serragem, casca de arroz e dejetos de galinha pirrolisados na temperatura de 450 °C, que apresentam relação positiva com o Ca. Entretanto, a dispersão desses pontos, e dos demais, carece de informações que possam explicar o seu comportamento.

Figura 49 – Análise de componentes principais de todos os *biochars* para a combinação de temperaturas com as biomassas nas variáveis. Os quadrados referem-se às variáveis (teor de nutrientes) sendo, Na: sódio, B: boro, Cu: cobre, Fe: ferro, Zn: zinco, P: fósforo, S: enxofre, Mg: magnésio, Ca: cálcio, K: potássio, Mn: manganês. Os losangos são referentes à combinação biomassa com temperatura, onde as letras significam o material de origem (PA:casca de arroz, DG: dejetos de galinha, PC: palha de cana-de-açúcar e SR: serragem) e os números a temperatura de pirólise (350: 350 °C, 450: 450 °C, 550: 550 °C, 650: 650 °C)

De posse dos resultados relativos aos teores de macro e micronutrientes (Figuras 23 a 27 e Tabela 4) não foi possível entender e explicar as relações estabelecidas nas análises de componentes principais realizadas com os dados desses nutrientes.

4.4 Avaliações das emissões de óxido nitroso (N_2O) dióxido de carbono (CO_2) e de atributos químicos de solos com adição de *biochar* e matéria-prima

4.4.1 Emissões de Óxido Nitroso (N_2O) e Dióxido de Carbono (CO_2)

Considerando os tratamentos incluídos no presente experimento, os fluxos produzidos no período de 125 dias são exibidos nas Figuras 50a e 50b, e as emissões acumuladas encontram-se nas Figuras 50 c e 50 d.

Figuras 50 - Fluxos de C-CO₂ (a) e N-N₂O (b) e emissão acumulada de C-CO₂ (c) e N-N₂O (d) para os diferentes tratamentos durante incubação de 125 dias. Legenda: PC350-Arg: solo argiloso + *biochar* de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 350°C, PC350-Are: solo areoso + *biochar* de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 350°C, DG350-Arg: solo argiloso + *biochar* de dejetos de galinha pirolisado a 350°C, DG350-Are: solo areoso + *biochar* de dejetos de galinha pirolisado a 350°C, PC650-Arg: solo argiloso + *biochar* de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 650°C, PC650-Are: solo areoso + *biochar* de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 650°C, DG650-Arg: solo argiloso + *biochar* de dejetos de galinha pirolisado a 650°C, DG650-Are: solo areoso + *biochar* de dejetos de galinha pirolisado a 650°C, Argiloso: controle com o solo argiloso, Arenoso: controle com o solo areoso, PC-Arg: solo argiloso+ palha de cana-de-açúcar, DG-Arg: solo argiloso+ dejetos de galinha, PC-Are: solo areoso+ palha de cana-de-açúcar, DG-Are: solo areoso+ dejetos de galinha. Barras verticais representam o desvio padrão

Os valores dos fluxos emitidos pelos tratamentos foram estabilizados por volta do 45º dia, onde as emissões provenientes da maior parte dos tratamentos tornaram-se próximas (Figura 50 a e b).

Nos gráficos de emissão acumulada (Figura 50 c e d) observa-se com maior detalhamento a diferença entre os tratamentos com adição de matéria-prima e *biochars* em solo argiloso e arenoso.

A baixa relação C:N encontrada para biomassas residuais agrícolas têm efeito positivo nas emissões de CO₂ e N₂O, tendo em vista que valores baixos dessas razões elementares indicam que há nitrogênio disponível aos microorganismos, para realizarem a degradação desses elementos, emitindo consequentemente os gases mencionados (HUAN et al., 2004). A emissão de CO₂ foi maior nos tratamentos com adição das matérias-primas, uma vez que esses materiais são caracterizados pela menor concentração de carbono de fácil metabolização pelos microorganismos comparados aos respectivos *biochars*. A emissão de N₂O foi maior no tratamento com adição de dejetos de galinha. Nesse material a concentração de N é maior em relação ao restante dos materiais adicionados nos demais tratamentos e esse elemento encontra-se em estruturas de fácil metabolização. A palha de cana-de-açúcar possui menor quantidade de N em sua composição o que pode explicar sua emissão de N₂O similar aos demais tratamentos.

