



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
DOUTORADO EM AGRONOMIA**

LETÍCIA CUNHA DA HUNGRIA

**BIOCARVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA COMO FORMA
DE MITIGAR A LIXIVIAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLOS**

**BELÉM
2022**

LETÍCIA CUNHA DA HUNGRIA

**BIOCARVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA COMO FORMA
DE MITIGAR A LIXIVIAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Agronomia da Universidade Federal Rural da Amazônia,
como parte das exigências para obtenção do título de
Doutora em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes

BELÉM
2022

LETÍCIA CUNHA DA HUNGRIA

BIOCARVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA COMO FORMA DE MITIGAR A LIXIVIAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Agronomia.

Data de aprovação: 27 de outubro de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes - Orientador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA – UFRA

Raphaël Marichal

Signature numérique de Raphaël
Marichal
Date: 2023.04.29 13:50:39 -03'00'

Dr. Raphael Marichal - Examinador 1
LA RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT - CIRAD

Edna Santos de Souza

Assinado de forma digital por Edna Santos de Souza
Dados: 2023.04.28 09:09:49 -03'00'

Dra. Edna Santos de Souza – Examinadora 2
UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDOESTE DO PARÁ - UNIFESSPA



Documento assinado digitalmente

MICHEL KEISUKE SATO

Data: 28/04/2023 14:19:36-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Michel Keisuke Sato – Examinador 3
INSTITUTO FEDERAL DO PARÁ - IFPA

Documento assinado digitalmente



JAMIL CHAAR EL HUSNY

Data: 28/04/2023 13:37:15-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Jamil Chaar El-Husny - Examinador 4
EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL - EMBRAPA

RESUMO GERAL

A cocoinocultura é uma grande geradora de resíduos, principalmente a casca de coco verde, resultante da produção de água de coco nas agroindústrias. Esses resíduos podem ser convertidos em biocarvão (BC) e quando enriquecido com a ureia podem mitigar as perdas de nitrogênio (N) pelo processo de lixiviação, quando aplicados ao solo, melhorando assim a qualidade edáfica. Neste contexto, os objetivos foram: caracterizar BCs de resíduos da casca do coco verde produzidos a 400, 500, 600 e 700 °C, avaliar a capacidade de adsorção de amônio (N-NH_4^+) e nitrato (N-NO_3^-) em solução, dos BCs produzidos nas temperaturas de 400 e 700 °C; e avaliar a lixiviação de N-NO_3^- e N-NH_4^+ em solos de texturas diferentes após a adição de biocarvões enriquecidos com ureia, bem como relacionar esta influência com a lixiviação de outros nutrientes (Ca, Mg e K) no solo. A elevação de temperatura para 700 °C produziu BCs mais alcalinos ($\text{pH}=10,8$) e com pH_{PCZ} duas vezes maior comparado ao produzido a 400 °C. Em temperaturas mais altas, BCs apresentaram maiores concentrações de K e Ca. Os BCs produzidos em menores temperaturas têm maiores rendimentos, conteúdo de material volátil e carbono fixo. A CTC e a CTA foram aumentadas em 2 e 4 vezes em BCs produzidos a temperatura de 700 °C, que exibiu capacidade máxima em adsorver N-NH_4^+ e N-NO_3^- superiores a 17 e 70%, respectivamente, quando comparado aos BCs produzidos a 400 °C. O BC produzido a 700 °C, por ter apresentado maior capacidade de adsorção de N e melhores características físico-químicas foi utilizado no teste de lixiviação. Foram utilizadas duas doses de ureia, 200 mg kg^{-1} (100%) e 100 mg kg^{-1} de solo (50%) como unidades experimentais controles, para serem adicionadas ao BC. Os tratamentos foram os seguintes: 50% (T1) e 100% (T8) da dose de ureia, 50% de ureia + 10% de BC (T2), 50% de ureia + 20% de BC (T3), 50% de ureia + 30% de BC (T4), 100% de ureia + 10% de BC (T5), 100% de ureia + 20% de BC (T6), 100% de ureia + 30% de BC (T7). Após a aplicação dos tratamentos nos solos, foram realizados os eventos de lixiviação após 3, 7, 14, 21 e 28 dias, sendo o material lixiviado coletado para posterior análise de concentração de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Ca, Mg e K. Os resultados demonstram que a utilização de BC enriquecido com ureia (tratamentos T2 e T6), reduziram em até 6 e 93%, respectivamente, a lixiviação de N-NH_4^+ durante os 28 dias de avaliação, comparativamente aos seus respectivos tratamentos controles em solo muito argiloso, e 32% (T4) e 48% (T6) em solo de textura predominantemente arenosa. Redução para a lixiviação de N-NO_3^- , nos tratamentos T4 e T6, também foi observada. Correlações diferentes foram observadas entre a lixiviação dos nutrientes nos solos estudados. O produto da adição de biocarvão da casca do coco verde produzido a 700 °C na composição de fertilizantes minerais, particularmente a ureia, configura-se em material com alto potencial para a mitigação das perdas de N inorgânico nos solos, Ca, Mg e K, independente da textura.

Palavras-chave: resíduos da cocoinocultura; termodegradação; capacidade adsortiva; Liberação de N; solo argiloso.

GERENAL ABSTRACT

Coconut farming is a major generator of waste, mainly green coconut husk, resulting from the production of coconut water in agro-industries. These residues can be converted into biochar (BC), a carbonaceous product, from the biomass thermodegradation. When added to urea, BC can constitute a sustainable alternative for the use of these residues and as a potential nitrogen (N) losses mitigator through the leaching process, when applied to the soil, thus improving edaphic quality. In this context, the objectives were: to characterize BCs from green coconut husk residues produced at 400, 500, 600 and 700 °C, to evaluate the adsorption capacity of ammonium (N-NH_4^+) and nitrate (N-NO_3^-) in solution, of the BCs produced at temperatures of 400 and 700 °C; and to evaluate the leaching of N-NO_3^- and N-NH_4^+ in soils of different textures after the addition of urea-enriched biochars, as well as to relate this influence with the leaching of other nutrients (Ca, Mg and K) in the soil. Increasing the temperature to 700 °C produced BCs that were more alkaline ($\text{pH}=10.8$) and with a pH_{PCZ} twice as high compared to that produced at 400 °C. At higher temperatures, BCs showed higher K and Ca concentrations. BCs produced at lower temperatures have higher yields, volatile material content and fixed carbon. CEC and AEC were increased by 2 and 4 times in BCs produced at a temperature of 700 °C, which exhibited maximum capacity to adsorb N-NH_4^+ and N-NO_3^- higher than 17 and 70%, respectively, when compared to BCs produced at 400°C. The BC produced at 700 °C, due to its higher N adsorption capacity and better physicochemical characteristics, was used in the leaching test. Two urea doses, 200 mg kg^{-1} (100%) and 100 mg kg^{-1} of soil (50%) were used as experimental control units, to be added to BC. The treatments were as follows: 50% (T1) and 100% (T8) of the urea dose, 50% urea + 10% BC (T2), 50% urea + 20% BC (T3), 50% urea + 30% BC (T4), 100% urea + 10% BC (T5), 100% urea + 20% BC (T6), 100% urea + 30% BC (T7). After the application of the treatments in the soils, the leaching events were carried out after 3, 7, 14, 21 and 28 days, and the leached material was collected for further analysis of the concentration of N-NH_4^+ and N-NO_3^- . The results demonstrate that the use of BC enriched with urea (T2 and T6 treatments) reduced by up to 6 and 93%, respectively, the leaching of N-NH_4^+ during the 28 days of evaluation, compared to their respective control treatments in very clayey soil, and 32% (T4) and 48% (T6) in predominantly sandy textured soil. Reduction for N-NO_3^- leaching, in treatments T4 and T6, was also observed. Different correlations were observed between nutrient leaching in the studied soils. The product of the addition of biochar from the green coconut husk produced at 700 °C in the composition of mineral fertilizers, particularly urea, is a material with high potential for mitigating the losses of inorganic N in soils, Ca, Mg and K, regardless of texture.

Keywords: cocoinoculture residues; thermodegradation; adsorptive capacity; N release; clay soil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Divisão das partes vegetais do coco verde	11
Figura 2. Disposição inadequada de resíduos do coco verde em centros urbanos e indústrias beneficiadoras do fruto.....	12
Figura 3. Secagem da biomassa em estufa (a); resíduos de coco fragmentados após secagem (b); materiais acondicionados em cacinhos de porcelana (c); tipo de forno utilizado para a produção dos biocarvões (d); cacinhos com materiais antes da pirólise (e); produto final da pirólise de resíduos de coco em temperatura de 400 °C (f).....	23
Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de biocarvões de resíduos de coco obtidos em 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C) e 700 °C (D).....	31
Figura 5. Influência do pH na remoção de NH_4^+ (a) e NO_3^- (b) por biocarvões de resíduos de coco produzidos em temperaturas de 400 e 700 °C.....	33
Figura 6. Isotermas de adsorção de NH_4^+ e NO_3^- em biocarvões de resíduos de coco verde produzidos em temperaturas de 400 e 700 °C.....	34
Figura 7. Localização geográfica do município de coleta dos resíduos do coco verde.....	46
Figura 8. Produto resultante da mistura de biocarvão e ureia.....	46
Figura 9. Teste de lixiviação de N em colunas conduzido em casa de vegetação.....	48
Figura 10. Liberação cumulativa de amônio (N-NH_4^+) e nitrato (NO_3^-) sob diferentes combinações de biocarvão e ureia, em dois tipos de solo durante o ciclo de 28 dias.....	49
Figura 11. Análise de componentes principais para a relação de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e Ca, Mg e K em solo muito argiloso e predominantemente arenoso, durante cinco semanas.....	52
Figura 12. Correlação da lixiviação de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), Ca, Mg e K em solo muito argiloso (A) e predominantemente arenoso (B), durante cinco semanas.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades químicas dos resíduos do coco antes do processo de pirólise.....	22
Tabela 2. Propriedades gravimétricas dos biocarvões estudados.....	28
Tabela 3. Propriedades químicas dos biocarvões estudados.....	29
Tabela 4. Grupos funcionais de superfície nos biocarvões estudados.....	31
Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção de N-NH_4^+ e N-NO_3^- por biocarvões de resíduos de coco, obtidos em temperaturas de 400 °C e 700 °C.....	34
Tabela 6. Características químicas e granulométricas dos solo.....	47
Tabela 7. Autovalores e porcentagem de variabilidade explicada para cada componente e correlação.....	53
Tabela 8. Cargas fatoriais (loadings) da correlação entre variáveis e componentes principais.....	53

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

Al	Alumínio
BC	Biocarvão
Ca	Cálcio
CE	Condutividade Elétrica
CF	Carbono Fixo
CTA	Capacidade de Troca de Ânions
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
g	Gramas
$H^+ + Al^{+3}$	Acidez Potencial
ha	Hectare
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
K	Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
kg	Quilo
L	Litro
mg	Miligrama
Mg	Magnésio
min	Minuto
mL	Mililitro
MV	Materiais Voláteis
MO	Matéria Orgânica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio gasoso
N ₂ O	Óxido Nitroso
NH ₄ ⁺	Amônio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de Amônio
NO ₃ ⁻	Nitrato
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
S	Enxofre
V%	Saturação por bases

SUMÁRIO

RESUMO GERAL

GENERAL ABSTRACT

1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	11
---------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS.....	16
-------------------------	-----------

2. CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE COCO VERDE EM ADSORVER NITROGÊNIO AMONÍACAL E NÍTRICO

RESUMO

2.1 Introdução.....	21
----------------------------	-----------

2.2 Material e Métodos.....	22
------------------------------------	-----------

2.2.1 Coleta e caracterização da casca de coco.....	22
---	----

2.2.2 Produção e caracterização dos biocarvões.....	23
---	----

2.2.2.1 Análises gravimétricas.....	24
-------------------------------------	----

2.2.2.2 Análises químicas.....	25
--------------------------------	----

2.2.2.3 Análises físicas.....	26
-------------------------------	----

2.2.3 Potencial de adsorção de nitrogênio.....	26
--	----

2.2.4 Análise estatística.....	27
--------------------------------	----

2.3 Resultados e discussão.....	28
--	-----------

2.3.1 Propriedades dos biocarvões.....	28
--	----

2.3.1.1 Propriedades gravimétricas.....	28
---	----

2.3.1.2 Propriedades químicas.....	29
------------------------------------	----

2.3.1.3 Propriedades físicas.....	31
-----------------------------------	----

2.3.2 Potencial de adsorção de nitrogênio.....	32
--	----

2.3.2.1 Influência do pH.....	32
-------------------------------	----

2.3.2.2 Isotermas de adsorção.....	33
------------------------------------	----

2.4 Conclusão.....	36
---------------------------	-----------

REFERÊNCIAS.....	37
-------------------------	-----------

3. CAPÍTULO III - BIOCARVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA REDUZ A LIXIVIAÇÃO DE NITRATO E AMÔNIO EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES

RESUMO

3.1 Introdução.....	44
----------------------------	-----------

3.2 Material e Métodos.....	45
------------------------------------	-----------

3.2.1	Preparo do biocarvão e da mistura com ureia.....	45
3.2.2	Coleta e propriedade dos solos testados.....	47
3.2.3	Tratamentos e teste de lixiviação.....	47
3.2.4	Análises químicas do material lixiviado.....	48
3.2.5	Análises estatísticas.....	49
3.3	Resultados e discussão.....	49
3.3.1	Efeito do ureia+biocarvão na lixiviação de N dos solos.....	49
3.3.2	Análise multivariada da correlação da lixiviação de N, Ca, Mg e K.....	52
3.4	Conclusão.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Resíduos da produção de água de coco

No Brasil, país com produção gigantesca no setor agroindustrial, é lícito afirmar que uma grande quantidade de biomassa residual também é gerada. Um exemplo são os resíduos resultantes do processamento nas agroindústrias e pós-consumo *in natura* do coco verde, compostos basicamente de casca, concha e fibra (Figura 1), que juntos podem corresponder até 85% do peso bruto do fruto. Em 2021, o Brasil foi mundialmente *rankeado* como o quinto maior produtor de coco verde, atingindo quase 2 bilhões de frutos produzidos, gerando o equivalente a mais de 50 milhões de toneladas de resíduos (IBGE, 2021).

