

DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS CONTENDO CARVÃO HIDROTÉRMICO LAVADO E NÃO LAVADO E COMPARAÇÃO COM SOLOS ANTROPOGÊNICOS**Ariane Maziero Santana^a, Márcia Cristina Bisinoti^a, Camila Almeida Melo^a, Odair Pastor Ferreira^b e Altair Benedito Moreira^{a,*}**^aDepartamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” 15054-000, São José do Rio Preto – SP, Brasil^bDepartamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-900 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 14/09/2018; aceito em 08/01/2019; publicado na web em 20/02/2019

NUTRIENT AND ORGANIC CARBON RELEASE IN SOILS CONTAINING WASHED AND NOT WASHED HYDROCHAR COMPARED TO ANTHROPOGENIC SOILS. Hydrochar washed (1.0, 2.5, 5.0 and 10.0 %) and not washed (10.0%) produced by hydrothermal carbonization using vinasse and sugarcane bagasse was applied in sand, ultisol and oxisol columns, and the release of NO_3^- , Orthophosphate, SO_4^{2-} , Total Organic Carbon (TOC), H^+ were evaluated for 30 days. These results were compared with the release of these parameters from experiments conducted with anthropogenic soils. The results demonstrated that higher amounts of nutrients were released for the experiments conducted with hydrochar not washed. With higher rates of hydrochar washed, higher the amount of nutrients released. TOC and SO_4^{2-} were released throughout the experiment, which is beneficial from the agricultural point of view. Low values of orthophosphate and nitrate release in the leachates were observed for ultisol and oxisol due to the clay and iron and manganese oxides contents. Principal components analysis confirmed the observations and demonstrated that SO_4^{2-} and TOC preferentially influence the oxisol, being that nitrate and pH influenced the columns containing Terra Mulata and sand. The results allow to conclude that it is possible to adjust the application rate of hydrochar in soils with lower fertility in order to increase it as observed for anthropogenic soils.

Keywords: hydrochar; soil columns; Terra Preta de Índio and Terra Mulata; sugarcane by-products; hydrothermal carbonization.

INTRODUÇÃO

A agroindústria brasileira é uma das grandes geradoras de biomassa. A indústria sucroenergética do Brasil ocupa mundialmente o 1º lugar na produção de açúcar e 2º lugar em produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e, concomitantemente, gera quantidades elevadas de subprodutos tais como, bagaço de cana-de-açúcar (~ 177,2 milhões de toneladas) e de vinhaça (~ 420 bilhões de litros). Estes valores foram estimados apenas para a safra 2017/2018.^{1,2} Várias alternativas vêm sendo propostas para um destino mais sustentável do bagaço de cana-de-açúcar,³ com destaque para o uso como combustível, na cogeração de energia elétrica e na produção de etanol de segunda geração.⁴⁻⁶ Mais recentemente, o bagaço e palha de cana-de-açúcar também têm sido uma alternativa para a produção de polpa celulósica.⁷ Em relação à vinhaça, o seu principal uso é a aplicação nos solos por meio da fertirrigação como fonte de nutrientes e matéria orgânica, o que tem contribuído para a redução do uso de fertilizantes.⁸⁻¹⁰ Entretanto, devido ao grande volume de vinhaça gerado pelas indústrias, essa prática pode ser inviabilizada devido ao elevado custo de transporte, além de apresentar potencial de salinização do solo e desenvolvimento da mosca da espécie *Stomoxys calcitrans*, também conhecida como “mosca-dos-estábulo”, a qual tem provocado perdas no setor agropecuário.^{10,11} Diante dessas limitações, alguns trabalhos na literatura sugerem a pirólise e a carbonização hidrotérmica (CHT) dessas biomassas como uma alternativa promissora para minimizar os problemas relatados transformando-as em um material com elevado teor de carbono, podendo agregar valor econômico aos produtos gerados.¹²⁻¹⁷

No processo de pirólise,¹⁸ a biomassa necessariamente deve estar seca e a reação ocorre sob temperatura que variam entre 350 a

800 °C na ausência parcial ou total de oxigênio, em que o consumo de energia é normalmente elevado, sendo o produto sólido gerado denominado de carvão pirogênico ou biochar. No processo de CHT, a biomassa úmida e/ou seca é aquecida em meio aquoso, em reator fechado, com temperaturas entre 180 e 300 °C, na qual a biomassa é submetida às pressões que são autogeradas (2-6 MPa) decorrentes do vapor da saturação de água (água subcrítica)¹⁸⁻²⁰ produzido durante o aquecimento. Ainda nessa etapa do processo, a transformação da biomassa ocorre por diversas reações químicas, formando um produto sólido rico em carbono e nutrientes a depender do tipo de biomassa utilizada. Ao material carbonáceo formado a partir da CHT, dá-se o nome de carvão hidrotérmico (do inglês: *hydrochar*) e o sobrenadante é denominado de água de processo, o qual também é rico em matéria orgânica e nutrientes.²¹⁻²³

A CHT de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça tem se apresentado como uma alternativa viável à produção de carvão hidrotérmico (CH), apresentando elevada capacidade de retenção de água e, devido a suas características físico-químicas, apresenta potencial para uso agrícola.^{16,17} Melo *et al.*¹⁶ mostraram como o tempo de reação, porcentagem de aditivo e temperatura afetam o CH gerado no processo de carbonização de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar empregando ácido fosfórico como aditivo, sendo que o aumento da temperatura e quantidade de aditivo resulta na maior incorporação de P no CH. Os autores também sugeriram a formação da fase estruvita K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a qual é conhecida por ser um fertilizante de baixa taxa de liberação, o que reforçou a hipótese de que o material tenha características promissoras como condicionador do solo. Silva *et al.*¹⁷ mostraram que o uso de ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3), bases (NaOH, KOH) e sais (FeCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) no processo de carbonização de bagaço de cana-de-açúcar com vinhaça possibilita incorporar outros nutrientes no CH, tais como Fe, B, N e S e, além daqueles já estavam presentes na biomassa de partida.

*e-mail: altair.moreira@unesp.br

Muitos estudos têm sido conduzidos visando avaliar a adição de carvões ao solo como alternativa para melhorar a fertilidade, a retenção de água,²⁴⁻²⁶ para aumentar o estoque de carbono e disponibilizar mais nutrientes para os solos.²⁷⁻²⁹ A inspiração de aplicar carvões ao solo surgiu com o advento dos solos denominados “Terra Preta de Índio” (TPI) e Terras Mulatas (TM) encontrados na Amazônia, os quais são solos antropogênicos conhecidos pela elevada fertilidade associada à presença de P, Ca, Mg, Zn, Mn e ao alto teor de C estável (de origem pirogênica).³⁰ Essa característica contribui com a estabilização da matéria orgânica no solo (MOS), proporciona aumento da atividade microbiana e o sequestro de carbono.³¹⁻³³ Além disso, contribui para o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos.^{29,34} As Terras Mulatas e Terras Pretas apresentam características físico-químicas semelhantes, contudo, diferenciam-se basicamente na quantidade de artefatos presentes. Nas Terras Mulatas os artefatos são quase inexistentes. Apesar de todas estas vantagens de adicionar biochar ao solo, a obtenção deste material requer consumo de energia tanto para a secagem da biomassa quanto para a pirólise, sendo também uma preocupação a possibilidade de formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são compostos orgânicos persistentes.^{35,36} A formação de HPA no biochar é dependente da biomassa, da temperatura de processamento, da natureza química da atmosfera usada em sua produção (se oxidante, inerte ou redutora).^{35,37,38}

Estudos de liberação de nutrientes em colunas são fundamentais para avaliar as características do material quanto sua possível influência na fertilidade, se adicionados aos solos. Pesquisas dessa natureza com o biochar têm sido conduzidos,^{12,13,26,28} porém o emprego de CH em solos são ainda escassos na literatura.³⁹ Estudo conduzido por Kanthle *et al.*⁴⁰ avaliou o efeito da liberação de nitrato em um solo da Índia (Inceptisol) com diferentes concentrações de carbono orgânico (1,18; 0,97 e 0,79%) para o controle e com três taxas de aplicação de biochar de talo de milho (10, 20 e 40 t biochar/ha de solo). Os autores observaram redução na liberação de nitrato em função do aumento de CO no solo e também para a maior taxa de aplicação de biochar. Outro estudo conduzido com a adição de 1% de três tipos de biochar de madeira (*Quercus lobata*, *Pinus taeda* e *Tripsacum floridanum*) foi aplicado em estudos de coluna contendo areia e dois tipos de solos da Flórida, Estados Unidos (Neossolo e Ultissolo argiloso) sendo observado o efeito de sorção de carbono orgânico, N e P em função do tipo de carvão e do tipo de solo.²⁹ Pratiwi *et al.*⁴¹ investigaram a liberação de nutrientes frente a aplicação de biochar de casca de arroz em taxa de 4% em *Loamy* solo (Japão) e observaram uma redução na liberação de nitrato (23%), amônio (11%) e fosfatos (72%) quando comparado com a coluna controle. Estes resultados sugerem que a aplicação de biochar pode melhorar as propriedades do solo. O único trabalho com CH de subprodutos da indústria sucroenergética disponível³⁹ avaliou a liberação de nutrientes e carbono orgânico com a aplicação de carvão hidrotérmico lavado produzido com ácido fosfórico como aditivo, na proporção de 1% e 4% (m/m) em argissolo e latossolo. Os resultados foram bastante promissores e indicaram que o argissolo e latossolo imobilizam N e P liberados do carvão hidrotérmico, sendo que o carbono orgânico foi liberado lentamente. Estes resultados sugerem que o CH produzido apresenta um grande potencial para aumentar a fertilidade do solo.