Observa-se que para emissão de CO₂, não houve diferença entre os resultados nos solos argiloso e arenoso, com exceção do tratamento com adição de *biochar* de dejetos de galinha, que emitiu mais CO₂ em solo arenoso (Figura 51 a). Mesmo considerando sua elevada recalcitrância, há evidências que sugerem a ocorrência de degradação do *biochar* pelos microorganismos. Além disso, a adição de *biochar* cria locais adequados para o crescimento microbiano (AMELOOT et al., 2013; LEHMANN et al., 2011). Entretanto, a decomposição do *biochar* é variável segundo suas características iniciais, sendo mais vulneráveis os materiais produzidos em temperaturas mais amenas (NGUYEN; LEHMANN, 2009). Dessa maneira, a ocorrência de maior emissão de CO₂ no tratamento com adição de *biochar* de dejetos de galinha produzido em 350 °C pode ser decorrente da degradação do material que tornou-se mais evidente em solo arenoso devido à adição de nutrientes que estão disponíveis nesse material para os microorganismos presentes no solo.

Para emissão de N₂O, o tratamento com dejetos de galinha apresentou os maiores valores de emissão, sendo mais expressivo em solo argiloso (Figura 51 b). Em solo argiloso pode ser encontrada taxa de mineralização maior devido à associação entre microorganismos com a matéria orgânica e os produtos de sua decomposição, além das propriedades do solo que favorecem a atividade microbiana (GENTILE et al., 2008). Dessa forma quando adicionou-se o dejetos de galinha, seus componentes nitrogenados foram decompostos em

maior quantidade no solo argiloso, em comparação com o solo arenoso, onde parte desses componentes foi provavelmente liberado em diversas outras formas, que não N_2O .

Figuras 51 - Emissão acumulada de CO₂ em solo argiloso e arenoso (a), emissão de N₂O em solo argiloso e arenoso (b) oriundas do experimento de incubação. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento

Pelo exposto, pôde-se constatar que a adição de *biochar* reduziu a emissão de gases, quando comparado à adição de suas biomassas, principalmente no caso do CO₂.

Alguns autores retratam resultados de redução da emissão de CO₂ justificados pela elevada relação C:N do *biochar* que diminui a taxa de mineralização do C (MUKOME et al.,

2013), ou pela ausência de efeito sobre a mineralização do carbono orgânico nativo do solo (BRUNN; EL-ZEHERY, 2012; MÉNDEZ et al., 2013) e pela dificuldade de mineralização do C presente no *biochar* devido à sua forma estável em cadeias aromáticas (SINGH; COWIE; SMERNIK, 2012). Entre outros efeitos da aplicação do *biochar*, podem ser também citados a diminuição da atividade enzimática, aumento da eficácia de uso do C decorrente da realocação dos microorganismos, e possível adsorção do CO₂ na superfície do biochar (LORENZ; LAL, 2014).

Também foi relatada na literatura a diminuição da emissão de N₂O em tratamento com aplicação de *biochar* no solo. Esses resultados foram observados em outros estudos e justificados pelo aumento da aeração do solo proporcionada pelo uso do *biochar*, que inibe a desnitrificação e promove, ao consumir formas lábeis de C, o processo completo de ciclagem do N que é liberado em sua forma gasosa (N₂) (LORENZ; LAL, 2014). A elevação do pH também pode inibir as enzimas usadas para converter o nitrato e nitrito em N₂O (ZHANG et al., 2012). Outras razões para o efeito são decorrentes da adsorção de N mineral presente no solo na estrutura do *biochar* (CASE et al., 2012) causando aumento da eficiência no uso do N no solo (ZHANG et al., 2012). Em geral os resultados de supressão na emissão de N₂O não são consistentes e conclusivos (LORENZ; LAL, 2013).

4.4.2 Teores de Carbono (C) e Nitrogênio (N), razão C:N e N mineral

O conteúdo de carbono (Figura 52) revela que os tratamentos com adição de matéria-prima exibiram os menores valores de carbono em comparação aos tratamentos com os seus *biochars*, para ambos os solos incluídos no experimento. Os tratamentos com adição de matéria-prima também estão relacionados aos maiores valores de emissão de CO₂, o que confirma sua natureza de fácil metabolização pelos microorganismos presentes no solo.

Parte do C do *biochar* se concentra de forma altamente recalcitrante em cadeias aromáticas permanecendo livre da degradação microbiana (SPOKAS et al., 2011). O elevado conteúdo de carbono na mistura solo-*biochar* (Figura 52) é decorrente principalmente da concentração desse elemento na composição do *biochar* que permanece no solo após a incubação, indicando seu potencial para o sequestro de C.

Figura 52 - Teor de C em solo argiloso e arenoso. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento

Em ambos os solos a concentração mais elevada de carbono foi apresentada pelo tratamento com adição de *biochar* de palha de cana-de-açúcar. Esses valores foram consistentes com o conteúdo de C encontrado em cada material, onde a palha de cana-de-açúcar e seus *biochars* apresentam valores mais elevados quando em comparação com o dejetos de galinha e seus respectivos *biochars*.