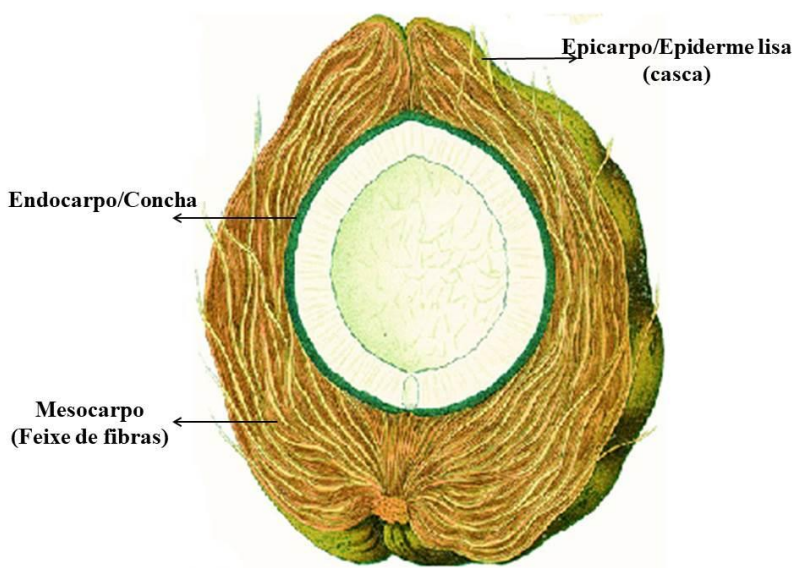


Figura 1. Divisão das partes vegetais do coco verde.

Os frutos, dependendo da destinação da produção, são aproveitados de forma diferentes na indústria e no mercado em que o consumo é *in natura*, resultando em porcentagens distintas de materiais descartados. Na agroindústria, o aproveitamento atinge até 35% do fruto, considerando que além da água de coco (20%) também é utilizada a polpa (15%) para a fabricação de subprodutos como coco ralado, farinha de coco, óleo e leite de coco, dentre outros (ROSA et al., 2001). Por outro lado, quando os frutos são comercializados de forma direta para atender o consumo *in natura*, o aproveitamento, na maioria das vezes, é limitado ao consumo apenas da água, restando cerca de 80% de resíduos (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002).

Sem destinação bem consolidada, especialmente quando se trata da venda direta do fruto, esses materiais são frequentemente dispostos de forma inadequada, permanecendo nos

locais de comercialização, em centros urbanos, praias, quintais e vias públicas, sujeitos somente à coleta realizada por meio de serviços de limpeza pública municipal (Figura 2). Mesmo quando coletados, tais resíduos tem como principais destinações os lixões e aterros sanitários, sem receber qualquer tipo de tratamento para controle de possíveis impactos ambientais. Isto contribui significativamente para a poluição do solo, água e ar dessas áreas, considerando a grande quantidade produzida. Além disso, é lenta a degradação do material em condições naturais, em função da alta relação carbono/nitrogênio, podendo alcançar até 12 anos o tempo para a total decomposição da biomassa (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; CARDOSO & GONÇALEZ, 2016).

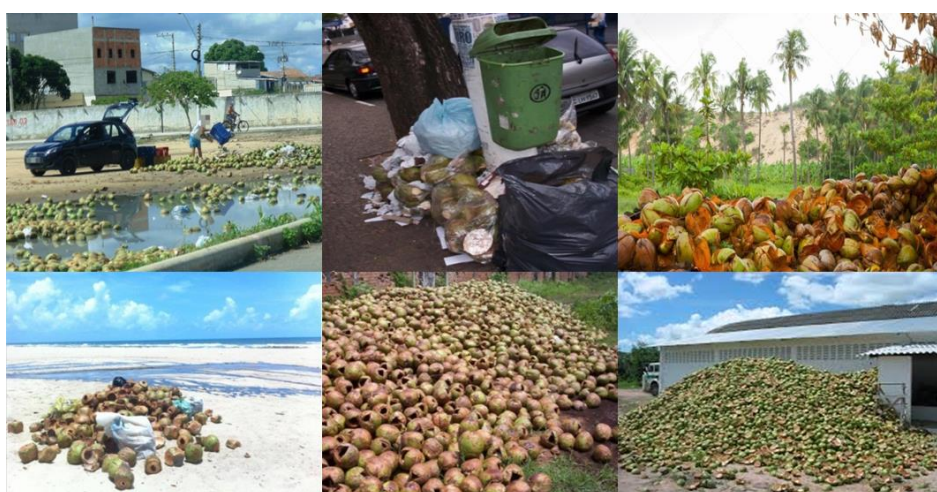


Figura 2. Disposição inadequada de resíduos do coco verde em centros urbanos e indústrias beneficiadoras do fruto.

As indústrias beneficiadoras, em contraste, devem tratar seus resíduos como passivo ambiental e, conforme lei vigente de nº 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), tais empresas são obrigadas a criar e utilizar instrumentos que demonstrem a sua capacidade de dar destinação final ambientalmente adequada e de realizar a gestão de seus resíduos adequadamente.

Biocarvão como tecnologia de aproveitamento de resíduos: processo de produção e características

Grande parte dos resíduos resultantes de atividades agrossilvopastoris, industriais e urbanas pode ser aproveitada como condicionador de solos, reduzindo os problemas ambientais, pela gestão dos resíduos, e melhorando a fertilidade dos solos, como é o caso dos biocarvões (BCs). Em função de suas características físico-químicas, os biocarvões podem contribuir para o armazenamento de carbono a longo prazo e a adsorção e degradação de

poluentes (SNEATH; HUTCHINGS; DE LEIJ, 2013), se constituindo em biotecnologia de baixo custo e ecologicamente correta (LAHORI et al., 2017).

O biocarvão é um produto sólido, de alta recalcitrância, derivado da termodegradação (pirólise) de materiais orgânicos em condições de baixa oxigenação e temperatura controlada (200 a 800 °C) (LEHMANN; JOSEPH, 2015; ZHANG et al., 2016; WANG; GAO; FANG, 2018). De forma geral, o processo pirolítico da biomassa bruta fornece um produto que, além de alto teor de carbono (C), é estruturalmente poroso, possui grande área de superfície específica, elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e alta densidade de cargas negativas e grupos funcionais de superfície (AHMED et al., 2016; SATTAR et al., 2019).

A formação das características físico-químicas do biocarvão exhibe efeito primário da matéria-prima utilizada, que somada às condições operacionais como a temperatura de pirólise, tempo de residência no reator e taxa de aquecimento (HAGNER et al., 2016), originam biocarvões com propriedades heterogêneas e que podem ser utilizados para fins distintos (LI et al., 2018; AWAD et al., 2018). Em geral, os biocarvões produzidos em altas temperaturas (~700 °C) tendem a exibir as mais ampliadas áreas superficiais e densidades de cargas negativas, além de maiores tamanhos de poros e estrutura porosa mais bem organizada, que são características controladoras da capacidade adsorptiva desses materiais (CHIA; DOWNIE; MUNROE, 2015).

O tratamento de pirólise da biomassa para a produção do biocarvão reduz o volume do material de origem em 44-90% (ABDELHAFEZ; ABBAS; LI, 2017). Então, dentre os impactos imediatos da conversão podem ser citados: (i) a viabilização da redução do volume e acúmulo de biomassas remanescentes e (ii) a manutenção da saúde ambiental e humana, por meio da destinação ambientalmente correta desses materiais. Além disso, em muitos estudos, o biocarvão tem sido testado para diversos fins que incluem a utilização da sua capacidade de recuperar recursos nutricionais dos resíduos, funcionando como bioissorvente e biofertilizante, o que pode reduzir gradualmente a dependência em relação à fertilizantes minerais na produção agrícola (KIZITO et al., 2018).

Uso da capacidade adsorptiva de biocarvões para aumento da eficiência de fertilizantes nitrogenados

O potencial adsorptivo dos biocarvões tem sido associado à fisiossorção desses materiais, possibilitando o seu uso como fertilizante de liberação lenta e, assim, na biodisponibilidade de nutrientes (GONZÁLEZ et al., 2015; CHEN et al., 2018; AGHOGHOVWIA; HARDIE; ROZANOV, 2020). Dentre os mecanismos avaliados, tem-se a

recuperação e reutilização de nutrientes em águas residuais de atividade agropecuária (GIDAY, 2019), sendo muitos estudos direcionados para uso da alta capacidade adsorviva dos biocarvões para utilização como biossorvente de baixo custo e fácil disponibilidade e eficiência na remoção de amônio (NH_4^+) (ZHANG; WHANG, 2016; FIDEL et al., 2018; EBRAHIMZADEH OMRAN et al., 2020; MUNAR-FLORES et al., 2021) e nitrato (NO_3^-) de ambientes aquosos (YIN et al., 2018; SANFORD et al., 2019).

Os biocarvões também têm sido utilizados para aumentar a eficiência de fertilizantes químicos, isto porque o biocarvão pode funcionar como meio orgânico base, para obtenção de um produto com potencial para reter e prolongar a permanência e a disponibilidade, particularmente, de N em solos sob agroecossistemas (QIAN; CHEN; CHEN, 2015; ZHAO et al., 2016; LUSTOSA FILHO et al., 2017; CHEN et al., 2018; COELHO et al., 2018).

Os fertilizantes nitrogenados são as fontes de nutrientes mais consumidas no mundo e desempenham papel essencial na produção agrícola. No entanto, o uso excessivo desses agroquímicos resulta de dois fatores simultâneos: a natureza complexa da dinâmica de N no solo submetida a diversas vias de perda imediata do elemento no ambiente e a baixa eficiência de uso de N (EUN), que comprometem a produtividade das culturas e o meio ambiente. Entende-se por EUN, a razão entre a quantidade de N aplicada via fertilizante e a quantidade recuperada pela biomassa (GIDAY, 2019).

Muitos foram os estudos ao longo dos anos, com o intuito de otimizar o uso de fertilizantes nitrogenados, como o ajuste de doses, parcelamento das aplicações e formas distintas de incorporação no solo. Alternativas relacionadas à tecnologia de produção de fertilizantes de eficiência aumentada também foram testadas, como a fabricação de produtos de liberação controlada. Particularmente, esta última tecnologia exclusiva para obtenção de fertilizantes configura-se em alto custo de produção.

Apesar da natureza elementar, de modo geral, pobre em N (<3%), o biocarvão quando aplicado diretamente no solo, sem qualquer modificação prévia, pode aumentar a retenção de N no ambiente edáfico, evitando perdas por processos de lixiviação, volatilização e emissão de óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio gasoso (N_2), ocasionadas pela imobilização e adsorção direta de N inorgânico pelo biocarvão (YIN et al., 2014; LIU et al., 2017; BORCHARD et al., 2019; POKHAREL et al., 2020; LIU et al., 2021). A suplementação de biocarvão com fertilizantes inorgânicos, como a ureia, pode potencializar esses mesmos efeitos citados anteriormente, resultando desta combinação um excelente fertilizante nitrogenado de liberação controlada. Por essa razão, em diversos estudos foram testados e evidenciados o efeito dessa combinação na disponibilidade gradual de N no solo em comparação ao uso

somente da ureia, revelando bons resultados como a redução de emissões de N_2O do solo em 24%-49% (ALHO et al., 2012; DAWAR et al., 2021), diminuição da lixiviação de NO_3^- em 35-52% (AHMED et al., 2019; KARHU et al., 2021) e aumento da EUN em até 59% (LIAO et al., 2020).

Nesse contexto, as hipóteses do estudo são: biocarvão da casca de coco verde apresenta características que favorecem a adsorção de N; e a aplicação combinada de doses de biocarvão da casca de coco verde e ureia no solo, reduz as perdas das formas amoniacal e nítrica do N pelo processo de lixiviação, prologando o tempo de residência do N no solo, quando comparada a aplicação somente da fonte química. Para testar as hipóteses, estudos específicos e complementares, divididos em dois capítulos foram conduzidos com os seguintes títulos e objetivos:

Capítulo II - CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE BIOCARVÃO DE CASCA DE COCO VERDE EM ADSORVER NITROGÊNIO AMONICAL E NÍTRICO

- Caracterizar BCs da casca do coco verde, produzidos a 400, 500, 600 e 700 °C e a avaliar a capacidade de adsorção de amônio ($N-NH_4^+$) e nitrato ($N-NO_3^-$) em solução, de BCs produzidos nas temperaturas de 400 e 700 °C;

Capítulo II – BIOCARVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA REDUZ A LIXIVIAÇÃO DE NITRATO E AMÔNIO EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES

- Avaliar a lixiviação de $N-NO_3^-$ e $N-NH_4^+$ em solos de texturas diferentes após a adição de biocarvões enriquecidos com ureia, bem como relacionar esta influência com a lixiviação de outros nutrientes (Ca, Mg e K) no solo.

REFERÊNCIAS

ABDELHAFEZ, A. A.; ABBAS, M. H. H.; LI, J. Biochar: The Black Diamond for Soil Sustainability, Contamination Control and Agricultural Production. In: HUANG, W. J.; **Engineering Applications of Biochar**. 2017.

AGHOGHOVWIA, M. P.; HARDIE, A. G; ROZANOV, A. B. Characterisation, adsorption and desorption of ammonium and nitrate of biochar derived from different feedstocks. **Environmental Technology**, pp. 1-14. 2020.

AHMED, A. A; FAWAZ, P.Q.; EUPKOUK, A.W. Biochar amended soils and crop productivity improvement. **Environmental Science Technology**, v. 42, pp. 5137-5143, 2016.

AHMED, R.; LI, Y.; MAO, L.; XU, C.; LIN, W.; AHMED, S.; AHMED, W. Biochar Effects on Mineral Nitrogen Leaching, Moisture Content, and Evapotranspiration after 15N Urea Fertilization for Vegetable Crop. **Agronomy**, v. 9, n. 6. 2019.

ALHO, C. F. B. V.; CARDOSO, A. S.; ALVES, B. J. R.; NOVOTNY, E. H. Biochar and soil nitrous oxide emissions. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5. 2012.

AWAD, Y. M; LEE, S. S.; KIM, K. H.; OK, Y. S.; KUZYAKOV, Y. Carbon and nitrogen mineralization and enzyme activities in soil aggregate-size classes: effects of biochar, oyster shells, and polymers **Chemosphere**, v. 198, pp. 40-48, 2018.