Os objetivos do presente trabalho foram (a) avaliar a liberação de nitrato, ortofosfato (P), sulfato e carbono orgânico total (TOC) com a aplicação de carvão hidrotérmico lavado (CHL) nas taxas (0; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) e de carvão hidrotérmico não lavado (CHSL) (10%) em dois tipos de solos brasileiros e (b) comparar o quanto às características dos solos podem ser melhoradas com a aplicação do carvão hidrotérmico em comparação com os solos antropogênicos

(Terra Mulata e Terra Preta de Índio) que são reconhecidos pela elevada fertilidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de solo e biomassas

As amostras de solos foram coletadas nas camadas superficiais de 0-20 cm, secas ao ar a temperatura ambiente, homogeneizadas e peneiradas (<2 mm).⁴² Para os experimentos de liberação em coluna, foram utilizados 4 tipos de solos (1) argissolo (20°48'19.0"S e 49°19'40,2"W), (2) latossolo (20°48'19.79"S e 49°19'43.51"W)^{30,39} solos antropogênicos da Amazônia: (3) Terra Mulata (TM) (3°04'05.17"S e 58°34'11.68"O)³⁰ e (4) Terra Preta de Índio (TPI) (04°04'51.9"S e 058°24'50.7"O) e (5) um controle de areia quartzosa. Os solos antropogênicos foram coletados e tiveram liberação do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Ambientais Renováveis (Autorização de Coleta SISBIO n° 50042-2) e cadastro no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SISGen) número A0018C2.

O bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça foram fornecidos por uma usina sucroenergética da região noroeste do estado de São Paulo. A vinhaça foi armazenada em garrafas de polietileno tereftalato de 2 L sob refrigeração a 10 °C e homogeneização por agitação antes do uso. O bagaço de cana-de-açúcar foi previamente seco em temperatura ambiente, triturado, homogeneizado e peneirado (< 0,5 mm).

Carvão Hidrotérmico

O carvão hidrotérmico foi produzido empregando carbonização hidrotérmica de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar utilizando ácido fosfórico como aditivo (4%). Maiores detalhes sobre o procedimento de carbonização podem ser consultados em Melo *et al.*¹⁶ e Fregolente *et al.*⁴³ Foram utilizados dois tipos de carvão hidrotérmico (CH): i) um que foi lavado (CHL) com água destilada até pH constante (pH aproximadamente 3,6); ii) e o outro que não foi submetido a etapa de lavagem (CHSL), ou seja, após o isolamento por filtração foi seco a 80 °C e aplicado nas colunas. Parâmetros físico-químicos do CH produzido são apresentados na Tabela 1.

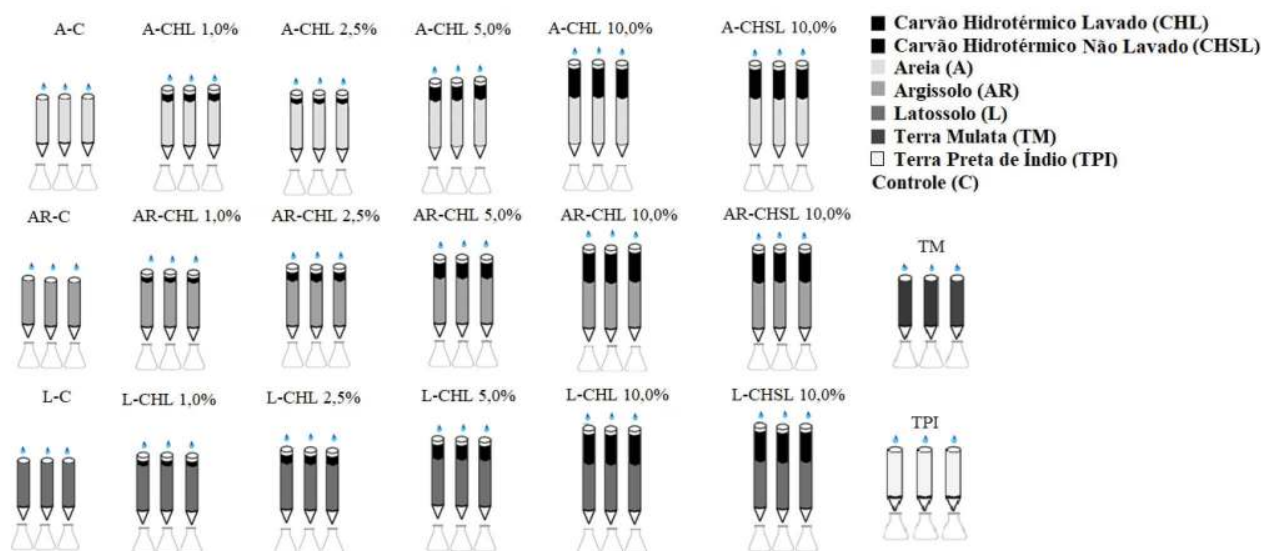
Experimento de liberação de nutrientes e carbono em colunas de solo

Os experimentos de liberação de nutrientes e carbono em colunas de solo foram conduzidos em triplicata em colunas cilíndricas de acrílico (40 cm de altura x 3,4 cm de diâmetro interno). Na extremidade inferior da coluna foi colocado papel de filtro comum e fechado com tampa de PVC (perfurada). As colunas foram preenchidas e compactadas com os solos (densidade de 1,47; 1,40; 1,35; 1,31 e 1,63 g cm⁻³ para areia, argissolo, latossolo, terra mulata (TM) e terra preta de índio (TPI), respectivamente) até 20 cm de altura. As colunas foram afixadas em um suporte de madeira, sendo acoplado um funil com mangueira de policloreto de vinila (PVC) para recolher as amostras de lixiviado. No topo de cada coluna foram adicionadas 0,0; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% (m/m) de CHL e 10% (m/m) de CHSL que corresponde a uma taxa de aplicação de 0, 20, 50, 100 e 200 t/ha em colunas de areia, argissolo e latossolo (Figura 1). Para os solos TM e TPI não foram adicionados CH, pois a hipótese é que o CH quando aplicado em solos poderia melhorar a liberação de nutrientes e carbono assemelhando-o aos observados em solos antropogênicos. Em cada coluna foi percolada água destilada em quantidade que representa a pluviosidade mensal acumulada. Foram percolados diariamente em cada coluna 115 mL de água destilada totalizando 3,5 L ao final de

Tabela 1. Características físico-químicas dos solos usados: areia (controle), argissolo, latossolo, Terra Mulata (TM), Terra Preta de Índio (TPI), bagaço de cana-de-açúcar(BC), carvão hidrotérmico lavado (CHL) carvão hidrotérmico não lavado (CHSL)

Parâmetros	Areia	Argissolo	Latossolo	TM	TPI	BC	CHL	CHSL
Areia (%)	100	87,6	37,2	38,8	73,6	a	a	a
Silte (%)	0,00	5,0	11,7	11,8	4,3	a	a	a
Argila (%)	0,00	7,4	51,1	49,4	22,1	a	a	a
pH (H ₂ O)	5,84 ± 0,06	5,20 ± 0,02	4,32 ± 0,02	6,86 ± 0,01	5,89 ± 0,05	4,32 ± 0,02	3,39 ± 0,02	2,81 ± 0,01
Matéria Orgânica (%)	0,40	3,84	8,51	10,10	5,43	93,19	73,06	71,5
Matéria Volátil %	a	a	a	a	a	a	77,43	70,5
Cinzas (%)	99,60	96,16	91,49	87,14	93,63	6,81	25,98	25,2
Nitrato (mg kg ⁻¹)	29,1 ± 0,4	6,1 ± 0,3	18,1 ± 0,4	39,4 ± 1,1	12,9 ± 0,2	132 ± 1,1	60,9 ± 2,5	414 ± 16,8
P Assimilável (mg kg ⁻¹)	12,3 ± 0,2	15,8 ± 0,6	34,2 ± 0,2	1010 ± 8,2	96 ± 3,9	78 ± 1,4	6900 ± 459	51007 ± 304
Sulfato (mg kg ⁻¹)	3,0 ± 0,00	2,4 ± 0,00	3,1 ± 0,01	2,9 ± 0,01	2,4 ± 0,06	40,1 ± 0,01	423 ± 8,4	2020 ± 8,0
CO* (g dm ³)	a	4,3	5,7	5,2	21,8	a	a	a
C (%)	0,06	0,48	1,44	4,91	1,61	45,6	60,4	46,2
H (%)	0,37	0,29	0,87	1,92	0,30	5,88	5,60	3,85
N (%)	0,34	0,31	0,40	1,23	0,44	0,76	3,02	1,91
S%	b	b	b	b	b	b	1,62	3,94
O%	b	2,76	5,79	9,81	1,40	40,94	3,38	18,9

* Fator de conversão CO= MO*0,58.⁴⁴ a= Não analisado. b= não detectável.

**Figura 1.** Esquema experimental das colunas de solo (areia, argissolo, latossolo,) com diferentes taxas de aplicação de 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0% de Carvão Hidrotérmico lavado (CHL) e 10,0% de Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL) e colunas de solo antropogênicos (TPI e TM) sem adição de CH

30 dias. Após a dosagem de água destilada nas colunas de solo por um período de 24 h (1 evento), o lixiviado de cada coluna foi coletado diariamente e armazenado em um frasco âmbar. As amostras coletadas (1^o, 2^o, 4^o, 6^o, 8^o, 10^o, 15^o, 20^o, 25^o, 30^o dia) foram mantidas sob refrigeração a ± 5,0 °C e analisadas dentro de até 48 h. Nas amostras dos lixiviados foram determinados pH, nitrato, ortofosfato (P), sulfato e Carbono Orgânico Total (TOC).