O incremento do teor de C também foi influenciado pela quantidade desse elemento no solo (determinado antes do início da incubação) onde o solo argiloso possui maior quantidade de C em comparação com o arenoso.

A Figura 53 mostra as variações ocorridas nos tratamentos em relação ao teor de nitrogênio total para os solos argiloso e arenoso.

A análise de caracterização dos materiais revela que, embora estatisticamente não diferentes, a quantidade encontrada de nitrogênio na palha de cana-de-açúcar é 2 unidades menor em relação ao dejetos de galinha, sendo o *biochar* da primeira produzido a 350 °C aproximadamente 1 unidade mais baixo em comparação ao *biochar* de dejetos de galinha produzido na mesma temperatura. Entretanto, na temperatura de pirólise de 650 °C os valores são diferentes por apenas 0,04 unidades.

Figura 53 - Teor de N total em solo argiloso e arenoso. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento.

Dessa forma, como era de se esperar, o conteúdo de N presente no solo (Figura 53) seguiu a tendência de valores dos materiais aplicados em cada tratamento. Portanto, o *biochar* de dejetos de galinha produzido a 350 °C assumiu os maiores valores em relação ao tratamento com o *biochar* de palha de cana-de-açúcar na mesma temperatura de pirólise e em relação a ambos os *biochars* produzidos a 650 °C.

Em relação ao solo arenoso o comportamento observado foi semelhante, com o maior valor de N referente ao tratamento com adição de *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C em comparação com os demais tratamentos com *biochar*. Nesse caso porém, o *biochar* de palha de cana-de-açúcar produzido a 350 °C assumiu valor intermediário indicando a possível permanência de N nas estruturas dos *biochars* produzidos em temperaturas mais amenas.

A presença de N nos tratamentos com adição das matérias-primas em solo argiloso pode ser remanescente do material aplicado, que no caso da palha de cana-de-açúcar é inferior ao dejetos de galinha.

Em solo arenoso observa-se menor quantidade de carbono e nitrogênio nos tratamentos com adição das matérias-primas comparativamente ao solo argiloso. Esse resultado poderia ser decorrente das concentrações iniciais desses elementos em cada tipo de solo.

Independentemente do solo, os maiores valores da razão C:N (Figura 54) seguiram as razões dos materiais adicionados em cada tratamento, ou seja os *biochars* produzidos em temperatura de 650 °C apresentaram os valores mais elevados, seguidos dos tratamentos com adição de palha de cana-de-açúcar, e o tratamento com adição do seu respectivo *biochar* produzidos a 350 °C. Por fim estão os tratamentos com adição de dejetos de galinha e o tratamento com adição de seu *biochar* a 350 °C. Os valores entre esses dois últimos tratamentos não apresentaram diferenças significativas em ambos os tipos de solos, evidenciando que, mesmo possuindo a razão C:N similar ao tratamento com a sua matéria-prima, o *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C não apresentou elevada emissão de N₂O. Possivelmente o ocorrido deve-se ao elevado teor de N preservado nesse material de forma recalcitrante (CHEN et al., 2014).

De forma geral observa-se maior razão C:N (Figura 54) para os tratamentos em solo arenoso, onde os menores valores do teor de carbono são localizados, e teores também inferiores de nitrogênio podem ser visualizados (Figuras 52 e 53, respectivamente).

Figura 54 - Razão C:N em solo argiloso e arenoso para os diferentes tratamentos. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento.

Os teores iniciais de C e N no solo arenoso são baixos (0,86 % de C e 0,06 % de N), o que pode ter produzido os teores inferiores desses elementos nos diferentes tratamentos, e consequentemente elevado valor da razão C:N. Por outro lado, o solo argiloso conserva

elevados teores de C e N, que já eram altos no início do experimento (1,93 % de C e 0,17 % de N) e são mantidos também devido à possível associação organo-mineral.

Alguns autores atribuem a diminuição da emissão de N_2O nos tratamentos com *biochar* devido à adsorção entre o material e o nitrogênio mineral presente no ambiente (LORENZ; LAL, 2014; CASE et al., 2012). Yao et al. (2012) confirmam essa hipótese exibindo resultados positivos para adsorção de amônio e nitrato para alguns dos *biochars* testados.

Entretanto não foi observada diferença significativa entre a quantidade de N mineral (Figura 55) nos diferentes tratamentos. O presente estudo não fornece evidência para suportar a hipótese de adsorção do nitrato e/ou amônio na superfície do *biochar*. Era esperado encontrar menores teores de N mineral nos tratamentos onde houve elevada emissão de N_2O , corroborando a utilização do N mineral para o processo de sua transformação em forma de gás. Resultado semelhante foi encontrado por Clough et al. (2010), onde a adição de *biochar* não reduziu as quantidades de N inorgânico.