BORCHARD, N.; SCHIRRMAN, M.; CAYUELA, M. L.; KAMMANN, C.; WRAGEMONNIG, N.; ESTAVILLO, J. M.; FUERTES-MENDIZÁBAL, T.; SIGUA, G.; SPOKAS, K.; IPPOLITO, J. A.; NOVAK, J. Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions: A meta-analysis. **Science of the total Environment**, v. 651, n. 15, pp. 2354-2364. 2019.

CARDOSO, M. S. & GONÇALEZ, J. C. Aproveitamento da casca do coco-verde (Cocos nucifera L.) para produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 1, p. 321-330. 2016.

CARRIJO, O. A; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. **Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola**. Horticultura Brasileira, Brasília - DF , v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

CHEN, L., CHEN, Q.; RAO, P.; YAN, L.; SHAKIB, A.; SHEN, G. Formulating and Optimizing a Novel Biochar-Based Fertilizer for Simultaneous Slow-Release of Nitrogen and Immobilization of Cadmium. **Sustainability**, v.10, n.8, 2018

CHIA, C.; DOWNIE, A.; MUNROE, P. Characteristics of biochar: Physical and structural properties. In: J. LEHMANN, S. JOSEPH (Eds.). **Biochar for Environmental Management: Science, Technology, and Implementation**, 2. ed. New York, NY: Routledge, 2015, pp. 89-109.

COELHO, M. A.; FUSCONI, R.; PINHEIRO, L.; RAMOS, I. C.; FERREIRA, A.S. The combination of compost or biochar with urea and NBPT can improve nitrogen-use efficiency in maize. **Agrarian Science**, v. 90, n.2, 2018.

DAWAR, K.; FAHAD, S.; JAHANGIR, M. M. R.; MUNIR, I.; ALAM, S. S.; et al. Biochar and urease inhibitor mitigate NH_3 and N_2O emissions and improve wheat yield in a urea fertilized alkaline soil. **Scientific Reports**, v. 11, 17413. 2021.

EBRAHIMZADEH OMRAN, S.; SHORAFI, M.; ZOLFAGHARI, A. A.; SOLTANI TOOLAROOD, A. A. The effect of biochar on severity of soil water repellency of crude oil-contaminated soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 6, pp. 6022-6032, 2020.

FIDEL, R. B.; LAIRD, D. A.; SPOKAS, K. A. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. **Scientific reports**, v. 8, n. 17627, 2018.

GIDAY, O. Effect of type and rate of urea fertilizers on nitrogen use efficiencies and yield of wheat (*Triticum aestivum*) in Northern Ethiopia. **Congent Environmental Science**, v.5. n.1, 2019.

GONZÁLEZ, M.; CEA, M.; MEDINA, J.; GONZÁLEZ, A.; DIEZ, M. C.; CARTES, M.; MONREAL.; NAVIA, R. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science Total Environment**, v. 505, pp. 446–453, 2015.

HAGNER, M.; KEMPPAINEN, R.; JAUHAINEN, L.; TIILIKKALA, K.; SETÄLÄ, H. The effects of birch (*Betula* spp.) biochar and pyrolysis temperature on soil properties and plant growth. **Soil and Tillage Research**, v. 163, p. 224–234, 2016.

IBGE–INSTITUTO BRASILEIRA DE ESTATÍSTICA E GEOGRAFIA. **Levantamento Sistemática da Produção Agrícola**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso: 16 jun. 2021.

KARHU, K.; KALU, S.; SEPPANEN, A.; KITZLER, B.; VIRTANEN, E. Potential of biochar soil amendments to reduce N leaching in boreal field conditions estimated using the resin bag method. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 316, 107452, 2021.

KIZITO, S.; LUO, H.; LU, J.; BAH, H.; DONG, R.; WU, S. Role of Nutrient-Enriched Biochar as a Soil Amendment during Maize Growth: Exploring Practical Alternatives to Recycle Agricultural Residuals and to Reduce Chemical Fertilizer Demand. **Sustainability**, v. 11, n. 11, 3211, 2018.

LAHORI, A.H.; GUO, Z.; ZHANG, Z.; LI, R.; MAHAR, A.; AWASTHI, M.K., et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: prospects and challenges. **Pedosphere**, v. 27, pp. 991–1014. 2017.

LEHMANN, J & JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. 2nd ed. Routledge Press, London, U.K, 2015.

LIAO, J. LIU, X.; HU, A.; SONG, H.; CHEN, X.; ZANG, Z. Effects of biochar-based controlled release nitrogen fertilizer on nitrogen-use efficiency of oilseed rape (*Brassica napus* L.). **Scientific reports**, v. 10, 11063. 2020.

LI, S.; BARRETO, V.; LI, R.; CHEN, G.; HSIEH, Y. Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, pp. 136-146, 2018.

LIU, X.; SHI, Y.; ZHANG, Q.; LI, G. Effects of biochar on nitrification and denitrification mediated N₂O emissions and the associated microbial community in an agricultural soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, pp. 6649-6663, 2021.

LIU, Z.; HE, T.; CAO, T.; YANG, T.; MENG, J.; CHEN, W. Effects of biochar application on nitrogen leaching, ammonia volatilization and nitrogen use efficiency in two distinct soils. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 17, n.2, 2017.

LUSTOSA FILHO, J.; PENIDO, E. S.; CASTRO, P. P.; SILVA, C. A.; MELO, L. C. A. Copyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 10, p. 9043-9052, 2017.

MUNAR-FLOREZ, D. A.; VARÓN-CARDENAS, D. A.; RAMÍREZ-CONTRERAS, N. E.; GARCÍA-NÚÑEZ, J. A. Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. **Results in Chemistry**, v. 3, n. 100119, 2021.

POKHAREL, P.; MA, Z.; & CHANG, S. Biochar increases soil microbial biomass with changes in extra- and intracellular enzyme activities: a global meta-analysis. **Biochar**, v. 2, pp. 65-79, 2020.

QIAN, L.; CHEN, M.; CHEN, B. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes. **Journal of Soil and Sediments**, Berlin, v.15, p.1130-1138, 2015.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p. 6 (Comunicado Técnico, 54), 2001.

SANFORD, J. R.; LARSON, R. A.; RUNGE, T. Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation. **Science of The Total Environment**, v. 669, pp. 938-947, 2019.

SATTAR, M.S.; SHAKOOR, M.B.; ALI, S.; RIZWAN, M.; NIAZI, N. K.; JILANI, A. Comparative efficiency of peanut shell and peanut shell biochar for removal of arsenic from water. **Environmental Science and Pollution Research**, v, 26, pp. 18624-18635, 2019.

SNEATH, H.E., HUTCHINGS, T.R., DE LEIJ, F.A. Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene cocontaminated spoil. **Environmental Pollution**, v. 178, pp. 361–366. 2013.

WANG, B., GAO, B., FANG, J. Recent advances in engineered biochar productions and applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 22, pp. 2158–2207, 2018.

YIN, C.; FAN, F.; SONG A.; LI Z.; YU, W.; LIANG, Y. Different denitrification potential of aquatic brown soil in Northeast China under inorganic and organic fertilization accompanied by distinct changes of nirS- and nirK-denitrifying bacterial community. **European Journal of**

Soil Biology, v. 65, pp. 47–56. 2014.

YIN, Q.; REN, H.; WANG, R.; ZHAO, Z. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. **Science of The total Environment**, v. 631-632, pp. 895-903, 2018.

ZHAO, L.; CAO, X.; ZHENG, W.; SCOTT, J.W.; SHARMA, B.K.; CHEN, X. Coprolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers to Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** v. 4, n. 3, pp. 1630–1636, 2016.

ZHANG, J. & WANG, Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 5, pp. 3927-3934, 2016.

ZHANG, H., CHEN, C., GRAY, E.M., BOYD, S.E., YANG, H., ZHANG, D. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v. 276, pp. 1–6, 2016.

CAPÍTULO II

2. CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE COCOVERDE EM ADSORVER NITROGÊNIO AMONICAL E NÍTRICO

RESUMO

Os biocarvões (BCs) têm sido utilizados para adsorver elementos químicos em concentrações em que são considerados contaminantes, como N, P e metais e metaloides em solução aquosa ou no solo. A capacidade desses materiais em adsorver N, pode possibilitar o desenvolvimento de biofertilizantes nitrogenados de liberação lenta. Os BCs são obtidos da termodegradação de resíduos orgânicos e animal e suas propriedades adsorptivas são definidas, especialmente pela matéria-prima de origem e temperatura pirolítica utilizadas. O objetivo foi caracterizar BCs de resíduos de coco, produzidos sob quatro temperaturas de pirólise (400, 500, 600 e 700 °C) e avaliar a capacidade de adsorção de $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ em solução aquosa de BCs produzidos nas temperaturas de 400 e 700 °C. Nos BCs foram analisados o rendimento, material volátil (MV), teor de cinzas (TC), carbono fixo (CF), pH, condutividade elétrica (CE), ponto de carga zero (pH_{PCZ}), concentrações pseudo-totais de macronutrientes, capacidade de troca de cátions (CTC) e ânions (CTA), grupos funcionais, morfologia de superfície e grau de hidrofobicidade. Os testes de adsorção seguiram três etapas: 1) estudo cinético para determinar a relação entre a capacidade adsorptiva dos BCs e o tempo (de 1 a 24 h) de contato com a solução; 2) efeito do pH (em pH 4, 6 e 8) do meio sobre o potencial adsorptivo dos BCs; e 3) isotermas de adsorção (modelos de Lagmuir e Freundlich). A elevação de temperatura para 700 °C produziu BCs mais alcalinos ($pH=10,8$) e com pH_{PCZ} 2x maior comparado ao produzido a 400 °C. Em temperaturas mais altas BCs apresentaram maiores concentrações de K e Ca. Os BCs produzidos em menores temperaturas têm maiores rendimentos, conteúdo de MV e CF. A CTC e a CTA foram aumentadas em 2 e 4 vezes em BCs produzidos a temperatura de 700 °C, enquanto que a capacidade máxima de adsorção de $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ dos BCs foi 17 e 70% maior, respectivamente. Os BCs de 400 e 700 °C expressaram boa capacidade de adsorção de N, preferencialmente NH_4^+ , com destaque para aquele produzido a 700 °C. Os resultados indicam que ambos os BCs são promissores adsorventes de N amoniacal e nítrico, com potencial para serem utilizados como biofertilizante nitrogenado.

Palavras-chave: resíduo agroindustrial; *Cocos nucifera*; decomposição termoquímica; isotermas

2.1 Introdução

O nitrogênio (N) é um dos nutrientes mais importantes para o crescimento das plantas e produtividade das culturas (IBRAHIM et al., 2020; PUGA et al., 2020), fundamental para a formação de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas, componentes de membrana, clorofila, aminoácidos, aminas, fitormônios, entre outros (BANG et al., 2021). Devido o uso intensivo dos fertilizantes nitrogenados industriais, visando o aumento da produtividades das culturas, tem aumentado significativamente as emissões de N para a atmosfera e a contaminação do solo e água, afetando negativamente o meio ambiente e a saúde humana, conseqüentemente as mudanças climáticas (BOWLES et al., 2018; NORTON & OUYANG, 2019; RAI, 2019).

A aplicação excessiva de N em áreas agrícolas tem sido motivo de preocupação econômica e ambiental (YU et al., 2018), considerando que o amônio (NH_4^+) e o nitrato (NO_3^-), que representam as formas de N absorvidas por plantas e microrganismos, são susceptíveis à perdas por desnitrificação, lixiviação e escoamento superficial (IBRAHIM et al., 2020). Com isto, reduz a eficiência dos fertilizantes nitrogenados e aumenta os riscos de contaminação ambiental (LI et al., 2018; LI & CHEN, 2020), especialmente em regiões tropicais, com alta precipitação e temperatura (COVRE et al., 2022; DIAS et al., 2022; PEREIRA et al., 2022).

Vários mecanismos têm sido adotados para mitigar as perdas do N na agricultura, como sistemas de produção integrados com menor entrada de insumos, adubação antes do período chuvoso, parcelamento das adubações, uso de calcário para aumento do pH, uso de fertilizantes de liberação lenta, e a aplicação de fontes ricas em carbono como o biocarvão (MAHMUD et al., 2021). O biocarvão é um material sólido, estruturalmente poroso e de alta recalcitrância, resultante da pirólise de resíduos orgânicos em condições controladas de oxigênio e temperatura (LEHMANN & JOSEPH, 2012), com características físico-químicas que variam conforme a temperatura de pirólise e o material usado para produção (AWAD et al., 2018; LI et al., 2018).

Diversos estudos têm indicado o uso de biocarvões para a remoção de NH_4^+ e NO_3^- de ambientes aquosos (AGHOGHOVWIA et al., 2022; FIDEL et al., 2018; MUNAR-FLOREZ et al., 2021; SANFORD et al., 2019; YIN et al., 2018; ZHANG & WANG, 2016), devido à alta capacidade adsorptiva, baixo custo e facilidade na produção. Além disso, o potencial de fisiossorção dos biocarvões sugere que esses materiais podem ser utilizados como fertilizantes de liberação lenta de nutrientes (AGHOGHOVWIA et al., 2022; CHEN et al., 2018; GONZÁLEZ et al., 2015). Portanto, o enriquecimento de biocarvões com N oriundo de

ambientes aquosos contaminados por NH_4^+ e NO_3^- , seguido de aplicação na agricultura, constitui uma alternativa interessante para a mitigação da contaminação ambiental e para a melhoria do aproveitamento do N em áreas agrícolas (JELLALI et al., 2022; KESKINEN et al., 2021).

A aplicação combinada de fontes químicas e orgânicas de N tem sido indicada para uma agricultura sustentável e favorável ao meio ambiente (ZHAO et al., 2019). Na Amazônia, os resíduos gerados na cadeia produtiva do coco verde podem ser explorados como fonte de biomassa para a produção de biocarvão, tendo em vista que apenas 15% do conteúdo dos frutos é aproveitado na indústria. Além disso, o biocarvão produzido com esses resíduos pode ter potencial de uso na remoção de NH_4^+ e NO_3^- de corpos hídricos contaminados, o que raramente foi avaliado. Nesse sentido, os objetivos deste estudo foram caracterizar biocarvões de resíduos de coco, produzidos sob quatro temperaturas de pirólise (400, 500, 600 e 700 °C) e avaliar os BCs obtidos em menor e maior temperatura quanto à capacidade de adsorção de N- NH_4^+ e N- NO_3^- .