Caracterização físico-química dos solos, CH e do lixiviado das colunas

As características físico-químicas das amostras de solo e carvão hidrotérmico foram avaliadas por: i) densidade pelo método do anel volumétrico,⁴⁵ ii) determinações da concentração de sulfato e fósforo

assimilável;⁴² iii) nitrato⁴⁶ e iv) análise elementar de C, H, N, S feita utilizando um analisador elementar (Fisons, EA 1108, USA). As porcentagens de oxigênio foram obtidas por: $O = 100 - (\%N + \%C + \%H + \%S + \%Cinzas)$. Detalhes e informações para os métodos das seguintes análises (teor de umidade, cinza e matéria orgânica, matéria volátil e pH podem ser consultadas nas referências citadas).^{17,39} Os espectros vibracionais na região do infravermelho (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) para as amostras de vinhaça seca, bagaço de cana-de-açúcar, Carvão Hidrotérmico Lavado (CHL) e Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL) foram obtidos na faixa espectral de 4000-400 cm⁻¹, sendo a média de 20 varreduras (Perkin Elmer, Spectrum Two UATR, USA).

As análises granulométricas das amostras de solos foram determinadas pelo método do densímetro.⁴⁷ Para a vinhaça e lixiviado

das colunas de solo, as concentrações de sulfato e ortofosfato (P)⁴⁸ e nitrato⁴⁶ foram determinadas por métodos espectroscópicos e o Carbono Orgânico Total foi determinado por um analisador de carbono orgânico total, (TOC-VCSN, Shimadzu).

Análise Estatística: Análise de Componentes Principais (PCA)

Uma análise exploratória dos dados obtidos foi conduzida utilizando Análise de Componentes Principais (PCA). A matriz de dados (X) foi autoescalorada e os escores e os loadings foram calculados empregando o software Octave.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físico-químicas do CH

O carvão hidrotérmico utilizado neste trabalho foi obtido conforme descrito por outros autores.^{16,17,49} No entanto a caracterização físico-química e os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) tiveram de ser obtidos novamente a fim de verificar a reprodutibilidade considerando que a biomassa de partida é heterogênea. A Figura 2 apresenta os espectros FTIR para as biomassas (a) vinhaça, (b) bagaço de cana-de-açúcar, (c) Carvão Hidrotérmico Lavado (CHL) e (d) Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL). Para as biomassas, na região de 3500 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹, observa-se uma banda larga de intensidade média correspondente aos estiramentos de grupos O-H e N-H. O estiramento O-H pode ser atribuído à presença de funções álcool e fenóis e N-H à presença de funções aminas e amidas. Para as amostras CHL e CHSL observa-se diminuição na intensidade da banda larga entre 3500 a 3000 cm⁻¹ indicando a eliminação de grupos hidroxila através da reação de desidratação que ocorre no processo de CHT.⁵⁰ Bandas em aproximadamente 2960, 2938, 2926 cm⁻¹, para a vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar, e bandas entre 2800 a 3000 cm⁻¹, para CHL e CHSL, correspondem a grupos alifáticos e são atribuídos aos estiramentos assimétrico (-CH₃) e simétrico (-CH₂).^{50,51} A região entre 1700 a 1600 cm⁻¹ (1712, 1687, 1601, 1605 cm⁻¹) apresentou bandas que indicam a ocorrência de reações de carboxilação e aromatização do carvão hidrotérmico.¹⁶

Para as amostras de carvão hidrotérmico, a banda na região de 1700 cm⁻¹ pode ser atribuída aos modos de estiramento C=O de ácidos carboxílicos, com uma possível contribuição de C=O de amidas. A banda na região de 1600 cm⁻¹ pode ser atribuída a ligações C=C de anéis aromáticos, o que evidencia a aromatização do carvão hidrotérmico.¹⁶ A banda em 1394 cm⁻¹ presente na vinhaça (Figura 2a) pode ser atribuída ao modo de vibração NO₃⁻, o que corrobora com os resultados obtidos por Melo *et al.*¹⁶ A banda na região de 1460-1000 cm⁻¹ são características de materiais celulósicos, os quais apresentam vibrações relacionadas aos grupamentos hidroxilas, ésteres, éter e vibrações de deformação O-H.⁵⁰ Uma banda intensa e larga entre 1200-900 cm⁻¹ pode nos carvões ser atribuída aos estiramentos da ligação C-O-C, de ligações P-O e P-O-H, bem como de Si-O-Si tanto no espectro de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar quanto dos carvões hidrotérmicos. Especificamente, na região de 1031 cm⁻¹ para o espectro de bagaço de cana-de-açúcar pode ter contribuições de Si-O-Si. Bandas entre 1112 e 1047 presente no CHL e CHSL, correspondem ao estiramento (P-O e P-O-H) a partir das fases de PO₄⁻² e HPO₄⁻² que foram confirmadas por MELO *et al.*¹⁶ por análise de Difração de Raios X (DRX) em carvão hidrotérmico obtido com a mesma matéria-prima e mesmas condições de reação. Essas bandas também podem ser atribuídas a C-O-C de anéis glicosídicos da celulose e contribuições de Si-O-Si. Para CHSL também foi observada banda em 670 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao ânion sulfato, devido à presença da fase cristalina CaSO₄, previamente confirmado por

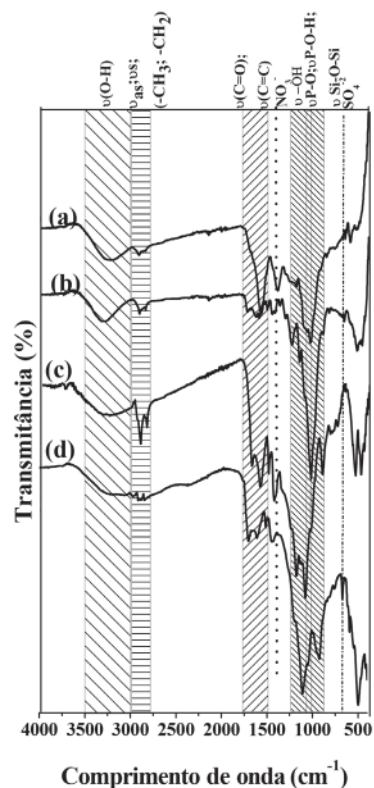


Figura 2. Espectros FTIR para as amostras de (a) vinhaça, (b) bagaço de cana-de-açúcar, (c) Carvão Hidrotérmico lavado (CHL) e (d) Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL)

análise de DRX.¹⁶ Segundo esses autores, a sua presença é decorrente do sulfato presente na vinhaça, que corrobora com concentrações significativas de Ca e S encontradas no carvão hidrotérmico.

As características químicas do carvão hidrotérmico (CHL e CHSL), bagaço de cana-de-açúcar, TPI, TM, Latossolo, Argissolo e Areia são apresentadas na Tabela 1. O carvão hidrotérmico produzido, CHL, apresentou 60% de C, 5,6% de H, 3,0% de N e o CHSL possui de 46% de C, 3,9% de H, 1,9% de N. Para o CHL, os valores foram semelhantes aos obtidos em trabalhos já realizados pelo grupo^{16,17,39} e por outros autores.⁵² Dessa forma, observa menor quantidade dos elementos C, H e N na amostra CHSL possivelmente, devido a fração inorgânica que foi lixiviada durante o processo de lavagem do carvão.

A razão molar O:C para o CHL e CHSL foi de 0,04 e 0,61, respectivamente, que permite sugerir que este material quando aplicado no solo terá longo tempo de meia-vida, sendo este superior a 100 anos para o CHSL.⁵³ Esta diferença entre o CHL e o CHSL, provavelmente se deve ao processo de lavagem, sendo associada a remoção de moléculas de baixa massa molecular e solúveis em água advindas da decomposição incompleta da biomassa.

Os carvões produzidos também apresentaram elevados teores de matéria orgânica o que corrobora com estudos anteriores.^{16,39} A concentração de fósforo assimilável, nitrato e sulfato no CHSL são praticamente sete, sete e cinco vezes maiores do que no CHL, respectivamente (Tabela 1). Deste modo, esses resultados sugerem que o CHSL pode apresentar potencial para uso agrícola superior quando do emprego do CHL.^{16,39}

Destaca-se os baixos valores de pH (Tabela 1) dos carvões hidrotérmicos (CHL = 3,39 e CHSL = 2,81) que está associado ao processo de carbonização e as condições do meio reacional. A aplicação do CHL e CHSL no solo provavelmente requererá correção de acidez, bem como da microflora presente ou que se desenvolverá na presença de cada tipo de solo e diferentes taxas de cada tipo de

CH empregado. Alguns trabalhos relatam que o uso de CH em solos aumenta a retenção de água e a biomassa microbiana, sendo que a degradação microbiológica de alguns compostos orgânicos tem sido associada a um aumento do pH, sendo este processo dependente do tempo de contato CH/solo.^{54,55}

Comportamento do pH, carbono orgânico total e nutrientes nos lixiviados das colunas de solo

Variação do pH nos lixiviados

Os valores de pH do lixiviado das colunas de areia, argissolo, latossolo com adição de CHL e CHSL e dos solos TM e TPI estão apresentados na Figura 3. Para todas as colunas, a oscilação do pH ao longo da passagem de diferentes volumes acumulados de água

foi da ordem de 0,5 unidades de pH, com exceção das colunas de latossolo e aquelas com taxa de aplicação de 10,0% de CHSL. A maior variação foi observada para a coluna contendo areia (A-CHSL 10,0%), cujo pH variou de 2,72 nos primeiros volumes de lixiviado tendo este valor aumentado para pH 4,37 até último evento (Figura 3a). Concomitantemente o comportamento do pH nas colunas de argissolo (Figura 3b) foram semelhantes aos observados para a coluna de areia (Figura 3a). Para a coluna AR-CHSL 10,0% o pH variou de 2,95 no primeiro evento de lixiviação aumentando para pH 3,92 no final do experimento. As colunas de latossolo (Figura 3c) apresentaram pH mais ácido dentre os solos estudados, para a coluna controle L-C com variação (4,40 a 6,29) do início até o final do experimento. Já para colunas com adição L-CHL 1,0% foi observado variação de pH de 4,30 a 6,13, já para as colunas L-CHL 2,5%, L-CHL 5,0%, L-CHL 10,0%