Figura 55 - N mineral em solo argiloso e de arenoso para os diferentes tratamentos. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento

O solo tratado com a matéria-prima de dejetos de galinha exibiu a maior quantidade de emissão de N_2O . Uma das hipóteses nesse caso é de que a quantidade de N mineral nesse

tratamento foi reduzida durante a realização do experimento tornando-se semelhante ao restante dos tratamentos com *biochar* e o controle (Figura 55).

4.4.3 pH e Condutividade Elétrica (C.E.)

Com a finalidade de averiguar a ocorrência de mudanças nas características básicas de química do solo, foi realizada a determinação do índice pH e a C.E. Os resultados, verificados após 125 dias de incubação, apontam alterações nos dados quando comparados aos controles, indicando que a aplicação de *biochar* causa mudanças diferenciadas segundo o material aplicado (Figura 56 e 57).

Figuras 56 - pH em solo argiloso e arenoso em solo argiloso e arenoso. Legenda: : tratamento controle (solo), : solo + palha de cana-de-açúcar, : solo + dejetos de galinha, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, : solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, : solo + *biochar* de palha de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento.

O índice pH em ambos os solos (Figura 56) revelou valores menores nos tratamentos controle, indicando o potencial de elevação do pH com adição de *biochar*.

Em ambos os solos observou-se elevação do pH conforme o índice de cada material adicionado (Figura 13) em cada tratamento. Dessa forma os tratamentos com adição de dejetos de galinha e seus *biochars* exibiram maiores valores em comparação aos tratamentos com palha de cana-de-açúcar e seus *biochars*.

A elevação no pH é reconhecidamente um dos mais importantes efeitos da adição de *biochar* no solo, principalmente pela contribuição no aumento de produtividade observada em alguns estudos (VERHEIJEN et al., 2010; LORENZ; LAL, 2014).

Em relação à C.E. dos tratamentos, os valores exibiram o mesmo comportamento em ambos os solos, sendo que o argiloso resultou em os maiores valores, exceto no caso dos tratamentos com adição dos *biochars* de dejetos de galinha que não mostraram diferença (Figura 57).

Figuras 57 - pH em solo argiloso e arenoso (a) e condutividade elétrica em solo argiloso e arenoso (b). Legenda: tratamento controle (solo), solo + palha de cana-de-açúcar, solo + dejetos de galinha, solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 350 °C, solo + *biochar* de palha de cana-de-açúcar a 650 °C, solo + *biochar* de dejetos de galinha a 350 °C, solo + *biochar* de dejetos de galinha a 650 °C. Barras com letras distintas diferem entre si ($p < 0,05$), as letras minúsculas referem-se a comparação das médias entre os tratamentos no mesmo tipo de solo; as letras maiúsculas referem-se a comparação entre os solos, no mesmo tratamento.

A variação dos valores de C.E. acompanha os resultados da caracterização dos materiais (Figura 14), onde a matéria-prima e os *biochars* de dejetos de galinha possuem C.E. mais elevada em comparação com a palha de cana-de-açúcar e seus *biochars*. Observou-se, portanto, maior C.E. nos tratamentos com adição de dejetos de galinha em ambos os solos.

A C.E. dos *biochars* foi maior em comparação ao tratamento controle, o que amplia a possibilidade de fornecimento de nutrientes, mas ao mesmo tempo requer cuidado no conhecimento dos elementos em questão para evitar possível contaminação do ambiente.

5 CONCLUSÕES

As propriedades dos biochars sofreram variações devido às características do material original bem como da temperatura de pirólise, entretanto tais variações ocorreram de forma distinta à cada material, e não mostraram tendências que pudessem ser apontadas pela Análise de Componentes Principais (ACP);

Os resultados da ACP demonstraram com coerência as relações entre as propriedades dos biochars, principalmente em relação às características químicas de pH, conteúdo de oxigênio, CTC, material volátil, teor de cinzas e C fixo;

Todos os biochars caracterizados exibiram propriedades de interesse agrícola, com aplicação voltada para fertilidade do solo (i.e.; conteúdo de nutrientes e elevado pH) bem como visando o armazenamento do C em sistemas terrestres (i.e.; C fixo, teor de C, grau de aromatização). Em todos os biochars foram detectadas tais características com maior ou menor magnitude.

Os biochars de dejetos de galinha e casca de arroz mostraram maior semelhança, convergindo principalmente em relação à maior reatividade dos materiais. Contrariamente, os biochars de serragem e palha de cana-de-açúcar mostraram-se similares devido à maior estabilidade exibida. Entretanto ao averiguar os materiais sob ponto de vista da fertilidade, os biochars de dejetos de galinha e palha de cana-de-açúcar assemelham-se por apresentarem conteúdo mais elevado de macro e micronutrientes, bem como índice pH e C.E; opostamente aos biochars de casca de arroz e serragem que resultaram em quantidade menores das propriedades mencionadas.