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Coleta e caracterização da casca de coco

Os resíduos do processamento de água de coco (casca + fibra + concha) e do fruto *in natura* foram coletados em estabelecimentos comerciais da região metropolitana de Belém, norte do Brasil (1° 27' 31" S 48° 26' 04" W), onde são encontrados em grandes quantidades. Após a coleta, a biomassa foi lavada e seca em estufa a 60 °C por 72 h, até atingir peso constante. O material seco foi triturado em moinho de facas do tipo Willey para separação da fração 60-100 mesh, visando a caracterização química (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização química dos resíduos do coco antes do processo de pirólise.

Características	Unidade	Antes da pirólise
pH	-	3,85
Condutividade elétrica (CE)	$\mu\text{S cm}^{-1}$	31,32
P	g kg^{-1}	0,94
K	g kg^{-1}	10,3
Ca	g kg^{-1}	1,50
Mg	g kg^{-1}	0,80
S	g kg^{-1}	1,60

As análises químicas foram realizadas em duplicata. O (pH) foi analisado em água, na proporção 1:10 (sólido: solução), usando potenciômetro (PHTEK, modelo PHS-3B)

(SINGH et al., 2017). A condutividade elétrica (EC) foi determinada no mesmo extrato, usando condutivímetro (QUIMIS®, modelo STD Q405M). As concentrações pseudototais de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) foram extraídas por digestão ácida em forno de micro-ondas (MCGRATH & CUNLIFFE, 1985). Para tanto, uma amostra de 0,5 g do material foi acondicionada em tubos de Teflon, seguido da adição de solução ácida (HCl:HNO₃). Os extratos foram diluídos com água ultrapura a um volume final de 50 mL e filtrados (PTFE 0,45 µm). A quantificação foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, modelo DRC II, Perkin Elmer).

2.2.2 Produção e caracterização dos biocarvões

Os resíduos foram fragmentados em pequenos pedaços e, em seguida, transferidos para cadinhos de cerâmica com tampa, para evitar o fluxo de oxigênio, e pirolisados em forno do tipo mufla (Quimis, modelo Q318M24) à uma taxa de aquecimento de 3.3 °C min⁻¹, com um tempo de residência de 30 min (DIAS et al., 2019). Após atingir as temperaturas desejadas (400, 500, 600 e 700 °C), as amostras foram mantidas no forno por 1 h (pirólise lenta) (Figura 3). Os biocarvões foram então macerados e peneirados (100 mesh) para padronização do tamanho das partículas e análises gravimétricas, químicas e físicas.



Figura 3. Secagem da biomassa em estufa (a); resíduos de coco fragmentados após secagem (b); materiais acondicionados em cadinhos de porcelana (c); tipo de forno utilizado para a produção dos biocarvões (d); cadinhos com materiais antes da pirólise (e); produto final da pirólise de resíduos de coco em temperatura de 400 °C (f).

2.2.2.1 Análises gravimétricas

O rendimento dos biocarvões foi obtido de acordo com a Eq. 1 (DÁ ROZ et al., 2015):

$$\text{Rendimento (\%)} = (MI/MF) \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que,

MI é a massa inicial da biomassa antes da pirólise utilizada (em g); e

MF é a massa final da biomassa após pirólise (em g)

Para determinar o conteúdo de material volátil (MV), 1 g de biocarvão foi inserido em cadinho de porcelana e aquecido em forno-mufla a 105 °C por 18 h. Para a estimativa de MV, o BC foi determinado em forno-mufla pré-aquecido a 950 °C, por 10 min, retirado e transferido para dessecadora, e após resfriamento foram registrados os pesos (SINGH et al., 2017), e calculados conforme a Eq. 2:

$$\text{MV(\%)} = \frac{MI - MF}{MI} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que,

MI é a massa inicial do biocarvão seco a 105 °C (em g); e

MF é a massa final do biocarvão após o volatilizado a 950 °C (em g)

O teor de cinzas (TC) foi determinado com a produção de biocarvão à 750 °C (taxa de 5 °C min⁻¹ por 6 h) e à 105 °C por 12 h. O produto final foi transferido para dessecadora, visando a pesagem do material. Os teores de cinzas foram estimados de acordo com a Eq. 3:

$$\text{TC (\%)} = \frac{MI - MF - Mr}{MI} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que,

MI é a massa inicial do biocarvão seco a 105 °C (em g);

MF é a massa final do biocarvão após o volatilizado a 950 °C (em g)

Mr é a massa final residual do biocarvão após aquecimento em 750 °C (em g)

O teor de carbono fixo (CF) foi obtido pela Eq. 4:

$$CF(\%) = 100 - (TC + MV) \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que,

TC é o teor de cinzas (%)

MV é o conteúdo de material volátil (%)

2.2.2.2 Análises químicas

O pH foi determinado em água, na razão de 1:10 (sólido: solução), usando potenciômetro (PHTEK modelo PHS-3B) (SINGH et al., 2017). A CE foi mensurada no mesmo extrato, usando condutivímetro (QUIMIS®, modelo STD Q405M). O PCZ foi determinado de acordo com Uchimiya et al. (2011), usando potenciômetro (PHTEK modelo PHS-3B).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método da troca compulsiva, usando nitrato de amônio (NH_4NO_3), seguindo adaptações da metodologia descrita por Singh et al. (2017). A capacidade de troca aniônica (CTA) foi estimada de acordo com a metodologia proposta por Nakahara & Wada (1993) e modificado por Ito (2018). Resumidamente, em tubos com capacidade para 50 mL, em 100 mg de BC foram adicionados 20 mL de NH_4NO_3 (1 M), agitados durante 20 min e filtrado. O material retido no filtro filtrado foi lavado com 20 mL de isopropanol (para a retirada do excesso de NO_3^- e NH_4^+) e em seguida agitado com 20 mL de KCl 1 M (para retirada compulsiva do NO_3^- e NH_4^+ retido nas cargas). O NH_4^+ contido na solução de KCl foi quantificado, utilizando o método colorimétrico de salicilato (HAGEMANN et al., 2017). O NO_3^- foi quantificado diretamente através da absorvância do extrato (TEIXEIRA et al., 2017). A CTC e CTA (mmolc kg^{-1}) foram calculadas normalizando as quantidades de NH_4^+ ou NO_3^- com a massa de biocarvão utilizada.

As concentrações pseudototais de P, K, Ca, Mg e S foram extraídas por digestão ácida em forno de micro-ondas, na proporção 3:1 (HCl:HNO₃) (MCGRATH & CUNLIFFE, 1985), em duplicata. Para tanto, uma amostra de 0,5 g de material foi pesada e acondicionada em tubos de Teflon, seguido de adição da solução ácida (HCl:HNO₃). Os extratos foram então diluídos com água ultrapura a um volume final de 50 mL e filtrados (PTFE 0,45 μm). A quantificação foi realizada usando ICP-MS (Perkin Elmer).

Os grupos funcionais ácidos (carboxílicos, fenólicos e lactônicos) e básicos totais de

superfície dos biocarvões foram determinados de acordo com o método titulométrico de Boehm, seguindo a metodologia descrita por Tsechansky & Graber (2014), que consiste na neutralização de grupos básicos com solução padrão de HCl e neutralização de grupos ácidos com NaHCO₃, Na₂CO₃ e NaOH.

2.2.2.3 Análises físicas

As imagens para análises microscópicas de superfície foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Tescan, modelo Vega 3 LMU), com detector de elétrons secundários e filamento de tungstênio, após recobrimento das amostras com ouro em metalizador (Denton Vacuum, modelo Desk V).

A hidrofobicidade foi determinada a partir do teste de penetração de gota de água, que registra o tempo necessário para a infiltração das gotículas nos biocarvões, seguindo metodologia mencionada por King (1981). Para o teste, os biocarvões foram dispostos em placas de petri, em triplicata, receberam três gotas de água com uma pipeta Pasteur a uma altura de 100 mm acima da superfície das amostras. De acordo com o tempo, as amostras foram classificadas em: hidrofílicas (<5 s), ligeiramente hidrofóbicas (6–60 s), fortemente hidrofóbicas (61–600 s), gravemente hidrofóbicas (601–3600 s) e extremamente hidrofóbicas (> 3600 s) (Bisdorn et al., 1993).

2.2.3 Potencial de adsorção de nitrogênio

Para os testes de adsorção, biocarvões (400 e 700 °C) foram previamente lavados com HCl para remoção de sais solúveis e álcalis que poderiam interferir nas análises. Os ensaios foram conduzidos em triplicata e considerando três etapas que permitam determinar o tempo de equilíbrio de adsorção (cinética), o pH ideal e as isotermas de adsorção.

A cinética (capacidade de adsorção em função do tempo) foi determinada à 25 °C, em pH natural (próximo de 7). Para tanto, amostras de 100 mg de biocarvão foram inseridas em tubos de teflon de 50 mL, seguido da adição de 20 mL de solução de NH₄NO₃. Os tubos foram agitados horizontalmente à 120 rpm, em temperatura ambiente. O sobrenadante adsorvido foi coletado em diferentes intervalos de tempo que variaram de 1 a 24 h (a cada 1 hora). Após isso, as amostras foram filtradas, a concentração de NH₄⁺ foi quantificada seguindo o método colorimétrico de salicilato (HAGEMANN et al., 2017), e a concentração de NO₃⁻ foi quantificada através da absorbância do extrato (TEIXEIRA et al., 2017).

A capacidade de adsorção de NH₄⁺ e NO₃⁻ foi estimada em pH 4, 6 e 8, cujos valores

foram ajustados com 0,1 M NaOH e 0,1 M HCl. As amostras foram agitadas em tubos de teflon de 50 mL à 120 rpm e 25 °C, durante 8 h. O sobrenadante foi filtrado e separado e, após isso, o NH_4^+ foi quantificado de acordo com o método colorimétrico de salicilato (HAGEMANN et al., 2017) e o NO_3^- foi quantificado através da absorvância do extrato (TEIXEIRA et al., 2017).

As taxas de eficiência de remoção (ER) de NH_4^+ e NO_3^- pelos biocarvões nas soluções, em função do pH, foram determinadas de acordo com a Eq. 5 (ZHANG et al., 2021):

$$\text{ER (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que,

C_0 é a concentração de adsorvato inicial;

C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1})

Para determinar as isotermas de adsorção, 20 mL de solução de NH_4NO_3 foram adicionadas em tubos de teflon contendo 100 mg de biocarvão, com concentrações de 5, 10, 20 e 40 mg g^{-1} de NH_4^+ e 17,2; 34,4; 68,8 e 137,6 mg g^{-1} de NO_3^- . Os tubos foram agitados à 120 rpm, 25 °C, durante 8 h para atingir o equilíbrio. O sobrenadante foi filtrado e analisado em espectrofotômetro UV-VIS.

Para descrever as isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir (Eq. 6) e Freundlich (Eq. 7) foram usados.

$$\text{Modelo de Langmuir: } q_e = \frac{kl \cdot q_m C_e}{1 + kl C_e} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{Modelo de Freundlich: } q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que,

q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de sorção de equilíbrio no adsorvente;

C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato no equilíbrio de adsorção,

q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção de adsorventes;

k_l (mg L^{-1}) foi a constante de Langmuir, e

K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) e n foram as constantes de Freundlich.

2.2.4 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas usando o software STATISTICA, versão 10.0. Os resultados das propriedades físico-químicas dos biocarvões foram testados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk. Análises de variância ($p < 0,05$) foram realizadas

para determinar o efeito das temperaturas sobre as propriedades dos biocarvões e as capacidades máximas de adsorção. Quando significativo, as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Propriedades dos biocarvões

2.3.1.1 Propriedades gravimétricas

O aumento da temperatura de pirólise dos resíduos diminuiu ($p < 0,05$) o rendimento dos biocarvões em aproximadamente 9% (Tabela 2). Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que frações mais reativas (hemicelulose) da biomassa são imediatamente decompostas em temperaturas mais baixas ($\sim 400^\circ\text{C}$), enquanto compostos orgânicos com estruturas mais recalcitrantes e de alto peso molecular (lignina) não são completamente degradados (HADDAD et al., 2018; DA RÓZ et al., 2015). Resultados similares foram observados com a pirólise de casca de arroz e bagaço da cana-de-açúcar entre as temperaturas de $300\text{-}700^\circ\text{C}$ e $350\text{-}700^\circ\text{C}$, respectivamente (NWAJIAKU et al., 2018), bem como resíduos de açaí na mesma faixa de temperatura avaliada no presente estudo (DIAS et al., 2019).

Tabela 2. Propriedades gravimétricas dos biocarvões estudados.

Propriedades	Und.	Temperatura ($^\circ\text{C}$)			
		400	500	600	700
Rendimento	%	39,4 a	33,7 b	32,8 b	30,7 b
Matéria Volátil (MV)	%	30,6 a	16,5 b	9,4 c	7,1 c
Teor de Cinzas (TC)	%	53,6 b	59,8 b	81,0 a	89,9 a
Carbono Fixo (CF)	%	15,8 b	23,8 a	9,6 b	3,0 c

Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

O MV dos biocarvões diminuiu significativamente com o aumento de temperatura (Tabela 2). Além da perda de componentes lignocelulósicos, o aquecimento progressivo das partículas da biomassa leva a perdas consideráveis de substâncias voláteis (CO , H_2 , CH_4 e CO_2) ou compostos orgânicos condensáveis (ácidos acéticos e metanol) do material sólido, através de reações de desidratação, descarbonilação e descarboxilação (RHODES et al., 2008).

O aumento da temperatura elevou o conteúdo de cinzas nos biocarvões, variando de 53,6 a 89,9% entre 400 e 700°C , com diferença significativa somente a partir de 600°C (Tabela 2). Este acúmulo de cinzas está relacionado com a volatilização de N, C, H e a resistência à volatilização apresentada por sais inorgânicos (Ca, K, Mg e P) (DOMINGUES et

al., 2017) durante o aquecimento da biomassa, que se transformam em óxidos, hidróxidos e carbonatos, permanecendo nos biocarvões mesmo em altas temperaturas (ZHANG et al., 2017).