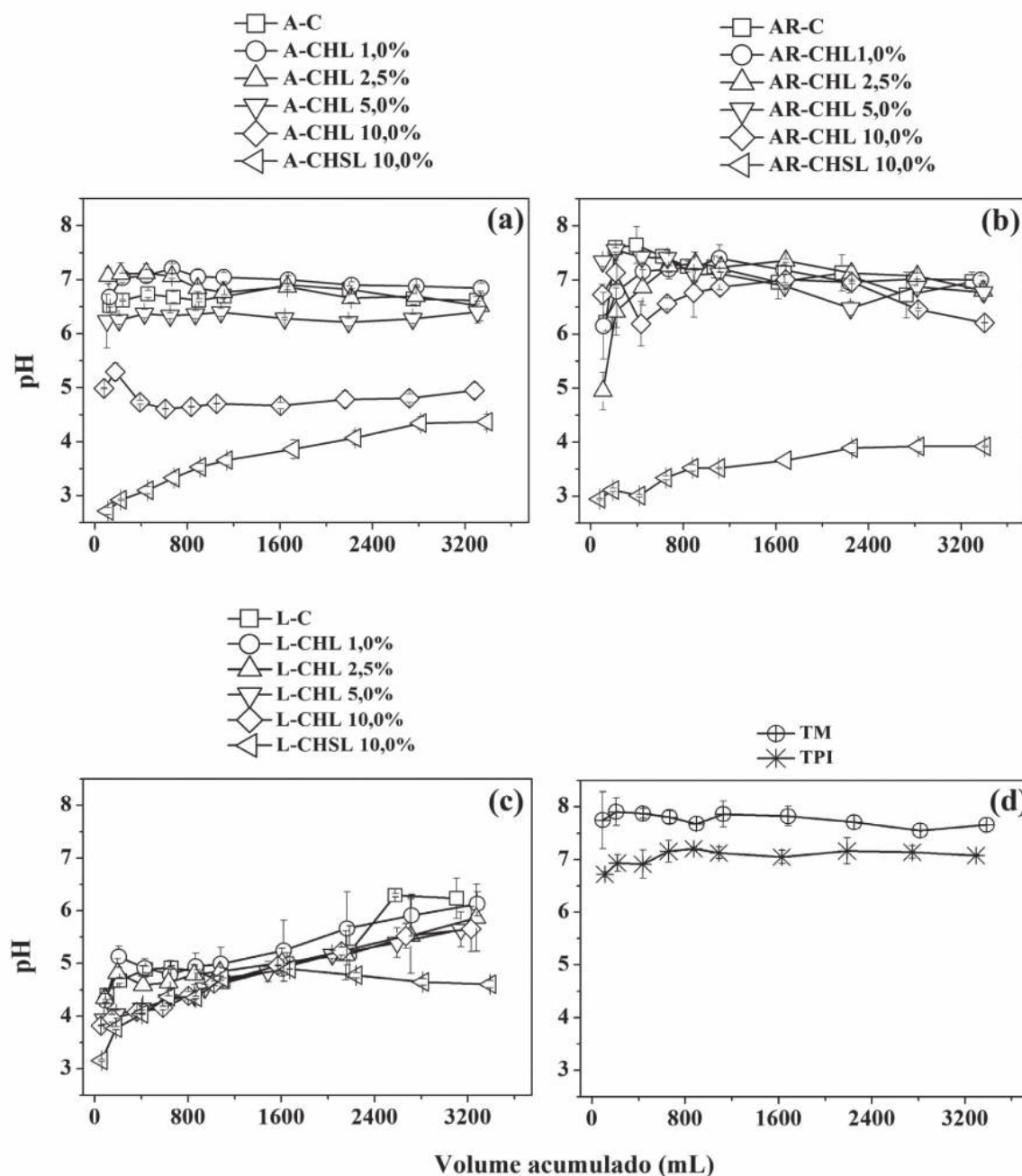


Figura 3. Valores de pH no lixiviado das colunas de solo: contendo (a) Areia e CHL 1,0%; 2,5%, 5,0% e 10,0% e CHSL 10% (b) Argissolo e CHL 1,0%; 2,5%, 5,0% e 10,0% e CHSL 10% e (c) Latossolo e CHL 1,0%; 2,5%, 5,0% e 10,0% de e CHSL 10% em comparação com os experimentos conduzidos com (d) solos TM e TPI sem adição de CH

e L-CHSL 10,0% foi observado o decréscimo do pH com o aumento da adição de CH. Para solos antropogênicos foram observados maiores valores de pH, sendo que a TM apresentou pH básico de 7,75 a 7,89 e para a TPI de 6,72 a 7,08. A aplicação de diferentes taxas de CH no solo ocasionou a diminuição do pH. Assim, verifica-se a necessidade de empregar corretivos de acidez, o que irá proporcionar o aumento do pH, em condições favoráveis para a disponibilidade de nutrientes, o que é interessante do ponto de vista agrônomo. Além disso, como já discutido acima, após a aplicação do CH no solo a presença de microorganismos pode contribuir para o aumento do pH.⁵⁵

Comportamento do carbono orgânico total e nutrientes nos lixiviados das colunas de solo

A Figura 4 apresenta as concentrações de TOC, NO₃⁻, ortofosfato (P) e SO₄²⁻ liberadas em cada evento de lixiviação durante o período

de 30 dias para o controle (areia) e os solos argissolo, latossolo, com aplicação de CHL nas taxas de 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0% e aplicação de CHSL na taxa de 10,0%, bem como para os experimentos conduzidos com os solos TM e TPI sem adição de CH.

Na Figura 5 são apresentadas as concentrações de liberação acumulada de TOC, NO₃⁻, ortofosfato (P) e SO₄²⁻ até os 30 dias, bem como as porcentagens de liberação normalizadas em função da coluna controle e referente ao que o CH possui inicialmente.

Como pode ser visto na Figura 4a, b, c, d, a liberação de TOC no lixiviado das colunas de solos variou em função do tipo de solo, da taxa de aplicação de CH e do tipo de carvão hidrotérmico se lavado (CHL) ou não (CHSL). Os resultados demonstraram que ocorre liberação constante de carbono, o que é atrativo para fins de uso agrícola, considerando ainda o papel dos microorganismos nas transformações de carbono e nitrogênio. Para as colunas de areia