Por fim o experimento de incubação permitiu inferir sobre a maior estabilidade dos biochars, independentemente do tipo de matéria-prima e temperatura de pirólise, uma vez que os tratamentos com adição de biochar mostraram elevação no conteúdo de carbono do solo, sem reflexo na emissão de CO₂ e N₂O. Nesses tratamentos também houve elevação do índice pH e C.E. em comparação com o controle, confirmando seu potencial para aplicação visando melhoria da fertilidade do solo.

REFERÊNCIAS

AMELOOT, N.; GRABER, E.R.; VERHEIJEN, F.G.A.; DE NEVE, S. Interactions between *biochar* stability and soil organisms: review and research needs. **European Journal of Soil Science**, Hoboken, v. 64, n. 4, p. 379–390, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84**: chemical analysis of wood charcoal. West Conshohocken: ASTM International, 2007. 2 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 03 jun. 2013.

_____. **ASTM D 3172-13**: chemical analysis of wood charcoal. West Conshohocken: ASTM International, 2013. 2 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 03 jun. 2013.

_____. **ASTM D2854**: apparent density of activated carbon. West Conshohocken: ASTM International, 2009. 3 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 05 dez. 2013.

_____. **ASTM D 2864-10**: particle size distribution of granular activated carbon. West Conshohocken: ASTM International, 2010. 6 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 05 dez. 2013.

AMONETTE, J.E.; JOSEPH, S. Characteristics of *biochar*: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 34-51.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on *biochar* obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 128, p. 593-587, 2013.

ANGIN, D.; ŞENSÖZ, S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of *biochar* of rapeseed (*Brassica napus* L.). **International Journal of Phytoremediation**, Philadelphia, v. 16, n. 7/8, p. 684–693, 2014

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

AUGUSTO, K.V.Z. **Caracterização quantitativa e qualitativa dos resíduos em sistema de produção de ovos**: compostagem e biodigestão anaeróbica. 2007. 100 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita”, Jaboticabal, 2007.

BAHNG, M.K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, D.J.; NIMLOS, M.R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 651, n. 2, p. 117-138, 2009.

BERGLUND, Ö; BERGLUND, K. Influence of water table level and soil properties on emissions of greenhouse gases from cultivated peat soil. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 43, n. 5, p. 923–931, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa SDA nº 17**. Diário Oficial da União- Seção 1, n.º 99, 24 de maio de 2007. Métodos Analíticos Oficiais para Análise de Substratos para Plantas e Condicionadores de Solo. Brasília, 2007.

_____. Lei n. 12305 de 2 de Agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 13 dez. 2014.

BREWER, C.E.; UNGER, R.; SCHMIDT-ROHR, K.; BROWN, R.C. Criteria to select *biochars* for field studies based on *biochar* chemical properties. **BioEnergy Research**, New York, v. 4, n. 4, p. 312–323, 2011.

BREWER, C.E.; CHUANG, V.J.; MASIELLO, C.A.; GONNERMANN, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; DRIVER, L.E.; PANZACCHI, P.; ZYGOURAKIS, K.; DAVIES, C.A. New approaches to measuring *biochar* density and porosity. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 66, p. 176-185, 2014.

BROWN, R. *Biochar* production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127-146.

BROWNSORT, P.A. **Biomass pyrolysis processes: performances parameters and their influence on *biochar* system benefits**. 2009. 83 p. Dissertation (M.S.) - University of Edinburgh, Edinburgh, 2009. Disponível em: <<https://www.era.lib.ed.ac.uk/bitstream/1842/3116/1/Brownsort%20PA%20MSc%202009.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

BRUNN, S.; EL-ZEHERY, T. *Biochar* effect on the mineralization of soil organic matter. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 5, p. 665–671, 2012.

CANTRELL, K.B.; HUNT, P.G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J.M.; RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of *biochar*. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 107, p. 419–428, 2012.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.

CASE, S.D.C.; MCNAMARA, N.P.; REAY, D.S.; WHITAKER, J. The effect of *biochar* addition on N₂O and CO₂ emissions from a sandy loam soil: the role of soil aeration. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 51, p. 125–134, 2012.

CHAN, K.Y.; XU, Z.H. *Biochar*: nutrient properties and their enhancement. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 67–84.

CHAN, K.Y.; VAN ZWIETEN, L.; MESZAROS, I.; DOWNIE, A.; JOSEPH, S. Agronomic values of greenwaste *biochar* as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 45, p. 629–634, 2007.