O conteúdo de FC aumentou quando a temperatura foi elevada de 400 para 500 °C, e houve decréscimo ($p < 0,05$) de C mais estável a partir de temperaturas mais altas, atingindo 3% na temperatura de 700 °C (Tabela 2). A degradação/volatilização de compostos menos estáveis tende a ser fortalecida temperaturas mais baixas, permanecendo somente materiais altamente estáveis com o aumento de temperatura (ZHAO et al., 2016).

2.3.1.2 Propriedades químicas

As maiores temperaturas de pirólise (600 e 700 °C) produziram biocarvões mais alcalinos ($\text{pH} > 10$) (Tabela 3). A degradação de grupos funcionais ácidos (-COOH) em altas temperaturas contribui com valores mais altos de pH, além do aumento do teor de cinzas, que promove o caráter mais alcalino dos biocarvões (JIN et al., 2016; LORENZ & LAL, 2014).

Tabela 3. Propriedades químicas dos biocarvões estudados.

Propriedades	Temperatura (°C)			
	400	500	600	700
pH (em água)	7,7 b	9,7 a	10,7 a	10,8 a
Ponto de carga zero	4,0 b	4,0 b	8,0 a	8,0 a
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	25,5 c	34,3 b	39,7 b	49,1 a
Fósforo total (g kg^{-1})	2,21 a	2,62 a	1,87 a	2,42 a
Potássio total (g kg^{-1})	21,3 b	26,2 a	26,5 a	28,6 a
Cálcio total (g kg^{-1})	2,4 b	2,6 b	2,8 b	3,4 a
Magnésio total (g kg^{-1})	1,5 a	1,8 a	1,8 a	1,9 a
Enxofre total (g kg^{-1})	0,9 a	0,7 b	0,5 b	0,3 b
Capacidade de troca de cátion ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	248,5 c	275,9 c	375,4 b	646,4 a
Capacidade de Troca de Ânion ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	569,0 d	814,0 c	1177,0 b	2201,0 a

Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

O PCZ dos biocarvões passou de 4,0 para 8,0 quando as temperaturas aumentaram de 400 e 700 °C, respectivamente (Tabela 3). A degradação térmica mais intensa em altas temperaturas reduz a concentração de grupos funcionais ácidos, enquanto os grupos básicos apresentam maior resistência, o que promove o caráter básico dos biocarvões nestas condições (LI et al., 2018). Entender o PCZ é essencial para avaliar o comportamento de cargas líquidas na superfície de materiais adsorventes em função do pH do meio e do grau de ionização das espécies do adsorvato (BORBA et al., 2019).

A CE aumentou ($p < 0,05$) com a temperatura, atingindo valores aproximadamente duas maiores no biocarvão produzido a 700 °C em relação a 400 °C (Tabela 3). Este aumento na EC pode ser explicado pelos maiores teores de cinzas e sais solúveis (cloretos, nitratos, Al, Ca e Mg) que são produzidos em altas temperaturas (DIAS et al., 2019).

Entre as temperaturas de 400 e 700 °C houve aumento progressivo das concentrações pseudototais de K e Ca e redução do conteúdo de S ($p < 0,05$) (Tabela 3). Os constituintes inorgânicos formadores de cinzas em biocarvões, como Ca, Mg, P e K, tendem a permanecer ou aumentar após a carbonização, considerando que esses elementos não sofrem perdas significativas por volatilização (DOMINGUES et al., 2017; HALE et al., 2012), diferente do que ocorre com o S, que é facilmente volatilizado.

A CTC aumentou em 2,6 vezes quando a temperatura passou de 400 °C para 700 °C (Tabela 3). O mesmo comportamento foi observado para a CTA, com valor quatro vezes maior na temperatura de 700 °C em relação a 400 °C. O aumento da CTC pode ser explicado pela ocorrência de cátions básicos oriundos da dissolução de carbonatos e silicatos presentes nas cinzas do material (SINGH et al., 2017).

Por outro lado, o aumento da CTA em biocarvões de temperaturas mais altas, apesar de menos comum, também foi relatado por Lawrinenko et al. (2016) e Fidel; Laird; Spokas (2018), que atribuíram à presença de grupos piridino e oxônio, que fornecem locais de troca aniônica independentes de pH e são resistentes à substituição nucleofílica. Portanto, a CTC e CTA desses materiais são condicionadas, especialmente, pela distribuição e predominância de sítios quimicamente ativos de determinados grupos funcionais de superfície, bem como do tamanho e porosidade da área superficial dos biocarvões (MIA et al., 2017).

Os grupos funcionais ácidos na superfície dos biocarvões diminuíram de acordo com o aumento do grau de carbonização (Tabela 4). Por outro lado, a basicidade total da superfície aumentou conforme a elevação da temperatura. Estes resultados podem ser explicados pela desidratação e desoxigenação da biomassa decorrente do aumento da temperatura, que reduz as quantidades de grupos funcionais contendo H e O e forma novos grupos com propriedades que podem variar de ácidas a básicas, em função da quebra e reorganização das ligações químicas da matéria-prima (MIA et al., 2017).

Tabela 4. Grupos funcionais de superfície nos biocarvões estudados.

Functional groups	Temperatura (°C)			
	400	500	600	700
Carboxílicos	0,920 a	0,878 a	0,730 b	0,620 b
Lactônicos	0,098 a	0,045 b	0,033 b	0,013 c
Fenólicos	0,076 a	0,032 b	0,025 b	0,012 c
Grupos básicos totais	0,596 b	0,685 b	0,709 a	0,730 a

Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

2.3.1.3 Propriedades físicas

Imagens de MEV foram geradas para comparar as modificações na distribuição e morfologia dos poros de superfície dos biocarvões de acordo com o aumento da temperatura (QUILLIAM et al., 2013). A obtenção destas imagens é de fundamental importância para a caracterização dos biocarvões, tendo em vista que as propriedades porosas e o tamanho da área de superfície controlam a capacidade de sorção desses materiais. No presente estudo, as imagens revelaram notáveis mudanças nos biocarvões com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 4).

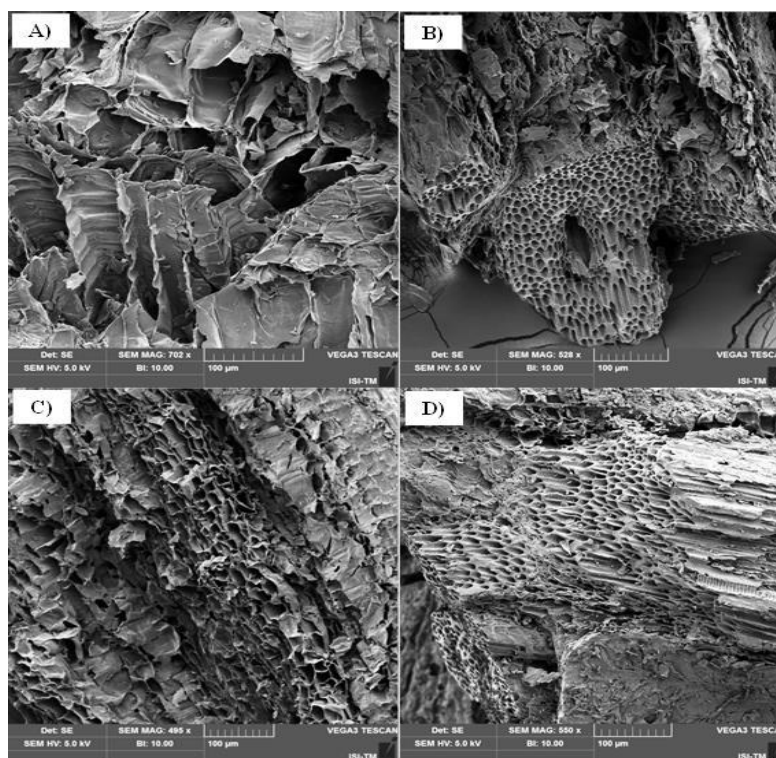


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de biocarvões de resíduos de coco obtidos em 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C) e 700 °C (D).

A alta porosidade decorrente de temperaturas mais altas pode estar relacionada à perda de água no processo de desidratação e liberação das frações voláteis e gases leves (CO , CO_2 , CH_4 - oriundos da decomposição da hemicelulose da biomassa), que bloqueiam os poros em baixas temperaturas (YIN et al., 2018). A alteração da estrutura porosa também foi observada por Zhou et al. (2017), com o aumento da temperatura de 500 para 950 °C.

Os poros de biocarvões podem ser classificados como microporos, mesoporos e macroporos, o que varia de acordo com o tamanho. Microporos apresentam alta capacidade de absorção e maior área de superfície, enquanto os mesoporos são essenciais no processo de adsorção líquido-sólido (FREDDO et al., 2012). Nas imagens obtidas neste estudo, é possível observar que temperaturas mais altas formaram uma estrutura de poros bem definida e mais ordenada, com maior presença de microporos, contribuindo com o aumento da área de superfície efetiva. Essas características foram observadas em outros biocarvões (ZHAO; TA; WANG, 2017).

Os biocarvões obtidos em 400 e 500 °C foram considerados fortemente hidrofóbicos (61 - 600 s), enquanto os obtidos em 600 e 700 °C foram classificados como hidrofílicos (< 5 s). A maior hidrofobicidade em biocarvões oriundos de temperaturas mais elevadas é frequentemente relatada e pode ser explicada pelas perdas de grupos funcionais hidrofílicos superficiais (grupos carboxílicos-COOH) (KANG et al., 2018). No entanto, quando a biomassa utilizada na produção do biocarvão é constituída principalmente por compostos apolares, o aumento da temperatura pode favorecer a remoção desses compostos, resultando em caráter menos hidrofóbico (SATO et al., 2019).

2.3.2 Potencial de adsorção de nitrogênio

2.3.2.1 Influência do pH

Um dos principais parâmetros que interfere na capacidade de adsorção dos biocarvões é o pH. Neste estudo, as ER de NH_4^+ dos biocarvões aumentaram em ambiente alcalino, correspondendo a 21,3% em 400 °C e 27,3% em 700 °C (Figura 5). Por outro lado, as máximas ER de NO_3^- foram obtidas em solução mais ácida (pH = 4), com ER de 18,2% em 400 °C e 75% em 700 °C.

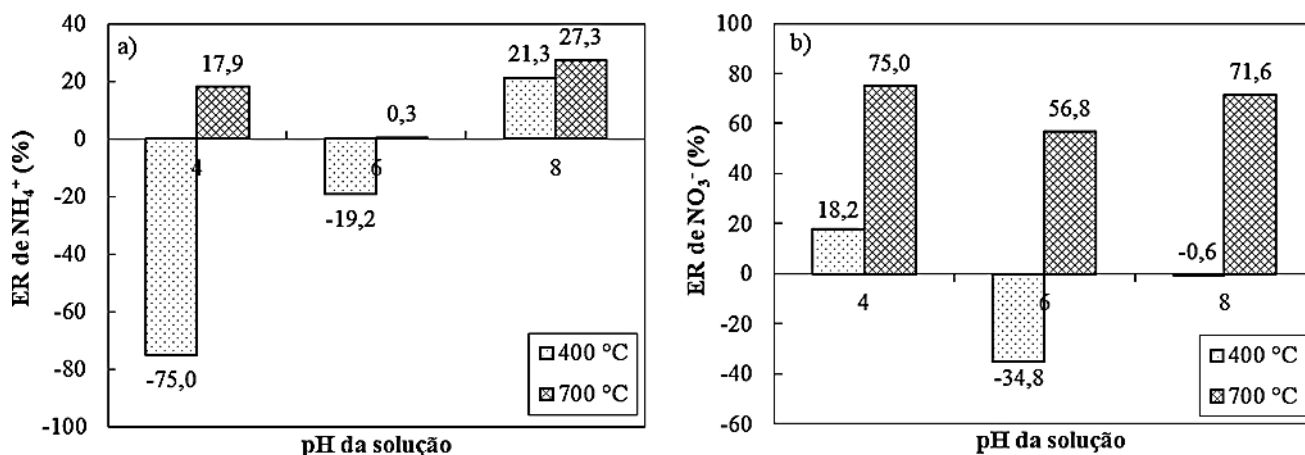


Figura 5. Influência do pH na remoção de NH_4^+ (a) e NO_3^- (b) por biocarvões de resíduos de coco produzidos em temperaturas de 400 e 700 °C.

A capacidade relativamente mais baixa de adsorção de NH_4^+ em condições mais ácidas pode ser explicada pela competição de íons H^+ pelos sítios de troca (BEGUM et al., 2021; ZHANG et al., 2021). Por outro lado, em condições mais alcalinas, complexos oxigenados de superfície sofrem desprotonação, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas (AMODE et al., 2016). Este mecanismo também sofre forte influência da diferença entre o pH do meio e o PCZ do adsorvente (LI et al., 2018). O PCZ obtido sob 700 °C sugere o predomínio de cargas positivas na superfície do biocarvão em ambiente aquoso com pH inferior a 8, o que contribui com a maior afinidade por íons aniônicos.

O PCZ semelhante ao pH do meio no biocarvão produzido a 400 °C indica um equilíbrio de cargas (AMODE et al., 2016), ou seja, o adsorvente não possui excesso de cargas positivas ou negativas quando adicionado nesta solução. Portanto, nesse caso, a preferência por íons catiônicos ou aniônicos é mais influenciada por outras propriedades. A maior adsorção de NO_3^- por este biocarvão pode estar relacionada com a quantidade de cargas positivas livres na superfície, em função do processo de lavagem e retirada das cinzas e, conseqüentemente cátions básicos.

2.3.2.2 Isotermas de adsorção

Para ambos os adsorvatos (NH_4^+ e NO_3^-), os melhores ajustes (coeficientes de determinação) foram associados à isoterma de Langmuir (Figura 6, Tabela 5), o que indica a distribuição em monocamada de moléculas do adsorvato. Assim sendo, a adsorção ocorre em determinados sítios da superfície do adsorvente e cada sítio é ligado a apenas uma molécula, sem interação entre moléculas vizinhas (WANG et al., 2018).