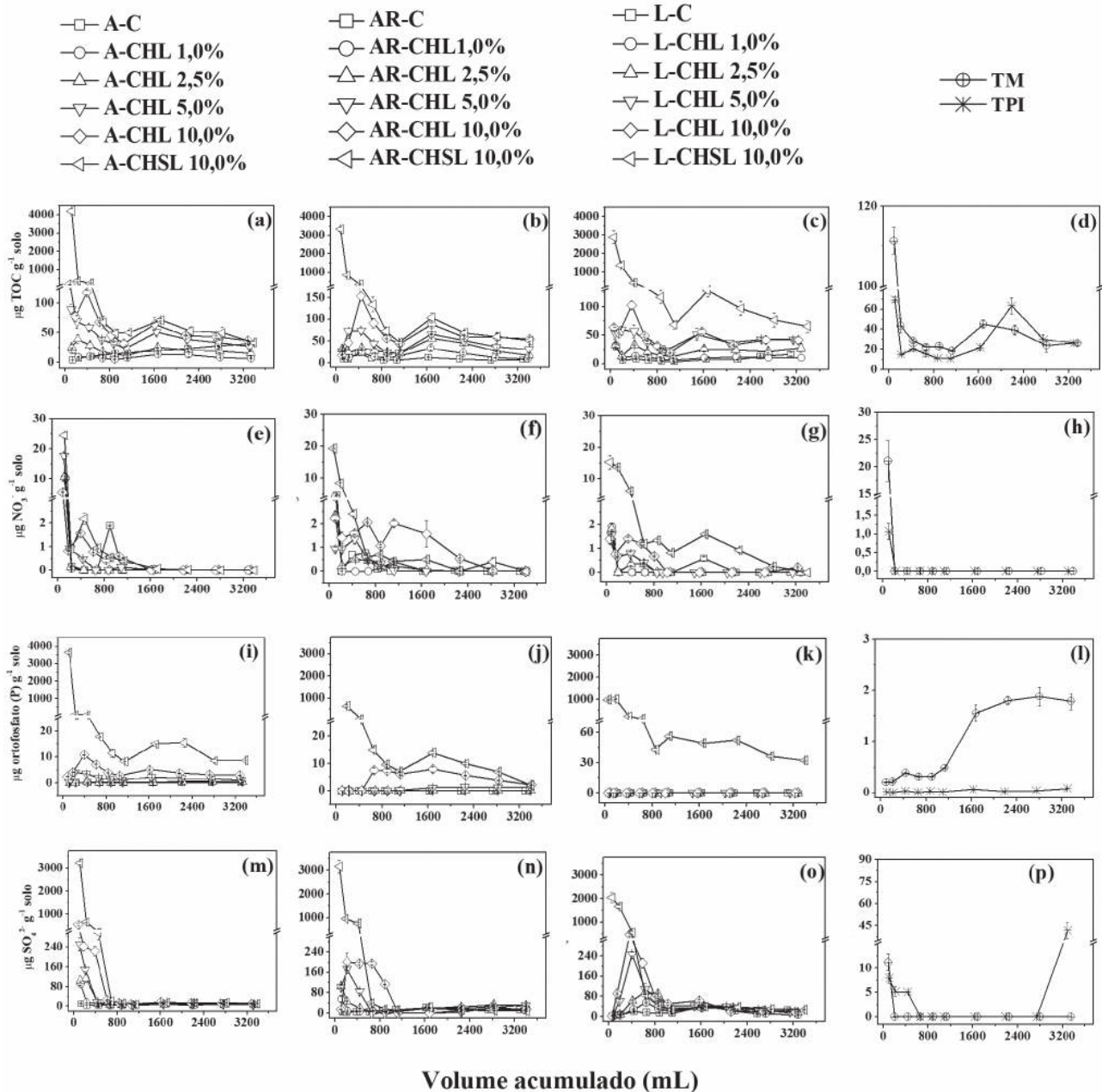


Figura 4. Concentração de nutrientes TOC (a-d), NO₃⁻ (e-h), ortofosfato (P) (i-l), SO₄²⁻ (m-p) liberados em experimentos de colunas de solo contendo terra mulata (TM) e terra preta de índio (TPI) (sem adição de CH, controle) e nas colunas contendo areia (A), argissolo (AR) e Latossolo (L), (sem adição de CH, controle) e com adição de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0% de Carvão Hidrotérmico Lavado (CHL) e 10,0% de Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL)

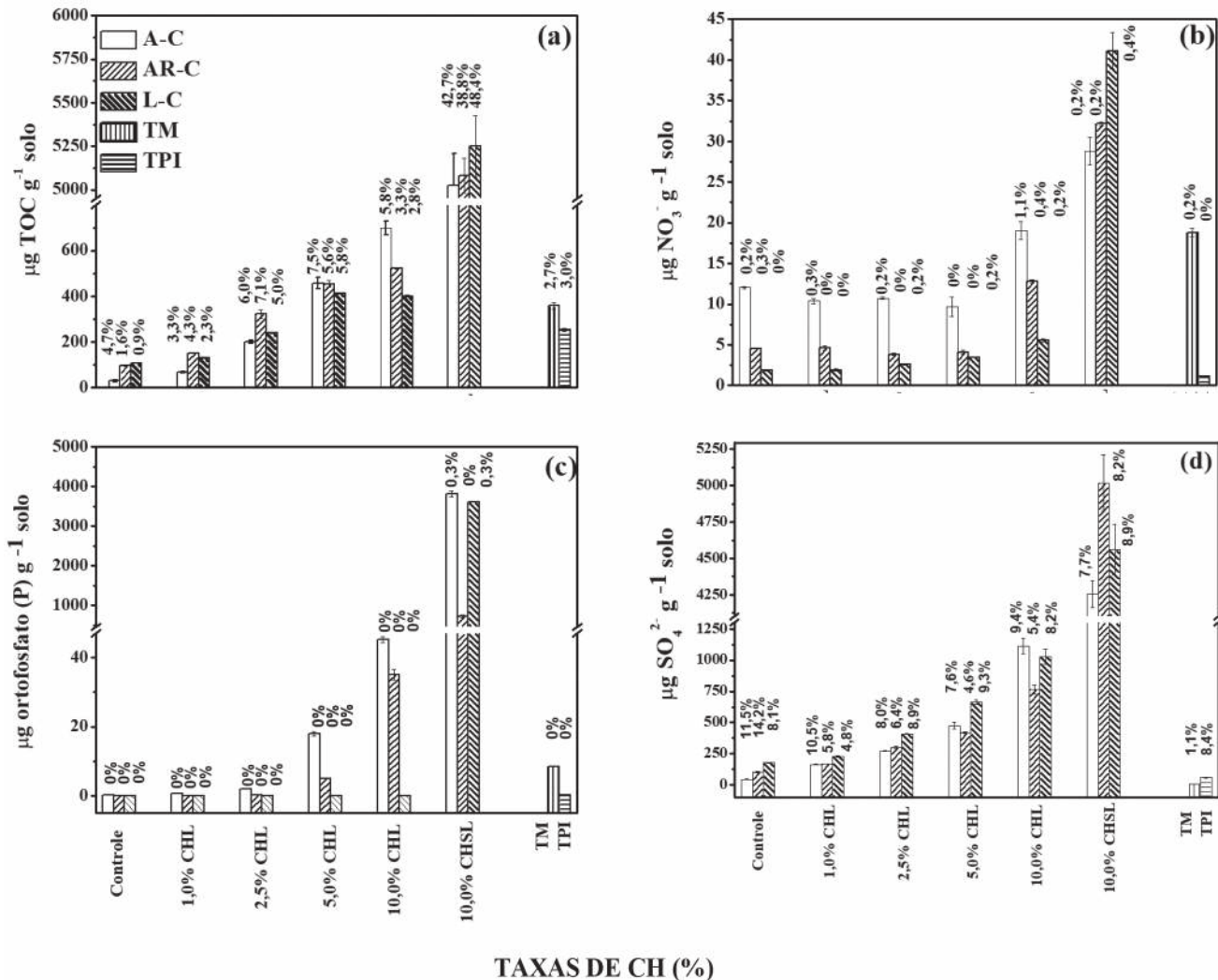


Figura 5. Valores de concentração liberados ($\mu\text{g g}^{-1}$ de solo) de TOC (a), NO_3^- (b), ortofosfato (P) (c), SO_4^{2-} (d) em relação à concentração total presente no Carvão Hidrotérmico lavado (CHL) e Carvão Hidrotérmico Não Lavado (CHSL) adicionado e das porcentagens liberadas referente a cada uma das taxas aplicadas

com adição de CHL (Figura 4a), as maiores concentrações diárias ($173 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$ solo) ocorreram no primeiro evento de lixiviação, até 132 mL. Os valores máximos e mínimos das concentrações diárias para as respectivas colunas foram de: A-CHL 1,0% ($19,6$ a $4,6 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% ($38,6$ a $11,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% ($89,3$ a $22,7 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (173 a $31,4 \mu\text{g g}^{-1}$), e A-CHSL 10,0% (4198 a $32,9 \mu\text{g g}^{-1}$). As colunas de areia sem adição de CH (A-C), consideradas controle, apresentaram as menores concentrações de TOC, como era de se esperar, com valores máximo e mínimo de 4,5 e $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$. Para o argissolo, as concentrações máximas e mínimas de TOC foram de: AR-CHL 1,0% ($33,4$ a $8,4 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% ($56,1$ a $17,8 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% ($74,3$ a $22,2 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10,0% (169 a $17,4 \mu\text{g g}^{-1}$), e AR-CHSL 10,0% (3256 a $47,5 \mu\text{g g}^{-1}$). Para a coluna de argissolo sem adição de CH (AR-C) as concentrações máximas e mínimas foram de 22,9 a $5,8 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Figura 4b). Para o latossolo (Figura 4c), as concentrações máximas e mínimas de TOC foram menores do que as observadas para argissolo, sendo L-CHL 1,0% ($32,1$ a $6,7 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% ($33,1$ a $12,8 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% ($58,9$ a $23,2 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (103 a $19,9 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHSL 10,0% (2891 a $65,9 \mu\text{g g}^{-1}$) e CH (L-C) ($29,6$ e $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$). Entre os dois principais solos brasileiros e o experimento controle (areia), as maiores concentrações foram observadas na areia. Os menores valores de TOC para latossolo seguidos de argissolo sugerem que estes solos retêm parte do carbono que está

sendo liberado do carvão hidrotérmico, o que pode ser explicado em função do teor de argila e óxidos de Fe e Al que é maior no latossolo do que no argissolo (Tabela 1). A maior retenção de carbono nestes solos está associada ao mecanismo de interação organomineral, que ocorre entre os grupos carboxilas da matéria orgânica por meio de interação eletrostática e troca de ligantes conforme discutido por alguns autores na literatura.^{56,57}

As concentrações de TOC acumulada e liberada para todas as colunas de solos (Figura 5a) contendo CHSL 10,0% foram até 13 vezes superiores quando comparada com as colunas contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Desta maneira, a aplicação de CHSL poderá trazer maiores benefícios ao solo do ponto de vista de liberação de carbono orgânico, além de que do ponto de vista industrial requererá menor uso de água. No entanto, faz-se necessária uma investigação acerca da existência ou não de possíveis compostos orgânicos tóxicos ou benéficos que possam ser liberados.⁵⁸ Entre as taxas aplicadas de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve liberação crescente de TOC para as colunas de areia e argissolo (Figura 5a). No latossolo, a liberação é crescente até a taxa de 5,0%. Ao comparar os tipos de solo, é possível observar que nas colunas de areia os valores de concentrações acumulada e liberada de TOC são maiores, seguidos das colunas de argissolo, quando comparada com as colunas de latossolo (Figura 4 a,b,c e 5a). Para as colunas que receberam os solos antropogênicos as liberações também foram maiores nos primeiros eventos de lixiviação

para a TM ($111 \pm 3,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e no final as concentrações diminuíram até $26,2 \pm 2,4 \mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 4d). Para a coluna de TPI (Figura 4d), ocorreram variações nas concentrações desde o início até o final do experimento, apresentando concentração máxima de $69,6 \pm 2,6$ e mínima de $26,3 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. Vale ressaltar que a liberação acumulada de TOC nas colunas de TM e TPI (Figura 5a) foram semelhantes a concentração observada quando CHL foi aplicado na taxa de 2,5% para a coluna de argissolo e latossolo, respectivamente. Nesse ponto vale destacar que a hipótese lançada neste trabalho, de empregar CHL e/ou CHSL, possibilita melhorar as características dos dois principais solos agriculturáveis no Brasil (argissolo e latossolo), tornando-os comparativos aos solos antropogênicos de elevada fertilidade em termos de carbono orgânico liberado. Os resultados sugerem que o emprego de CHL a partir de 2,5% já é suficiente para alcançar esta melhoria.