_____. Using poultry litter *biochars* as soil amendments. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 46, p. 437–444, 2008.

CHEN, C.; CHENG, C.; HUANG, Y.; CHEN, C.; LAI, C.; MENYAILO, O.V; FAN, L.; YANG, Y. Converting leguminous green manure into *biochar*: changes in chemical composition and C and N mineralization. **Geoderma**, Amsterdam, v. 232/234, p. 581–588, 2014.

CHIA, C.H.; GONG, B.; JOSEPH, S.D.; MARJO, C.E.; MUNROE, P.; RICH, A.M. Imaging of mineral-enriched *biochar* by FTIR, Raman and SEM–EDX. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 62, p. 248–257, 2012.

CIMO, G.; KUCERIK, J.; BERNS, A.E.; SCHAUMANN, G.E.; ALONZO, G.; CONTE, P. Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of *biochar* from poultry manure. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 62, p. 1912–1918, 2014.

CLOUGH, T.J.; BERTRAM, J.E.; RAY, J.L.; CONDRON, L.M.; O’CALLAGHAN, M.; SHERLOCK, R.R.; WELLS, N.S. Unweathered wood *biochar* impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, n. 3, p. 852, 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira grãos: safra 2013/2014**. Décimo segundo levantamento, set. 2014. Brasília, 2014. Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_14_35_09_boletim_graos_setembro_2014.pdf>. Acesso em: 13 de dez. 2014.

_____. **Acompanhamento da safra brasileira grãos: safra 2014/2015**. Primeiro levantamento, out. 2014. Brasília, 2014. Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_10_23_10_20_02_boletim_graos_outubro_2014.pdf>. Acesso em: 13 de dez. 2014.

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

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of *biochar*. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 13-29.

DUTTA, B.; RAGHAVAN, G.S.V.; NAGADI, M. Surface characterization and classification of slow and fast pyrolyzed *biochar* using novel methods of pycnometry and hyperspectral imaging. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Philadelphia, v. 32, p. 105-120, 2012.

EBELING, A.G. **Características estruturais da matéria orgânica em organossolos háplicos**. 2010. 142 p. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

ELYOUNSSI, K.; COLLARD, F.-X.; MATEKE, J.N.; BLIN, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: a thermogravimetric study. **Fuel**, Oxford, v. 96, p. 161–167, 2012.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of *biochars* to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, p. 644–653, 2012.

ERTAŞ, M.; ALMA, M.H. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 88, n. 1, p. 22–29, 2010.

FLINT, A.L.; FLINT, L.E. Particle density. In: DANE, J.H.; TOPP, G.C. (Ed). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 2002. pt. 4: physical methods, p. 229–240.

GENTILE, R.; VANLAUWE, B.; CHIVENG, P.; SIX, J. Interactive effects from combining fertilizer and organic residue inputs on nitrogen transformations. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 40, n. 9, p. 2375–2384, 2008.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A.H. *Biochar* production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 44, p. 18–24, 2013.

GRABER, E.R. **Biochar for 21st century challenges**: Carbon sink. Energy source and soil conditioner. 2009. Disponível em: <<http://gwri.technion.ac.il/pdf/DG/2009/17.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2014.

HANEY, R.L.; HANEY, E.B. Simple and rapid method for rewetting dry soil for incubation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 41, p. 1493–1501, 2010.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge *biochar*. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011.

HUAN, Y.; ZOU, J.; ZHENG, X.; WANG, Y.; XU, X. Nitrous oxide emissions as influenced by amendment of plant residues with different C:N ratios. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 36, n. 6, p. 973–981, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas relatório de pesquisa**. Brasília, 2012. 134 p. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf>. Acesso em: 10 dez 2014.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil.** Disponível em:

<http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf>.

Acesso em: 02 jul. 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2014:** mitigation of climate change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the IPCC. Cambridge: Cambridge University Press, 2014a 179 p.

_____. **Climate change 2014:** mitigation of climate change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the IPCC. Cambridge: Cambridge University Press, 2014b. 99 p.

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

JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C.H.; HOOK, J. An investigation into the reactions of *biochar* in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 48, p. 501-515, 2010.

KHIEL, E. J. Análise de fertilizantes orgânicos. In: _____. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985.

KIM, K.H.; KIM, J.-Y.; CHO, T.-S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of *biochar* obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, Oxford, v. 118, p. 158–162, 2012.

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

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**, Dordrecht, v. 1, p. 177-189, 2010.

LEAL, M.R.L.V.; GALDOS, M.V.; SCARPARE, F.V.; SEABRA, J.E.A.; WALTER, A.; OLIVEIRA, C.O.F. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 53, p. 11–19, 2013.