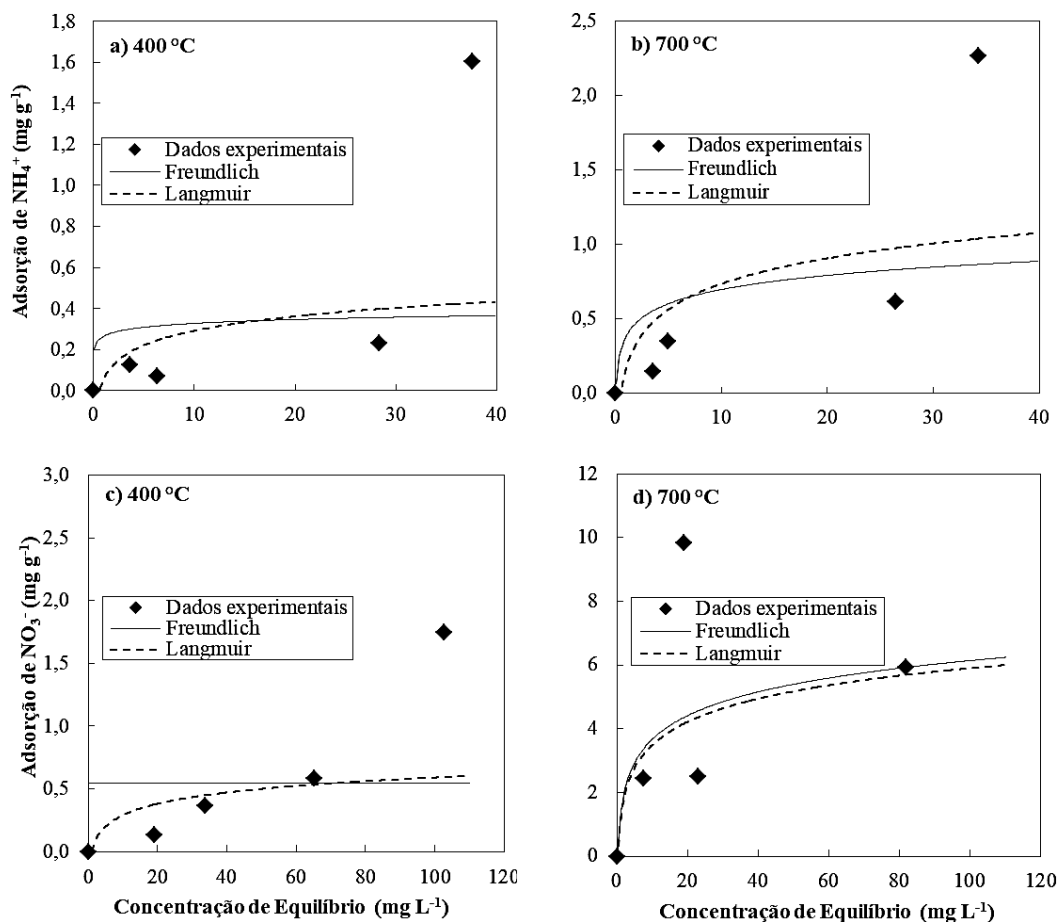


Figura 6. Isotermas de adsorção de NH_4^+ e NO_3^- em biocarvões de resíduos de coco verde produzidos em temperaturas de 400 e 700 °C.

Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção de N-NH_4^+ e N-NO_3^- por biocarvões de resíduos de coco, obtidos em temperaturas de 400 e 700 °C.

Temp.	Adsorvato	Langmuir			Freundlich		
		$\text{Ads}_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_1 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	n	R^2
400 °C	N- NH_4^+	5,34	0,00	0,93	0,55	0,00	0,45
	N- NO_3^-	1,15	0,02	0,77	0,26	0,09	0,46
	N- NH_4^+	6,29	0,11	0,66	1,12	0,42	0,59
700 °C	N- NO_3^-	1,98	0,04	0,82	0,35	0,27	0,72

A capacidade máxima de adsorção do biocarvão produzido a 400 °C foi de 5,34 mg g^{-1} e 1,15 mg g^{-1} de NH_4^+ e NO_3^- , respectivamente, enquanto o biocarvão produzido a 700 °C apresentou potencial máximo de adsorção de 6,29 mg g^{-1} e 1,98 mg g^{-1} , respectivamente (Tabela 5). O predomínio de cargas negativas nas superfícies dos biocarvões é um dos fatores que afetam a retenção de ânions como NO_3^- (KAMEYAMA et al., 2012). Resultados similares foram encontrados por Gai et al. (2014), que observaram a incapacidade de adsorção de NO_3^- em seis biocarvões de resíduos agrícolas produzidos em baixas temperaturas (400 - 500 °C), resultando na liberação de 0,25 a 0,40 mg g^{-1} de NO_3^- .

Em alguns casos, a baixa capacidade de adsorção de NO_3^- é intensificada pelo aumento da temperatura de pirólise (GAI et al., 2014; HOLLISTER et al., 2013). De outro modo, o aumento da CTA com a elevação da temperatura foi relatado por Lawrinenko & Laird (2015) e Lawrinenko et al. (2016), que atribuíram este resultado à maior presença de grupos oxônio e piridina, os quais fornecem locais de troca aniônica. Seria interessante estudar a ocorrência desses grupos nos biocarvões testados, considerando que a CTA do biocarvão produzido em maior temperatura foi quatro vezes maior e a capacidade de adsorção de NO_3^- foi aproximadamente 70% mais elevada em relação ao biocarvão produzido sob 400 °C.

O biocarvão produzido a 700 °C possui capacidade relativamente mais alta (17,6%) para adsorver NH_4^+ em relação ao biocarvão produzido a 400 °C (Tabela 5). Aos grupos funcionais de superfície como o carboxilato e fenolato comumente são atribuídos a capacidade adsorptiva de NH_4^+ via complexação e interação eletrostática (MIA et al., 2017) ou ainda à maiores valores de CTC (GAI et al., 2014). Neste caso, a perda desses grupos da superfície do biocarvão, em função da elevação da temperatura pirolítica resultaria no desfavorecimento da interação com NH_4^+ . Ainda assim, neste estudo, o biocarvão obtido em maior temperatura (700 °C) atingiu boa adsorção desta forma iônica de N. Tal resultado pode ser atribuído ao fato de os grupos funcionais não terem sido totalmente degradados. Em testes de adsorção de NH_4^+ realizados por Munar-Florez et al. (2021), mostraram que BC oriundo da casca de palma de óleo (*Elaeis guineensis*), ativado quimicamente (carbonato de potássio) e pirolisado a 650 °C, exibiu capacidade máxima de adsorção igual a 1,49 mg g⁻¹. Desta forma, podemos ressaltar ainda que ambos os BCs de resíduos de coco, em especial o de 700 °C, apresentaram altos desempenhos na adsorção de NH_4^+ , considerando que não houve qualquer pré-tratamento químico do BC.

2.4 Conclusão

- O biocarvão de resíduos de coco, em particular o produzido sob temperatura de 700 °C, possui as melhores características físico-químicas e maior capacidade de adsorção de N amoniacal e nítrico, exibindo potencial para uso como biofertilizante nitrogenado.

REFERÊNCIAS

- AGHOGHOVWIA, M.P., HARDIE, A.G., ROZANOV, A.B. Characterisation, adsorption and desorption of ammonium and nitrate of biochar derived from different feedstocks. **Environmental Technology**, v. 43, pp. 774–787. 2022.
- AWAD, Y.M.; OK, Y.S.; ABRIGATA, J.; BEIYUAN, J.; BECKERS, F.; TSANG, D.C.; RINKLEBE, J. Pine sawdust biomass and biochars at different pyrolysis temperatures change soil redox processes. **Science Total Environment**, v. 625, pp. 147-154, 2018.
- BANG, T.C., HUSTED, S., LAURSEN, K.H., PERSSON, D.P., SCHJOERRING, J.K. The molecular–physiological functions of mineral macronutrients and their consequences for deficiency symptoms in plants. **New Phytol**, v. 229, pp. 2446–2469. 2021.
- BEGUM, S. A.; GOLAM HYDER, A. H. M.; HICKLEN, Q.; CROCKER, T.; ONI, B. Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution. **Journal of water supply: research and technology-aqua**, v. 70, n. 1, pp. 113-122, 2021.
- BISDOM, E. B. A.; DEKKER, J. F.; SCHOUTE, T. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure. **Geoderma**, v. 56, n. 1-4, pp. 105-118, 1993.
- BORBA, L. L.; CUBA, R. M. F.; TERÁN, F. J. C.; CASTRO, M. N.; MENDES, T. A. Use of Adsorbent Biochar from Pequi (*Caryocar brasiliense*) Husks for the Removal of Commercial Formulation of Glyphosate from Aqueous Media. **Engineering, Technology and Techniques**, v. 62, 2019.
- BOWLES, T.M., ATALLAH, S.S., CAMPBELL, E.E., GAUDIN, A.C.M., WIEDER, W.R., GRANDY, A.S. Addressing agricultural nitrogen losses in a changing climate. **Nat. Sustain.** v.1, pp. 399–408. 2018.
- CHEN, L., CHEN, Q.; RAO, P.; YAN, L.; SHAKIB, A.; SHEN, G. Formulating and Optimizing a Novel Biochar-Based Fertilizer for Simultaneous Slow-Release of Nitrogen and Immobilization of Cadmium. **Sustainability**, v.10, n.8, pp. 1-14, 2018.
- COVRE, W.P., RAMOS, S.J., PEREIRA, W.V. DA S., SOUZA, E.S. DE, MARTINS, G.C., TEIXEIRA, O.M.M., AMARANTE, C.B. DO, DIAS, Y.N., FERNANDES, A.R. Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. **J. Hazard. Mater**, v. 421, 126688. 2022.
- DA RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Maximization of fixed carbon content in biochar applied to carbon sequestration. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 810–814, 2015.
- DIAS, Y.N., PEREIRA, W.V. DA S., COSTA, M.V. DA, SOUZA, E.S. DE, RAMOS, S.J., AMARANTE, C.B. DO, CAMPOS, W.E.O., FERNANDES, A.R. Biochar mitigates bioavailability and environmental risks of arsenic in gold mining tailings from the eastern Amazon. **J. Environ. Manage**, v. 311, 114840. 2022.

DIAS, Y. N.; SOUZA, E. S.; DA COSTA, H. S. C.; MELO, L. C. A.; PENIDO, E. S.; DO AMARANTE, C. B.; TEIXEIRA, O. M. M.; FERNANDES, A. R. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd²⁺ and Cu²⁺. **Biochar**, v. 1, n. 4, p. 389–400, 2019.

DOMINGUES, R. R.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, C. A.; DE MELO, I. C. N. A.; MELO, L. C. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos One**, v. 12, n.5, pp. 1-20, 2017.

FREDDO, A.; CAI, B. J.; REID, V. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. **Environmental Pollution**, v. 171, pp. 18-24, 2012.

FIDEL, R. B.; LAIRD, D. A.; SPOKAS, K. A. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. **Scientific reports**, v. 8, n. 17627, 2018.

FOWLER, D., COYLE, M., SKIBA, U., SUTTON, M.A., CAPE, J.N., REIS, S., SHEPPARD, L.J., JENKINS, A., GRIZZETTI, B., GALLOWAY, J.N., VITOUSEK, P., LEACH, A., BOUWMAN, A.F., BUTTERBACH-BAHL, K., DENTENER, F., STEVENSON, D., AMANN, M., VOSS, M. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, 20130164. 2013.

GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, S.; LIU, H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. **Plos One**, v. 9, n. 2, 2014.

GALLOWAY, J.N. & COWLING, E.B. Reactive Nitrogen and The World: 200 Years of Change. **AMBIO: A Journal of Human Environment**, v. 31, pp. 64–71. 2002.

GONZÁLEZ, M.; CEA, M.; MEDINA, J.; GONZÁLEZ, A.; DIEZ, M. C.; CARTES, M.; MONREAL, NAVIA, R. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science Total Environment**, v. 505, pp. 446–453, 2015.

HADDAD, K. JELLALI, S.; JEGUIRIM, M.; TRABELSI, B. H.; LIMOUSY, L. Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust. **Journal of Environmental Management**, v. 216, pp. 305-314, 2018.

HAGEMANN, N.; KAMMANN, C. I.; SCHMIDT, H. P.; KAPPLER, A.; BEHRENS, S. Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. **PLoS ONE**, v. 12, n. 2, p. 1–16, 2017.

HALE, S. E.; LEHMANN, J.; RUTHERFORD, D.; ZIMMERMAN, A. R.; BACHMANN, R. T.; SHITUMBANUMA, V.; O'TOOLE, A.; SUNDQVIST, K. L.; ARP, H. P. H.; CORDELISSEN, G. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n.5, pp. 2830-2838,

2012.

HOLLISTER, C. C.; BISOGNI, J. J.; LEHMANN, J. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.). **Journal Environmental Quality**, v. 42, pp.137–144, 2013.

IBRAHIM, M.M., TONG, C., HU, K., ZHOU, B., XING, S., MAO, Y. Biochar-fertilizer interaction modifies N-sorption, enzyme activities and microbial functional abundance regulating nitrogen retention in rhizosphere soil. **Sci. Total Environ.** 739, 140065. 2020.

JELLALI, S., EL-BASSI, L., CHARABI, Y., USMAN, M., KHIARI, B., AL-WARDY, M., JEGUIRIM, M. Recent advancements on biochars enrichment with ammonium and nitrates from wastewaters: A critical review on benefits for environment and agriculture. **J. Environ. Manage.** 305, 114368. 2022.

JIN, J. W.; LI, Y. A.; ZHANG, J. Y.; WU, S. C.; CAO, Y. C.; LIANG, P.; ZHANG, J.; WONG, M. H.; WANG, M. Y.; SHAN, S. D.; CHRISTIE, P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, pp. 417-426, 2016.

KAMEYAMA K.; MIYAMOTO T.; SHIONO T.; SHINOGLI, Y. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. **Journal Environmental Quality**, v. 41, pp.1131–1137, 2011.

KANG, S.; JUNG, J.; CHLOE, J. K.; OK, Y. S.; CHOI, Y. Effect of biochar particle size on hydrophobic organic compound sorption kinetics: Applicability of using representative size. **Science Total Environmental**, v. 619, pp. 410-418, 2018.