Ao se avaliar as porcentagens de liberação de TOC referente à concentração inicial presente no CH (Figura 5), é possível verificar que o melhor aproveitamento em questão de disponibilidade de TOC foi observado na taxa de 5,0% de CHL para as colunas de areia (7,5%), de 2,5% para as colunas de argissolo (7,1%) e de 5,0% para as colunas de latossolo (5,8%).

Comportamento do nitrato nos lixiviados das colunas de solo

O perfil de liberação de nitrato nas colunas contendo diferentes solos está apresentado nas Figuras 4e, 4f, 4g, 4h. As quantidades liberadas foram maiores até a passagem de 800 mL de volume acumulado, após isso não excedeu $3 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo. Mesmo para os solos que receberam CHSL as concentrações foram menores do que $25 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo. Na Figura 5b, as concentrações de liberação acumulada para nitrato em todas as colunas com aplicação de 10,0% de CHSL apresentaram aumento de até 7,3 vezes em relação às colunas contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. Entre as taxas de aplicação de CHL houve variação nas concentrações para as colunas de areia, argissolo e latossolo. Para as colunas de areia e argissolo entre as taxas de CHL (1,0; 2,5 e 5,0%) houve liberação decrescente de nitrato, já para as colunas de latossolo entre as taxas de CHL (2,5; 5,0 e 10,0%) ocorreu liberação crescente quando comparado às colunas sem aplicação de CHL para os respectivos solos. Uma vez que, a concentração acumulada de nitrato para a coluna de latossolo contendo a taxa de aplicação de 1,0% de CHL foi semelhante a coluna controle (L-C). Além disso, as semelhantes porcentagens de liberação encontradas se devem ao aumento da quantidade de nitrato contido no CH decorrente das crescentes taxas de aplicação de CHL e CHSL.

Dessa maneira, ao comparar os tipos de solos (Figuras 4e, 4f, 4g e 5b), é possível observar nas colunas de areia que os valores das concentrações acumuladas e liberadas de nitrato são maiores, seguindo das colunas de argissolo e latossolo. Para a taxa de aplicação de 10,0% de CHSL, comportamento inverso foi observado. Inferindo que maior retenção e/ou imobilização de nitrato foram observados nos lixiviados das colunas de argissolo e latossolo e principalmente no CH. Estes resultados corroboram com os observados por Bento *et al.*³⁹ para o emprego de taxas de 1 e 4% de CH, bem como para outros estudos empregando a aplicação de diferentes taxas de biochar.^{41,59} A baixa liberação de nitrato no lixiviado das colunas de solo com adição de CH, permite inferir que a maior parte do nutriente ficou imobilizado no CH.

Para as colunas de solos antropogênicos (Figuras 4h e 5b) maiores concentrações de nitrato ocorreram no primeiro evento de lixiviação, para a TM ($21,1 \pm 3,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e TPI ($1,1 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$), no decorrer do período as concentrações acumuladas foram menores que o limite de detecção do método ($0,27 \text{ mg L}^{-1}$). Dessa maneira as concentrações acumuladas de nitrato para as colunas de TM e TPI foram semelhantes às concentrações acumuladas para as colunas de areia e latossolo

contendo 10,0% e 1,0% de CHL, respectivamente. Algumas hipóteses permitem explicar o comportamento observado, a destacar a rápida perda de nitrato nos primeiros eventos de lixiviação, a qual pode ter ocorrido em razão do íon NO_3^- ser fracamente retido nas cargas elétricas negativas dos colóides do solo, apresentando grande mobilidade.⁴¹ Além disso, o carbono presente no CH (Tabela 1) liberado durante o período de 30 (Figura 5) contribui para o incremento de matéria orgânica no solo e com o auxílio de microorganismos age imobilizando N.^{59,60} Alguns autores também relataram o efeito da imobilização ou adsorção de nitrato no solo.^{61,62}

Comportamento do ortofosfato nos lixiviados das colunas de solo

Para as colunas de solo com aplicação de CHL, os valores das concentrações diárias não excederam $11 \mu\text{g g}^{-1}$ solo (Figura 4i, 4j, 4k). Por outro lado, para as aplicações de 10,0% de CHSL foram observados elevados valores de concentração nos primeiros eventos de lixiviação. Os valores das concentrações máximas e mínimas para as colunas foram de A-CHSL 10,0% (3654 ± 73 a $8,3 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ solo), AR-CHSL 10,0% (643 ± 49 a $2,1 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ solo), L-CHSL 10,0% (1013 ± 17 a $32,2 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ solo).

Para o CHL, os valores das concentrações máximas e mínimas foram de A-CHL 10,0% ($10,8 \pm 0,14$ a $2,4 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ solo), AR-CHL 10,0% ($0,03 \pm 0,00$ a $0,01 \pm 0,00 \mu\text{g g}^{-1}$ solo) e L-CHL 10,0% ($7,9 \pm 0,9$ a $0,03 \pm 0,00 \mu\text{g g}^{-1}$ solo). Dessa maneira, quanto maior a taxa de aplicação de CH, maior foi a concentração de ortofosfato no lixiviado, principalmente para o CHSL. Na Figura 5c, as concentrações acumuladas e liberação de ortofosfato para todas as colunas de solos contendo 10,0% de CHSL foram maiores em relação a mesma taxa de 10,0% de CHL. Desse modo, fica evidente que a etapa de lavagem do CH influenciou na liberação de ortofosfato. Entre as taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve liberação crescente de ortofosfato para as colunas de areia e para as colunas de argissolo para aplicação de 5,0 e 10,0%. Pois, para as colunas de latossolo com aplicação de CHL, os valores das concentrações acumuladas foram menores em relação aos da coluna sem adição de CH (L-C), dessa forma não apresentando liberação de ortofosfato. Com isso, ao se comparar os tipos de solos, foi possível observar que para as colunas de areia os valores das concentrações acumuladas foram maiores em relação às colunas de argissolo. Desse modo, podemos inferir que as colunas de latossolo reteve todo o ortofosfato liberado do CHL independente da taxa de carvão empregada. É conhecido que os solos ácidos e ricos em óxidos de ferro, bem como com elevado teor de argila (Tabela 1) promovem a retenção do ortofosfato, características estas observadas para o latossolo.^{29,39,63} Melo *et al.*¹⁶ caracterizaram para o CH obtido nas mesmas condições dos empregados neste trabalho e observaram que 40% de P e 90% de Ca e Mg foram imobilizados no CH produzido, sendo esses valores confirmados por DRX e EDS, tendo sido observada diferentes fases de fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgHPO}_4 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$).

Os resultados obtidos em nosso trabalho são semelhantes aos encontrados por outros autores que aplicaram biochar no solo.^{29,39} O comportamento da liberação de ortofosfato nas colunas de solo manteve um padrão semelhante ao observado para o nitrato.

Para as colunas de solos antropogênicos (Figura 4l) as maiores concentrações de ortofosfato ocorreram do 15° até 30° evento de lixiviação. Os valores das concentrações máximas e mínimas foram de $1,9 \pm 0,16$ a $0,20 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ solo. Menores concentrações foram observadas para colunas de TPI, na qual houve variação de concentração durante o período de 30 dias. As concentrações máximas e mínimas foram de $0,08 \pm 0,01$ a $0,01 \pm 0,00 \mu\text{g g}^{-1}$ solo, respectivamente. Para a TM, a liberação de ortofosfato foi semelhante à concentração observada quando CHL foi aplicado na taxa de 5,0% para as colunas

de argissolo. Neste contexto, a disponibilidade de fósforo no solo pode ser influenciada por reações de precipitação e reações de adsorção específica.⁴¹ As concentrações de ortofosfato para os solos TM foram maiores do que para os solos TPI.⁶⁴

Comportamento do sulfato nos lixiviados das colunas de solo

As maiores concentrações de sulfato foram observadas até 800 mL de volume acumulado em todas as colunas estudadas, sendo que após este volume o sistema pode ter alcançado o equilíbrio (Figura 4m, 4n, 4o). Para as colunas de areia com adição de CHL (Figura 4m), as maiores concentrações diárias ($530,9 \pm 65 \mu\text{g g}^{-1}$ solo) ocorreram nos primeiros eventos de lixiviação, até 460 mL. Os valores máximos e mínimos das concentrações diárias para as respectivas colunas foram de A-CHL 1,0% ($90,6$ a $4,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (113 a $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (251 a $5,1 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (531 a $8,0 \mu\text{g g}^{-1}$), e A-CHSL 10,0% (3215 a $8,8 \mu\text{g g}^{-1}$), indicando que quanto maior a dose de CH empregado maior a concentração liberada. As colunas de areia sem adição de CH (A-C), consideradas controle, apresentaram menores valores de concentração de sulfato. As concentrações máximas e mínimas foram de $9,6$ a $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Para as colunas de argissolo (Figura 4n), as concentrações foram menores quando comparadas às colunas de areia, indicando que o solo retém mais sulfato. Os valores máximos e mínimos das concentrações de sulfato foram de AR-CHL 1,0% ($54,9$ a $6,4 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (107 a $7,3 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (173 a $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10,0% (201 a $11,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHSL 10,0% (3165 a $8,1 \mu\text{g g}^{-1}$) quando comparado a coluna de argissolo sem aplicação de CH (AR-C), apresentando valores máximos e mínimos de $20,7$ a $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para as colunas de latossolo (Figura 4o) as concentrações diárias de sulfato foram ainda maiores do que para as colunas de argissolo e areia (Figura 4 m, n). Os valores máximos e mínimos das concentrações de sulfato foram de: L-CHL 1,0% ($54,9$ a $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% ($98,3$ a $7,2 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (248 a $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (470 a $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% (2046 a $26,6 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-C ($22,5$ a $5,6 \mu\text{g g}^{-1}$). Estes valores permitem inferir que tanto o latossolo quanto o CH liberam sulfato. O comportamento da liberação de sulfato nas colunas de solo manteve um padrão semelhante ao observado para o Carbono Orgânico Total.