LEE, J.W.; KIDDER, M.; EVANS, B.R.; PAIK, S.; BUCHANAN, A.C.; GARTEN, C.T.; BROWN, R.C. Characterization of *biochars* produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 44, n. 20, p. 7970–7974, 2010

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.-K.; HYUN, S. Comparison of *biochar* properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 148, p. 196–201, 2013.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, London, v. 447, p. 143-144, 2007.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar* for environmental management: an introduction. In: _____. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan 2009. p. 1–9.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.; THIES, J.; MASIELLO, C.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. *Biochar* effects on soil biota: a review. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.

LEHMANN, J.; SIKVA Jr., J.P.; STEINER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and Ferrasol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 279, p. 343-357, 2003.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, Dordrecht, v. 11, n. 2, p. 395–419, 2006.

LEIBOVICI, D.; SABATIER, R. A singular value decomposition of k-way array for a principal component analysis of multiway data, PTA-k. **Linear Algebra and its Applications**, New York, v. 269, p. 307-329, 1998.

LORENZ, K.; LAL, R. *Biochar* application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 177, n. 5, p. 651–670, 2014.

LU, W.; DING, W.; ZHANG, J.; LI, Y.; LUO, J.; BOLAN, N.; XIE, Z. *Biochar* suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil : a negative priming effect. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 76, p. 12–21, 2014.

LYRA, W.S.; SILVA, E.C.; ARAÚJO, M.C.U.; FRAGOSO, W.D.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 1594-1597, 2010.

MADARI, B.E.; MAIA, C.M.B.F.; NOVOTNY, E.H. Context and importance of *biochar* research. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 5, p. i-ii, 2012.

MAIA, C.M.B.F.; MADARI, B.E.; NOVOTNY, E. Advances in *biochar* research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, Ikenobe, v. 5, n. 1, p. 53-58, 2011.

MANYÀ, J.J. Pyrolysis for *biochar* purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, p. 7939-7954, 2012.

MANYÀ, J.J.; LAGUARTA, S.; ORTIGOSA, M.A. Study on the *biochar* yield and heat required during pyrolysis of two-phase olive mill waste. **Energy & Fuels**, Washington, v. 27, p. 5931–5939, 2013.

MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of *biochar*. **Fuel**, Oxford, v. 103, p. 151–155, 2013.

MATOS, A.T. de. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos**. Viçosa: Ed. UFV, 2014. 241 p.

MELO, L.C.A.; COSCIONE, A.R.; ABREU, C.A.; PUGA, A.P.; CAMARGO, O.A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw – derived *biochar*. **BioResources**, Raleigh, v. 8, n. 4, p. 4992–5004, 2013.

MÉNDEZ, A.; TARQUIS, A.M.; SAA-REQUEJO, A.; GUERRERO, F.; GASCÓ, G. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge *biochar* priming effect in a loamy soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, n. 4, p. 668–676, 2013.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G.; BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; NUNOURA, T.; ANTAL, M.J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 1. Implications of thermogravimetry–mass spectrometry measurements. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, n. 18, p. 5943–5953, 2007.

MIMMO, T.; PANZACCHI, P.; BARATIERI, M.; DAVIES, C.A.; TONON, G. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) *biochar* physical, chemical and functional properties. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 62, p. 149–15, 2014.

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**, Amsterdam, v. 99, p. 71–78, 2013.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced *biochars* and *biochar*–soil mixtures. **Geoderma**, Amsterdam, v. 193/194, p. 122–130, 2013.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced *biochars*. **Geoderma**, Amsterdam, v. 163, n. 3/4, p. 247–255, 2011.

MUKOME, F.N.D.; ZHANG, X.; SILVA, L.C.R.; SIX, J.; PARIKH, S.J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in *biochar* feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 61, p. 2196–2204, 2013.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A.K. Characterization of North American lignocellulosic biomass and *biochars* in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **BioEnergy Research**, New York, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2012.

NGUYEN, B.T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 846–853, 2009.

NOVOTNY, E.H. **Properties of pyrolysis residues produced and their utility as *biochars***. Disponível em:

<http://www.dibanet.org/library/networking_day_2012/posters/15_embropa_properties_of_pyrolysis_residues_and_their_utility_as_biocchars.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2013.

OH, T.-K.; CHOI, B.; SHINOI, Y.; CHIKUSHI, J. Characterization of *biochar* derived from three types of biomass. **Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University**, Fukuoka-Shi, v. 57, n. 1, p. 61–66, 2012.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **World economic and social survey 2013: sustainable development challenges** em Geneva. Disponível em: <<http://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/2843WESS2013.pdf>>. Acesso em: 10 dez 2014

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of *biochar* and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, p. 1319–1324, 2010.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 7, p. 761-768, 2012.