KESKINEN, R., NIKAMA, J., KASEVA, J., RASA, K. Feasibility of Nitrogen-Enriched Chars as Circular Fertilizers. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, pp. 6823–6833. 2021.

KING, P.M. Comparison of methods for measuring severity of water repellency of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement **Australian Journal of Soil Research**, v. 21, pp. 2356-2364, 1981.

LAWRINENKO, M. & LAIRD, D. A. Anion exchange capacity of biochar. **Green Chemistry**, v. 17, pp. 4628–4636, 2015.

LAWRINENKO, M.; LAIRD, D.; JOHNSON, R. L.; JING, D. Accelerated aging of biochars: Impact on anion exchange capacity. **Carbon**, v. 103, pp.217-227. 2016.

LEHMANN, J. & JOSEPH, S., 2012. **Biochar for environmental management: Science and technology**, Biochar for Environmental Management: Science and Technology.

LI, S.; BARRETO, V.; LI, R.; CHEN, G.; HSIEH, Y. Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, pp. 136-146, 2018.

LI, S. & CHEN, G. Contemporary strategies for enhancing nitrogen retention and mitigating nitrous oxide emission in agricultural soils: present and future. **Environ. Dev. Sustain.** 22, 2703–2741. 2020.

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

MAHMUD, K., PANDAY, D., MERGOUM, A., MISSAOUI, A. Nitrogen Losses and Potential Mitigation Strategies for a Sustainable Agroecosystem. **Sustainability**, v. 13, 2400. 2021.

MCGRATH, S & CUNLIFFE, C. H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v.36, p. 794-798, 1985.

MIA S.; SINGH B.; DIJKSTRA, F. A. Aged biochar affects gross nitrogen mineralization and recovery; A 15 N study in two contrasting soils. **Glob Change Biology Bioenergy**, v. 9, pp. 1196-1206. 2017.

MUNAR-FLOREZ, D. A.; VARÓN-CARDENAS, D. A.; RAMÍREZ-CONTRERAS, N. E. ;GARCÍA-NÚÑEZ, J. A. Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. **Results in Chemistry**, v. 3, n. 100119, 2021.

NAKAHARA, O & WADA S.I. Cl⁻ adsorption on andisols from CaCl₂ and MgCl₂ solutions. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 39, n. 4, pp 645–652, 1993.

NORTON, J & OUYANG, Y. Controls and Adaptive Management of Nitrification in Agricultural Soils. **Frontier in Microbiology**, v. 10. 2019.

NWAJIAKU, I. M.; OLANREWAJU, J. S.; SATO, K.; TOKUNARI, T.; KITANO, S.; MASUNAGA, T. Change in nutrient composition of biochar from rice husk and sugarcane bagasse at varying pyrolytic temperatures. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v.7, pp 269–276, 2018.

PEREIRA, W.V. DA S., RAMOS, S.J., MELO, L.C.A., BRAZ, A.M. DE S., DIAS, Y.N., ALMEIDA, G.V. DE, FERNANDES, A.R. Levels and environmental risks of rare earth elements in a gold mining area in the Amazon. **Environmental Research**, v. 211, 113090. 2022.

PUGA, A.P., GRUTZMACHER, P., CERRI, C.E.P., RIBEIRINHO, V.S., ANDRADE, C.A. DE. Biochar-based nitrogen fertilizers: Greenhouse gas emissions, use efficiency, and maize yield in tropical soils. **Science of Total Environment**, v. 704, 135375. 2020.

QUILLIAM, R. S.; GLANVILLE, H. C.; WADE, S. C.; JONES, D. L. Life in the ‘charosphere’—does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms? **Soil Biology and Biochemistry**, v. 65, pp. 287-293, 2013.

RHODES, A. H.; CARLIN, N. A.; SEMPLE, O. R. Impact of black carbon in the extraction

and mineralization of phenanthrene in soil. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n.3, pp. 740-745, 2008.

SATO, M. K.; LIMA, H. V. COSTA, A. N.; RODRIGUES, S. R.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M.B.F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, n.1, pp. 158-167, 2019.

SANFORD, J. R.; LARSON, R. A.; RUNGE, T. Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation. **Science of The Total Environment**, v. 669, pp. 938-947, 2019.

SCHLESINGER, W.H., 2009. **On the fate of anthropogenic nitrogen**. Proc. Natl. Acad. Sci. 106, 203–208.

SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; AND LEHMANN, J (eds). Biochar: a guide to analytical methods. **CRS Press**, Boca Raton, FL, USA. 2017. 320 p.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília: 2017.

TSECHANSKY, L. & GRABER, E. R. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. **Carbon**, v. 66, pp. 730-733, 2014.

UCHIMIYA, M., KLASSON, K. T., WARTELLE, L. H., LIMA, I. M. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**, v. 82, pp. 1431-1437, 2011.

WANG, S.; KONG, L.; LONG, J.; SU, M.; DIAO, Z.; CHANG, X.; CHEN, D.; SONG, G.; SHIH, K. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: isotherm, kinetic and transformation studies **Chemosphere**, v. 195, pp. 666-672, 2018.

YIN, Q.; REN, H.; WANG, R.; ZHAO, Z. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. **Science of The total Environment**, v. 631-632, pp. 895-903, 2018.

YU, L., YU, M., LU, X., TANG, C., LIU, X., BROOKES, P.C., XU, J. Combined application of biochar and nitrogen fertilizer benefits nitrogen retention in the rhizosphere of soybean by increasing microbial biomass but not altering microbial community structure. **Sci. Total Environ** v. 640–641, pp. 1221–1230. 2018.

ZHAO, S. X.; TA, N.; WANG, X. D. Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material. **Energies**, v. 10,10091293. 2017.

ZHAO, Z.-B., HE, J.-Z., GEISEN, S., HAN, L.-L., WANG, J.-T., SHEN, J.-P., WEI, W.-X., FANG, Y.-T., LI, P.-P., ZHANG, L.-M. Protist communities are more sensitive to nitrogen fertilization than other microorganisms in diverse agricultural soils. **Microbiome**, v. 7, n. 33. 2019.

ZHAO, W.; ZHANG, R.; HUANG, C.; WANG, B.; CAO, H.; KOOPAL, L. K.; TAN, W. Effect of different vegetation cover on the vertical distribution of soil organic and inorganic

carbon in the Zhifanggou Watershed on the loess plateau. **Catena**, v. 139, p. 191–198, 2016.

ZHANG, J. & WANG, Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 5, pp. 3927-3934, 2016.

ZHANG, L.; DENG, F.; LIU, Z.; AI, L. Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by biochar prepared from sludge residue after rusty scrap iron and reduced iron powder enhanced fermentation. **Journal of Environmental Management**, v. 282, n. 111970, 2021.

ZHOU, Y.; LIU, X.; XIANG, Y.; WANG, P.; ZHANG, J.; ZHANG, F.; WEI, J.; LUO, L.; LEI, M.; TANG, L. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling. **Bioresource Technology**, v. 245, pp. 266-273, 2017.

CAPÍTULO II

3. BIOCÁRVÃO DA CASCA DE COCO VERDE ENRIQUECIDO COM UREIA REDUZ A LIXIVIAÇÃO DE NITRATO E AMÔNIO EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES

RESUMO

Muitos estudos têm demonstrado que o uso de biocárvão enriquecidos com fertilizantes inorgânicos, como a ureia, reduzem perdas de N pelo processo de lixiviação. No entanto, a quantidade utilizada do biocárvão, bem como a textura do solo, são fatores determinantes da dinâmica de N no solo. O objetivo do estudo foi avaliar a lixiviação de N-NO_3^- e N-NH_4^+ em solos de texturas diferentes após a adição de biocárvões enriquecidos com ureia, bem como relacionar esta influência com a lixiviação de outros nutrientes (Ca, Mg e K) no solo. Para isso, foram utilizadas duas doses de ureia, 200 mg kg^{-1} (100%) e 100 mg kg^{-1} de solo (50%) como unidades experimentais controles, para serem adicionadas ao biocárvão. Os tratamentos foram os seguintes: 50% (T1) e 100% (T8) da dose de ureia, 50% de ureia + 10% de BC (T2), 50% de ureia + 20% de BC (T3), 50% de ureia + 30% de BC (T4), 100% de ureia + 10% de BC (T5), 100% de ureia + 20% de BC (T6), 100% de ureia + 30% de BC (T7). Após a aplicação dos tratamentos nos solos, foram realizados os eventos de lixiviação após 3, 7, 14, 21 e 28 dias, sendo o material lixiviado coletado para posterior análise de concentração de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Ca, Mg e K. Após a aplicação dos tratamentos nos solos, foram realizados os eventos de lixiviação após 3, 7, 14, 21 e 28 dias, sendo o material lixiviado coletado para posterior análise de concentração de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , Ca, Mg e K. Os resultados demonstram que a utilização de BC enriquecido com ureia (tratamentos T2 e T6), reduziram em até 6 e 93%, respectivamente, a lixiviação de N-NH_4^+ durante os 28 dias de avaliação, comparativamente aos seus respectivos tratamentos controles em solo muito argiloso, e 32% (T4) e 48% (T6) em solo de textura predominantemente arenosa. Redução para a lixiviação de N-NO_3^- , nos tratamentos T4 e T6, também foi observada. Correlações diferentes foram observadas entre a lixiviação dos nutrientes nos solos estudados. O produto da adição de biocárvão da casca do coco verde produzido a 700°C na composição de fertilizantes minerais, particularmente a ureia, configura-se em material com alto potencial para a mitigação das perdas de N inorgânico nos solos, Ca, Mg e K, independente da textura.

Palavras-chave: biocárvão+ureia; perdas de N; amônio; nitrato; textura arenosa

3.1 Introdução

O biocarvão (BC), biotecnologia rica em carbono estável, resultado da transformação termoquímica de biomassas em temperaturas controladas (200 °C a 800 °C) e sob *status* limitado de oxigênio (LEHMANN & JOSEPH, 2015), tem sido utilizado mundialmente como condicionante de solos, com destacados resultados positivos agrônômicos e ambientais (SOINNE et al., 2020; BORAH et al., 2020). Devido à origem biológica e suas características físico-químicas, como estrutura altamente porosa e alta superfície específica, o BC quando incorporado ao solo pode melhorar as propriedades físicas, químicas e a funcionalidade biológica do ambiente edáfico (LIAO et al., 2016; MORADI et al., 2019).

Os benefícios químicos dos biocarvões para o solo são vários, incluindo a redução da acidez, devido à natureza alcalina do material e o aumento da capacidade de troca de cátions (CTC), através da sua superfície reativa (SOUZA et al., 2019). Além disso, incorpora nutrientes ao solo, aumenta a retenção de nutrientes de fontes exógenas (fertilizantes) ou do próprio solo, que poderiam facilmente serem perdidos em condições normais e mantém a disponibilidade de nutrientes a longo prazo, em função da sua alta estabilidade contra a decomposição (taxa de 0,03% a.a) da microbiota do solo (AWAD et al., 2018).

A maior retenção de água proporcionada pela adição de biocarvão, incorporação de matéria orgânica (MO) no solo (TENÓRIO et al., 2018) e sequestro de C, criam condições favoráveis para a ocorrência e intensificação de processos microbiológicos ligados à produção de compostos biogênicos, particularmente o N. Além disso, ocorre redução nas emissões de óxido nitroso (N₂O) devido a nitrificação, à imobilização e adsorção direta de N inorgânico pelo biocarvão (LIU et al., 2021). O biocarvão pode ainda reduzir a desnitrificação, diminuindo as perdas de N nas formas de N₂O, N₂ e NO (YIN et al., 2014) e induzir o aumento da atividade da urease (POKAHAREL et al., 2020).

Recentemente estudos têm sido desenvolvidos com o uso de biocarvões de diversos resíduos orgânicos, associados ao N, especialmente a ureia, visando reduzir as perdas de N, elemento que representa 50% do mercado dos fertilizantes (LI et al., 2021; JIA et al., 2021). Os estudos partem do pressuposto que o biocarvão por apresentar alta porosidade e superfície específica, atenua as perdas de N por meio da lixiviação, volatilização e emissão N₂O em agroecossistemas. Dey & Mavi (2021) demonstraram que a aplicação de biocarvão e ureia moderou as perdas de N, em virtude da diminuição da mineralização em até 28%, quando comparado ao solo corrigido apenas com ureia.

No entanto, é sabido que vários fatores podem influenciar na interação do biocarvão-solo, como a composição química dos biocarvões, pH, teor de nutrientes e características dos

solos, como textura, além da quantidade aplicada do biocarvão. São escassos os trabalhos realizados para definir as taxas de aplicação de biocarvões e os estudos existentes apresentam resultados contrastantes, principalmente aqueles em que os biocarvões são associados à ureia (LEHMANN et al., 2011). Por exemplo, em estudos de Ameloot et al. (2014), a adição de 49 t ha⁻¹ de biocarvão no solo inibiu a abundância e atividade microbiana. Por outro lado, a pesquisa de Gomez et al. (2014), utilizando taxas menores observou aumento da população microbiana. Em outros registros a atividade da urease foi aumentada conforme o aumento da dose do biocarvão, mostrando que o material pode beneficiar, por exemplo, a hidrólise de fertilizantes como a ureia (KHAN et al., 2019; WU et al., 2020).

Nesse contexto, a hipótese deste estudo é que a aplicação combinada de doses de biocarvão da casca de coco verde e ureia no solo reduz as perdas das formas amoniacal e nítrica do N pelo processo de lixiviação, prologando o tempo de residência do N no solo, quando comparada a aplicação somente da fonte química. Portanto, o objetivo foi avaliar a lixiviação de N-NO₃⁻ e N-NH₄⁺ em solos de texturas diferentes após a adição de biocarvões enriquecidos com ureia, bem como relacionar esta influência com a lixiviação de outros nutrientes (Ca, Mg e K) no solo.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Preparo do biocarvão e da mistura com ureia

O biocarvão (BC) foi produzido da casca de coco verde, adquiridos em centros urbanos da região metropolitana de Belém-PA (1° 27' 31" S 48° 26' 04" W) (Figura 7). Os resíduos coletados foram triturados em fragmentos de diâmetro <5 cm, secos em estufa (60 °C por 72 h) e convertidos em BC usando forno tipo mufla (Quimis, modelo Q318M24), em um ambiente com limitação de oxigênio a 700 °C, taxa de aquecimento de 3,3 °C min⁻¹ e tempo de residência de 30 min (DIAS et al., 2018). Nessa condição, cada tonelada de biomassa seca rende em média 300,7 kg de BC. A escolha da temperatura para a condução do BC foi baseada na capacidade adsortiva de NH₄⁺ e NO₃⁻ desse material (Cap. II).