Na Figura 5d, as concentrações acumuladas de sulfato para colunas de areia e latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL foram aproximadamente 7 vezes maiores em comparação com as colunas contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Entre as taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve uma liberação crescente para as colunas de

areia, argissolo e latossolo. Ao comparar os tipos de solos, é possível observar que nas colunas de latossolo os valores das concentrações acumuladas e liberadas de sulfato foram maiores quando comparadas às colunas de areia e argissolo para as taxas de aplicação de CHL (1,0% e 2,5%) e para a taxa de 10,0% de CHSL. Entretanto, na taxa de 10,0% de CHL a coluna de areia apresentou maior concentração acumulada e liberada, seguida de latossolo e argissolo.

Para as colunas de solos antropogênicos, as concentrações diárias de sulfato foram baixas em relação aos solos controle e aqueles com aplicação de CH. Para TM, a maior concentração ocorreu no primeiro evento de lixiviação ($11,1 \pm 1,7 \mu\text{g g}^{-1}$) e para a TPI no 1° até o 4°, apresentando variação de $5,1$ a $7,9 \mu\text{g g}^{-1}$.

Ao avaliar as porcentagens de liberação de sulfato (Figura 5d) é possível verificar que o melhor aproveitamento de disponibilidade de sulfato foi observado nas taxas de CHL de 1,0% para a coluna de areia (10,6%), de 2,5% para a coluna de argissolo (6,6%) e de 10,0% para a coluna de latossolo (9,8%). Vale destacar que as hipóteses para explicar a liberação de sulfato se fundamentam na capacidade de mineralização do S, que é mediada por atividade microbiana,⁶⁵ bem como o efeito de colóides inorgânicos e teor de argila e de óxido de Fe e Al.^{66,67}

Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada aos dados dos parâmetros determinados nas amostras dos lixiviados para as colunas contendo TM e TPI, areia, argissolo e latossolo com aplicação das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL. Cabe ressaltar que os dados foram tratados sem a inclusão das colunas contendo CHSL, pois os resultados obtidos para estas são muito discrepantes das demais, obtendo valores muito elevados que acabam por não permitir uma boa separação das colunas contendo apenas o CHL. A primeira componente principal (PC1) correspondeu a 43,8% da variância dos dados, a PC 2 a 42,2% e a PC 3 a 5,9%. As variáveis mais significativas foram escolhidas tomando-se valores (em módulo) acima de 0,4. O gráfico da PC1 versus PC2, em que há a maior variância dos dados, 86%, pode ser visualizado na Figura 6a. Os parâmetros que influenciam de modo positivo a PC1 foram sulfato e TOC para as colunas de areia, argissolo e latossolo contendo CHL na taxa de 10,0%. Ainda foi possível observar que esses parâmetros influenciam positivamente e preferencialmente as colunas de latossolo quando comparada com areia e argissolo. Bem como, cabe ressaltar que para as colunas de areia e argissolo, a lixiviação de sulfato e de TOC é influenciada juntamente com o pH inicial, enquanto para as

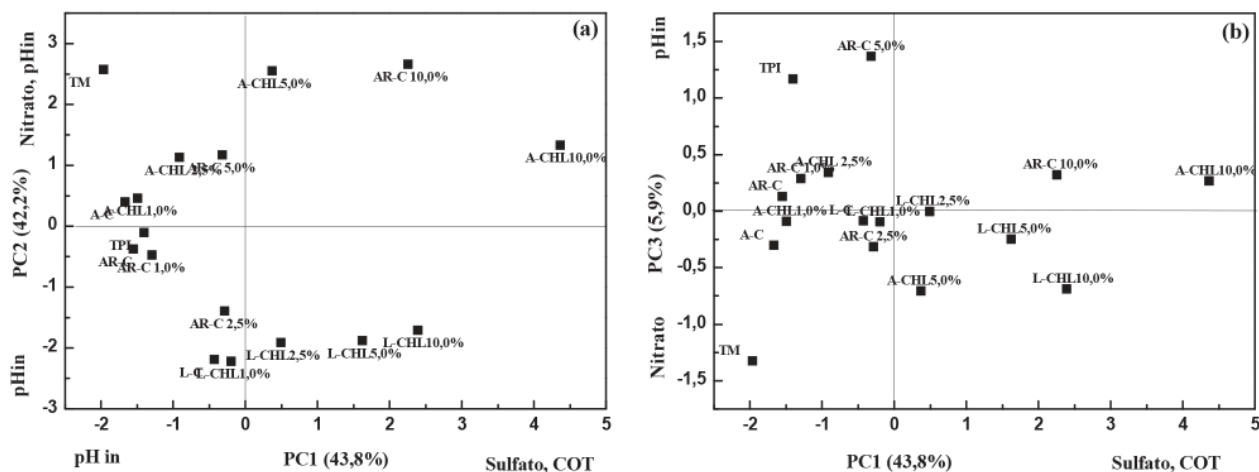


Figura 6. Gráfico a) da componente principal 1 (PC1) versus componente principal 2 (PC2) e b) da componente principal 1 (PC1) versus a componente principal 3 (PC3) aplicada aos dados de lixiviação nas colunas contendo TM e TPI e contendo areia, argissolo e latossolo com 1,0, 2,5, 5,0, e 10,0% de CHL

colunas de latossolo o pH final acompanha a lixiviação desses parâmetros. Já os parâmetros nitrato e pH inicial influenciaram de modo positivo a PC2 para as colunas contendo TM e areia. Nitrato é um íon que apresenta grande mobilidade e elevada solubilidade, interagindo fracamente com partículas de solo, principalmente com partículas maiores como areia. O gráfico da PC1 com a PC3 correspondente a 49,7% da variância dos dados (Figura 6b) mostrou praticamente o mesmo comportamento observado na Figura 6a, porém, o pH inicial teve uma influência positiva na lixiviação dos nutrientes da coluna contendo TPI.

CONCLUSÃO

Este estudo mostra que a adição de diferentes taxas de carvão hidrotérmico, obtido da carbonização de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, em solos (latossolo e argissolo), foi capaz de alterar a dinâmica de alguns nutrientes e teor de carbono. Para o CHL as maiores taxas (5,0 e 10,0%) resultaram nas maiores liberações de ânions e matéria orgânica quando comparado com os experimentos que receberam taxas 1,0 e 2,5%. As liberações de sulfato e carbono orgânico total foram maiores para as taxas de aplicação de 10,0% de carvão hidrotérmico não lavado e para as taxas de 5,0% e 10,0% de carvão hidrotérmico lavado. O nitrato e ortofosfato foram retidos nos solos para todas as taxas de CHL empregado, sendo maiores para o CHSL. Os resultados permitem concluir que é possível melhorar as propriedades dos solos, tais como a liberação de TOC e sulfato, tornando possível ajustar a melhor taxa de aplicação em função das necessidades da cultura que venha a ser cultivada. A liberação de TOC, nitrato, sulfato e ortofosfato nos solos antropogênicos estudados é lenta, o que justifica a fertilidade elevada por longo tempo deste material. Quando comparado o efeito da aplicação de diferentes taxas de CHL em solos de baixa fertilidade como argissolo e latossolo foi possível observar maior liberação, o que é indicativo de que o CH melhora as propriedades desses solos, mas provavelmente não por um período de tempo tão longo quanto ao observado para os solos antropogênicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro recebido da FAPESP (Projetos 2013/21776-7, 2014/22400-3, 2017/26718-6 e 2015/22954-1). M. C. Bisinoti agradece o auxílio financeiro do CNPq (Processo e 445487/2014-3). O. P. Ferreira agradece auxílio financeiro da FUNCAP (PRONEX PR2-0101-00006.01.00/15). A. M. Santana também agradece à CAPES pela bolsa concedida e ao PPGQuímica/UNESP-SJRP. Os autores também agradecem ao Prof. Dr. E. R. Pereira Filho da UFSCar pelas discussões sobre as análises de componentes principais.