PICCOLO, M.C.; NEILL, C.; CERRI, C.C. Net nitrogen mineralization and net nitrification along a tropical forest-to-pasture chronosequence. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 162, p. 61-70, 1994.

POUEY, M.T.F. **Aplicação de conceitos da ecologia para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. 2006. 320 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, JA. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A.R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of *biochars* with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 48, p. 271-284, 2011.

ROBERTSON, J.B.; VAN SOEST, P.J. The detergent system of analysis and its application to human foods. In: JAMES, W.P.T.; THEANDER, O. (Ed.). **The analysis of dietary fiber in food**. New York: Marcel Dekker, 1981. p. 123-158.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. **Flow injection analysis**. New York: Wiley Interscience, 1981. 395 p.

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**, Victoria, v. 48, n. 7, p. 516-525, 2010.

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 & Technology**, Washington, v. 46, n. 21, p. 11770–11778, 2012.

SMIDER, B.; SINGH, B. Agronomic performance of a high ash *biochar* in two contrasting soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 99–107, 2014.

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

SPOKAS, K.A. Impact of *biochar* field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. **Global Change Biology Bioenergy**, Hoboken, v. 5, p. 165–176, 2012.

SPOKAS, K.A.; CANTRELL, K.B.; NOVAK, J.M.; ARCHER, D.W.; IPPOLITO, J.A.; COLLINS, H.P.; BOATENG, A.A.; LIMA, I.M.; LAMB, M.C.; MCALOON, A.J.; LENTZ, R.D.; NICHOLS, K.A. *Biochar*: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, p. 973–989, 2011.

TAN, C.; YAXIN, Z.; HONGTAO, W.; WENJING, L.; ZEYU, Z.; YUANCHENG, Z.; LULU, R. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of *biochar* derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 164, p. 47–54, 2014.

TAN, K.H. **Humic matter in soil and the environment**: principles and controversies. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. 495 p.

TEIXEIRA, M.G. **Aplicação de conceitos da ecologia para a produção de materiais ecológicos**: o exemplo do resíduo de madeira. 2005. 132 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento de Tecnologias Ambientais do Processo Produtivo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

TSAI, W.; LIU, S.; CHEN, H.; CHANG, Y.; TSAI, Y. Textural and chemical properties of swine-manure-derived *biochar* pertinent to its potential use as a soil amendment. **Chemosphere**, Oxford, v. 89, n. 2, p. 198–203, 2012.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. Disponível em: <<http://unfccc.int/focus/overview/items/7879.php>>. Acesso em: 06 dez. 2014

VERHEIJEN, F.G.A.; JEFFERY, S.; BASTOS, A.C.; VELDE, M. van der; DIAFAS, I. **Biochar application to soils**: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Luxembourg: European Communities, 2009. 149 p.

WANG, Y.; HU, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Comparisons of *biochar* properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. **Energy & Fuels**, Washington, v. 27, p. 5890–5899, 2013.

WIECHETECK, M. **Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos**. Sumário Executivo - Revisão 00. Projeto PNUD BRA 00/20 - Apoio às Políticas Públicas na Área de Gestão e Controle Ambiental. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011033501.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2014.

WOODS, W. Os solos e as ciências humanas: interpretação do passado. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 62-71.

WOOLF, D.; AMONETTE, J.E.; PERROTT, F.A.S.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable *biochar* to mitigate global climate change. **Nature Communications**, London, v. 1, n. 56, p. 1-9, 2010.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived *biochar* for soil amendment. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, UK, v. 47, p. 268–276 2012.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Oxford, v. 86, n. 12/13, p. 1781-1788, 2007.

YAO, Y.; GAO, B.; ZHANG, M.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R. Effect of *biochar* amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 89, n. 11, p. 1467-1471, 2012.

YAO, Y.; GAO, B.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; YANG, L. *Biochar* derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, p. 6273–6278, 2011.

YUAN, J.; XU, R.; WANG, N.; LI, J. Amendment of acid soils with crop residues and *biochars*. **Pedosphere**, Beijing, v. 21, n. 3, p. 302-308, 2011.

ZHANG, A.; LIU, Y.; PAN, G.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHANG, X. Effect of *biochar* amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 351, n. 1/2, p. 263–275, 2012.

ZHAO, L.; ZHENG, W.; CAO, X. Distribution and evolution of organic matter phases during *biochar* formation and their importance in carbon loss and pore structure. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 250, p. 240–247, 2014.

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**, Amsterdam, v. 256/257, p. 1-9, 2013.

ZHENG, H.; WANG, Z.; DENG, X.; ZHAO, J.; LUO, Y.; NOVAK, J.; XING, B. Characteristics and nutrient values of *biochars* produced from giant reed at different temperatures. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 130, p. 463–471, 2013.