REFERÊNCIAS

1. FAO 2018, disponível em <http://www.fao.org/3/ca0239en/CA0239EN.pdf>, acessada em fevereiro 2019.
2. CONAB, <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>, acessada em fevereiro 2019.
3. Loh, Y. R.; Suján, D.; Rahman, M. E.; Das, C. A.; *Resour. Conserv. Recy.* **2013**, 75, 14.
4. Ferrarese, R. F. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Brasil, 2011.
5. Lyra, M. R. C. C.; Rolim, M. M.; da Silva, J. A. A.; *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.* **2003**, 7, 525.
6. Rocha, G. J. M.; Martín, C.; Silva, V. F. N.; Gómez, E. O.; Gonçalves, A. R.; *Bioresour. Technol.* **2012**, 111, 447.
7. Zapparoli, D.; *Revista Pesquisa FAPESP* **2018**, 68.
8. Bianchi, S. R.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2008.
9. Laime, E. M. O.; Fernandes, P. D.; Oliveira, D. C. S.; Freire, E. A.; *Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas* **2011**, 5, 16.
10. Silva, M. A. S.; Griebeler, N. P.; Borges, L. C.; *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.* **2007**, 11, 108.
11. Serra, N. S. J.; Goulart, H. F.; Triana, M. F.; Tavares, S. D. S.; Almeida, C. I. M.; Da Costa, J. G.; Santana, A. E. G.; Zhu, J. J.; *Med. Vet. Entomol.* **2017**, 31, 381.
12. Deng, W.; Zwieten, L.V.; Lin, Z.; Liu, X.; Sarmah, A. K.; Wang, H.; *J. Soils Sediments* **2017**, 17, 632.
13. Eykelbosh, A. J.; Johnson, M. S.; Couto, E. G.; *J. Environ. Manage.* **2015**, 149, 9.
14. Fang, J.; Gao, B.; Chen, J.; Zimmermam, A. R.; *Chem. Eng. J.* **2015**, 267, 253.
15. Novak, J. M.; Spokas, K. A.; Cantrell, K. B.; Ro, K.S.; Watts, D. W.; Glaz, B.; Busscher, W. J.; Hunt, P. G.; *Soil Use Manage.* **2014**, 30, 175.
16. Melo, C. A.; Soares Junior, F. H.; Bisinoti, M. C.; Moreira, A. B.; Ferreira, O. P.; *Waste Biomass Valorization.* **2017**, 8, 1139.
17. Silva, C. C.; Melo, C. A.; Soares Junior, F. H.; Moreira, A. B.; Ferreira, O. P.; Bisinoti, M. C.; *Bioresour. Technol.* **2017**, 237, 213.
18. Kambo, H.S.; Dutta, A.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, 45, 359
19. Kumar, M.; Oyedun, A. O.; Kumar, A.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, 81, 1742.
20. Libra, J.A.; Ro, K.S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.D.; Neubauer, Y.; Titirici, M. M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J.; Emmerich, K. H.; *Biofuels* **2011**, 2, 89.
21. Basso, D.; Castello, D.; Baratieri, M.; Fiori, L.; *21st European Biomass Conference and Exhibition, Conference Proceedings*, Copenhagen, 2013.
22. Mumme, J.; Eckervogt, L.; Pielert, J.; Diakité, M.; Rupp, F.; Kern, J.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 9255.
23. Titirici, M. M.; Antonietti, M.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 103.
24. Abel, S.; Peters, A.; Trinks, S.; Schonsky, H.; Facklam, M.; Wessolek, G.; *Geoderma* **2013**, 183, 202.
25. Sun, F.; Lu, S.; *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2014**, 177, 26.
26. Yao, Y.; Gao, B.; Zhang, M.; Inyang, M.; Zimmerman A. R.; *Chemosphere.* **2012**, 89, 1467.
27. Maia, C. M. B. F.; Madari, B. E.; Novotny, E. H.; *Dynamic Soil, Dynamic Plant* **2011**, 53.
28. Laird, D.; Fleming, P.; Wang, B.; Horton, R.; Karlen, D.; *Geoderma* **2010**, 158, 436.
29. Mukherjee, A.; Zimmerman, A. R.; *Geoderma* **2013**, 193–194, 122.
30. Oliveira, N. C.; Paschoal, A. R.; Paula, R. J.; Constantino, I. C.; Bisinoti, M. C.; Moreira, A. B.; Fregolente, L. G.; Santana, A. M.; Sousa, F. A.; Ferreira, O. P.; Paula, A. J.; *Geoderma* **2018**, 311, 58.
31. Denevan, W. Em *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e uso deste conhecimento na Criação de Novas áreas*; Teixeira, W. G., Kern, D. C., Madari, B. E., Lima, H. N., Woods, W., eds.; Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2010. Cap. II.
32. Kämpf, N.; Woods, W. I.; Kern, D. C.; Cunha, T. J.; Em *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e uso deste conhecimento na Criação de Novas áreas*; Teixeira, W. G., Kern, D. C., Madari, B. E., Lima, H. N., Woods, W., eds.; Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2010. Cap. II.
33. Lehmann, J.; Silva Jr., J. P.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B.; *Plant Soil* **2003**, 249, 343.
34. Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyangi, J.; Grossman, J.; O'Neill, B.; Skjemstad, J. O.; Thies, J.; Luizão, F. J.; Petersen, J.; Neves, E. G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2006**, 70, 1719.
35. Resende, M. F.; Brasil, T. F.; Madari, B. E.; Pereira Netto, A. D.; Novotny, E. H.; *Chemosphere* **2018**, 200, 641.

36. Kusmierz, M.; Oleszczuck, P.; Kraska, P.; Palys, E.; Andrzejczak, S.; *Chemosphere* **2016**, *63*, 1610.
37. Hale, S. E.; Lehmann, J.; Rutherford, D.; Zimmerman, A. R.; Bachamann, R.T.; Shitumbanuma, V.; O'Toole, A.; Sundqvist, K. L.; Arp, H. P. H.; Cornelissen, G.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2830.
38. Keiluneit, M.; Kleber, M.; Sparrow, M. A.; Simoneit, B. R. T.; Prahl, F. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 9333.
39. Bento, L. R.; Castro, A. J. R.; Moreira, A. B.; Ferreira, O. P.; Bisinoti, M. C.; Melo, C. A.; *Geoderma* **2019**, *334*, 24.
40. Kanthle, A. K.; Lenka, N. K.; Lenka, S.; Tedia, K.; *Soil Tillage Res.* **2016**, *157*, 65.
41. Pratiwi, E. P. A.; Hillary, A. K.; Fuduka, T.; Shinogi, Y.; *Geoderma* **2016**, *277*, 61.
42. Silva, F. C.; Em *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*; Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2009.
43. Fregolente, L. G.; Miguel, T. B. A. R.; Miguel, E. C.; Melo, C. A.; Moreira, A. B.; Ferreira, O. P.; Bisinoti, M. C.; *Environ. Sci. and Pollut. Res.*; no prelo.
44. Pribyl, D.W.; *Geoderma* **2010**, *156*, 75.
45. Manual de Métodos de Análise de Solos, 2ª ed.; Embrapa-CNPQ: Rio de Janeiro, 1997, ISBN 85-85864-03-6.
46. Rump, H. H.; Krist, H.; Em *Laboratory Manual of the Examination of Water, Wastewater and Soil*, 2ª ed.; VCH: New York, 1992.
47. Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. A. S.; *Instituto Agrônomo de Campinas, Boletim Técnico*, *106*, 2009.
48. Greenberg, A. E.; Rice, E. W. Em *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 21ª ed., APHA, WEF, AWWA: Washington, 2005.
49. Berge, N. D.; Ro, K.S.; Mao, J.; Flora, J. R. V.; Chapell, M. A.; Bae, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5696.
50. Sevilla, M.; Fuertes, A. B.; *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 4195.
51. Doelsch, E.; Masion, A.; Cazevieuille, P.; Condom, N.; *Waste Manage.* **2009**, *29*, 1929.
52. Fang, J., Chen, J.; Zimmerman, A. R.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *267*, 253.
53. Spokas, K. A.; *Carbon Manage.* **2010**, *1*, 289.
54. Bargmann, I.; Rilling, M.C.; Kruse, A.; Greef, J.; Kücke, M.; *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2014**, *177*, 48.
55. Rillig, M. C.; Wagner, M.; Salem, M.; Antunes, P. M.; George, C.; Ramke, H. G.; Titirici, M. M.; Antonietti, M.; *Appl. Soil Ecol.* **2010**, *45*, 238.
56. Dick, D. P.; Novotny, E. H.; Diecknow, J.; Bayer, C.; Em *Química e Mineralogia do solo - Parte II Aplicações*, 2ª ed., SBCE: Viçosa, 2009.
57. Hanke, D.; Melo, V. F.; Dieckow, J.; Dick, D. P.; Bognola, I. A.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2015**, *39*, 1611.
58. Bargmann I.; Rilling, M. C.; Buss, W.; Kruse, A.; Kuecke, M.; *J. Agron. Crop Sci.* **2013**, *199*, 360.
59. Lenka, N. K.; Dass, A.; Sudhishri, S.; Patnaik, U. S.; *Agric. Ecosyst. Environ.* **2012**, *158*, 31.
60. Jassal, R. S.; Johnson, M. S.; Molodvskaya, M.; Andrew Black, T.; Jollymore, A.; Sveison, K.; *J. Environ. Manage.* **2015**, *152*, 140.
61. Deenik, J. L.; McClellan, T.; Uehara, G.; Antal Jr., M. J.; Campbell, S.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2010**, *74*, 1259.
62. Kameyama, K.; Miyamoto, T.; Shiono, T.; Shinogi, Y.; *J. Environ. Qual.* **2010**, *41*, 1131.
63. LOPES, A. S.; *Manual Internacional de Fertilidade do solo*, 2 ed., Ed. Potafos: Piracicaba, 1998.
64. Woods, W.; Em *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e uso deste conhecimento na Criação de Novas áreas*; Teixeira, W. G., Kern, D. C., Madari, B. E., Lima, H. N., Woods, W., eds.; Embrapa Amazônia Ocidental: Manaus, 2010, Cap. I.
65. Ernani, P. R. Em *Química do Solo e Disponibilidade de Nutrientes*, 2ª ed., Udesc: Lages, 2016.
66. Casagrande, J. C.; Alleoni, L. R. F.; Carmargo, O. A.; Borges, M.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2003**, *27*, 51.
67. Rheinheimer, D. S.; Alvarez, J. W. R.; Filho, B. D. O.; Silva, L. S.; Bortoluzzi, E. C.; *Cienc. Rural* **2005**, *35*, 562.