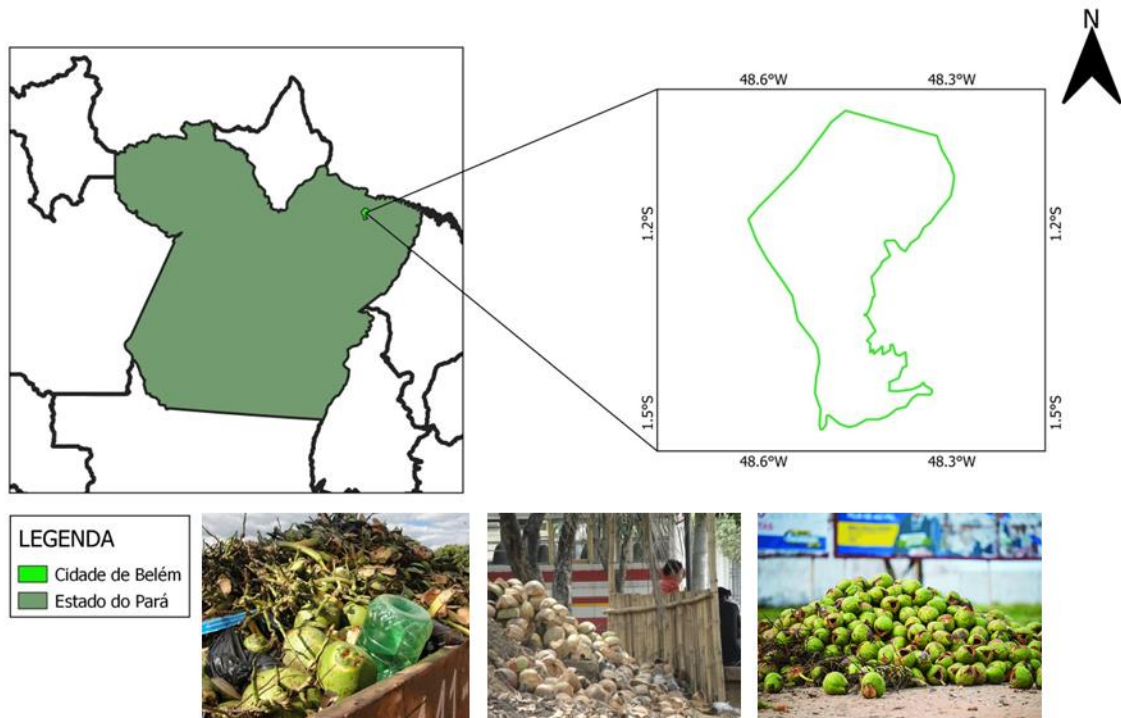


Figura 7. Localização geográfica do município de coleta dos resíduos do coco verde.

As propriedades físico-químicas básicas do material antes da mistura são as seguintes: pH em água igual a 10,8; capacidade de troca de cátions (CTC) e capacidade de troca de ânions (CTA) de 646 e 2201 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente; 2,42; 28,6; 3,4; 1,9 e 0,3 para conteúdos pseudo-totais de P, K, Ca, Mg e S, nesta ordem; e teor de cinzas de 89,9%. Uma porção de biocarvão a granel foi moída, peneirada em malha de 100 mesh e homogeneizada antes do uso para a adição da ureia. O preparo do produto (fertilizante+BC) foi realizado seguindo parcialmente a metodologia de Liu (2016), em que foram pesadas e preparadas proporções de massa de ureia:biocarvão (1:0,1; 1:0,2 e 1:0,3), com posterior mistura dos materiais dentro de um recipiente, resultando em grânulos pretos de 0,2 a 0,3 mm de diâmetro (Figura 8).



Figura 8. Produto resultante da mistura de biocarvão e ureia.

3.2.2 Coleta e propriedades dos solos testados

Os solos utilizados para o experimento foram coletados sob floresta secundária (A1) com mais de 20 anos, na Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), campus Belém (1° 27' 18" S 48° 30' 09" W), e vegetação nativa (A2), em área adjacente ao núcleo de pesquisa da Embrapa Amazônia Oriental, localizada no município de Paragominas (2° 59' 51" S 47° 21' 13" W). Ambos foram amostrados da camada de 0-20 cm e classificados, previamente, como Latossolo Amarelo Distrófico (SANTOS et al., 2013). Os solos foram selecionados por apresentarem propriedades químicas e texturais distintas (Tabela 6). O A1 possui textura arenosa na camada de 0-20 cm e o A2 textura muito argilosa. As características granulométricas e químicas foram analisadas seguindo metodologia descrita por Teixeira et al. (2017).

Tabela 6. Características químicas e granulométricas dos solos.

Solo	Areia	Silte	Argila	pH	MO	p ⁽¹⁾	K ⁽¹⁾	Ca ⁽²⁾	Ca+Mg ⁽²⁾	H+Al ⁽³⁾	V
		g kg ⁻¹		(cm)	g kg ⁻¹		mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³		%
A1	783	37	180	4,3	21,7	4	1 6	0,10	0,23	4,8	5,8
A2	28	92	880	4,4	34,6	2	1 7	1,49	1,89	4,2	31,6

⁽¹⁾extração Mehlich⁻¹; ⁽²⁾ extração KCl 1,0 mol L⁻¹; ⁽³⁾ extração acetato de cálcio 0,05 mol L⁻¹

3.2.3 Tratamentos e teste de lixiviação

Os tratamentos utilizados no experimento incluíram a aplicação de duas doses de ureia (100 e 200 mg kg⁻¹ de solo, o equivalente a 400 e 200 kg ha⁻¹) e três combinações com cada dose do fertilizante químico com BC (10, 20 e 30%). Dessa forma, os tratamentos consistiram em 100% da dose de ureia (T1) e 50% de ureia (T8), como unidades experimentais controles, 50% de ureia + 10% de BC (T2), 50% de ureia + 20% de BC (T3), 50% de ureia + 30% de BC (T4), 100% de ureia + 10% de BC (T5), 100% de ureia + 20% de BC (T6), 100% de ureia + 30% de BC (T7).

Um experimento em coluna foi projetado, em casa de vegetação com temperatura média de 25 °C e umidade relativa de 65%, para testar a lixiviação de N e outros nutrientes, após a aplicação dos tratamentos em ambos os solos, usando copos plásticos com medidas de 39,5 cm de largura, 57 cm de altura e capacidade para 500 g de solo, que continha cinco pequenos orifícios na parte inferior para permitir a drenagem (Figura 9).



Figura 9. Teste de lixiviação de N em colunas conduzido em casa de vegetação.

Para o teste de lixiviação, foi adicionada água destilada ao topo das colunas de solo até atingir-se 125% da sua capacidade de campo. A lixiviação foi realizada em 3 (S1), 7 (S2), 14 (S3), 21 (S4) e 28 (S5) dias após a aplicação dos fertilizantes e o lixiviado foi coletado em copos plásticos de 500 mL. Todos os lixiviados coletados foram filtrados e analisados imediatamente em laboratório.

3.2.4 Análises químicas do material lixiviado

Nos lixiviados coletados semanalmente, foram quantificadas as concentrações de N- NH_4^+ e N- NO_3^- . Para isso, em tubos de teflon de 50 mL foram adicionadas 20 mL de solução de NH_4NO_3 ($10 \text{ mg g}^{-1} \text{ NH}_4^+$ e $34,4 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-). Os tubos foram agitados horizontalmente a 120 rpm à temperatura ambiente e em seguida procedeu-se filtragem das amostras em papel de filtro da faixa azul, nº 42 e, com posterior determinação de N. O NH_4^+ contido na solução foi quantificado utilizando o método colorimétrico de salicilato (HAGEMANN et al., 2017). O NO_3^- foi quantificado diretamente através da absorbância do extrato (TEIXEIRA et al., 2017).

Além disso, foram avaliados os elementos: Ca, Mg, K, Cu, Zn, Mn e Ni. A determinação dos elementos foi realizada via espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MP-AES, Agilent 4210). Todas as amostras foram quantificadas em triplicata e uso de amostras de branco (água ultrapura com 1% HNO_3) durante a análise. A avaliação da precisão do método de quantificação foi realizada através da adição de amostras aleatórias fortificadas (spike) para avaliar a taxa de recuperação. Os resultados para Cu, Zn,

Mn e Ni, do experimento de lixiviação de ambos os solos ficavam abaixo do limite de quantificação do equipamento (0.01 mg L^{-1}).

3.2.5 Análise estatística

Os dados obtidos para NH_4^+ e NO_3^- foram expressos como média de amostras triplicadas, sendo analisadas as diferenças entre os tratamentos por ANOVA, com significância definida em $p < 0,05$, por meio do software STATISTICA 10.0. Os dados obtidos tanto para NH_4^+ e NO_3^- quanto para Ca, Mg e K foram submetidos à análise de variância multivariada (MANOVA). Quando significativo, o conjunto de dados foram submetidos à análise de componentes principais (ACP) e correlações de Pearson, com auxílio do programa STATISTICA versão 10.0.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Efeito do ureia+biocarvão na lixiviação de N dos solos

Os resultados demonstram que, ao longo dos 28 dias, houve diferenças significativas ($p < 0,05$) na lixiviação de nitrogênio na forma de NH_4^+ e NO_3^- entre os tratamentos e efeitos distintos de cada combinação ureia+biocarvão quanto à capacidade em preservar mais N inorgânico nos dois tipos de solos avaliados, comparativamente aos respectivos tratamentos controles (Figura 10).

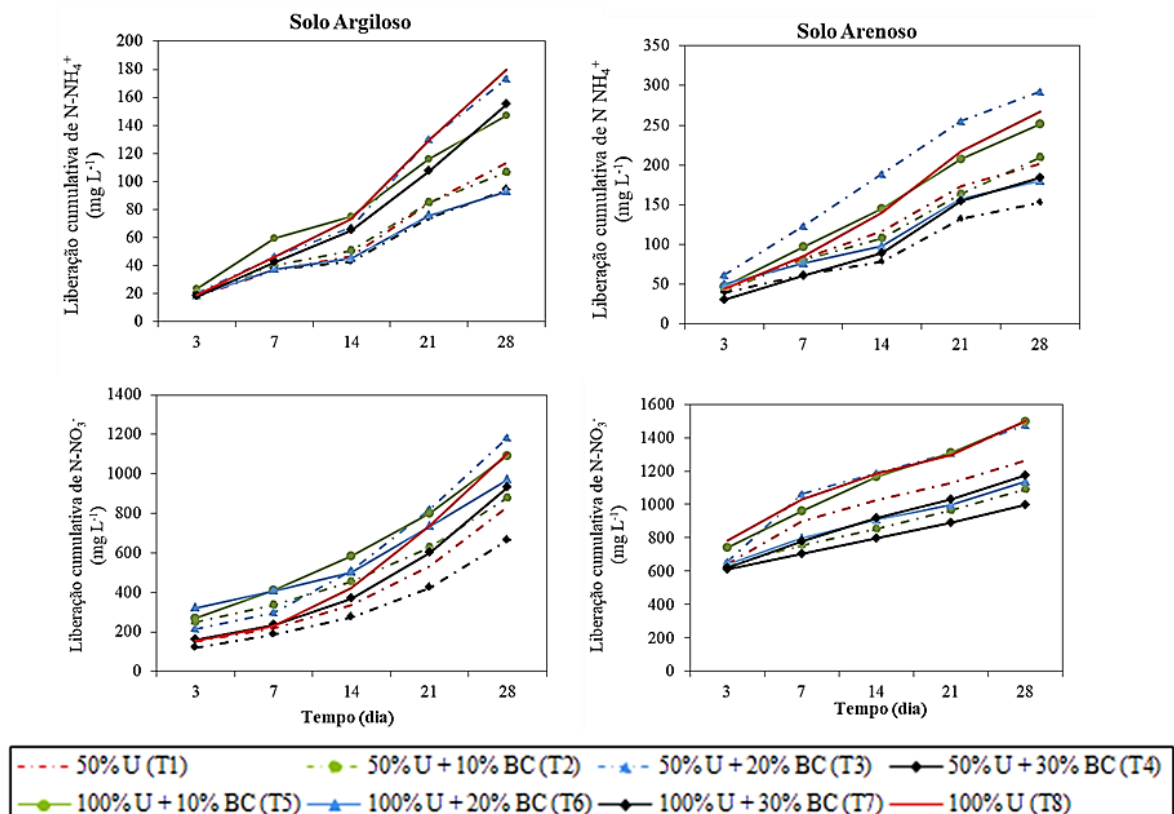


Figura 10. Liberação cumulativa de amônio (N-NH_4^+) e nitrato (NO_3^-) sob diferentes combinações de biocarvão e ureia, em dois tipos de solo durante o ciclo de 28 dias.

No solo argiloso, a liberação cumulativa de N-NH_4^+ foi reduzida em quase todos os tratamentos com adição de biocarvão, excluindo-se o T3, quando comparado ao tratamento controle (Figura 10). Os tratamentos que combinaram biocarvão com a maior dose de ureia promoveram as maiores reduções na lixiviação, durante cinco semanas, com destaque para o T6 (93%), seguido do T5 (22%) e T7 (15%), comparado ao T8. Quando o biocarvão foi combinado à metade da dose de ureia, o T4 e T2 foram superiores ao controle (T1) em 20 e 6%, nesta ordem. A capacidade superior da ureia modificada com biocarvão foi observada também em condições de solo predominantemente arenoso, em que o total das concentrações de N-NH_4^+ no lixiviado diminuiu em até 32% e 48% sob T4 e T6, comparados ao T1 e T8, respectivamente (Figura 10).

A maior capacidade em retardar a liberação de N-NH_4^+ , dos solos que receberam a combinação de ureia+biocarvão, se deve ao aumento da CTC do solo, devido a alta CTC do biocarvão ($646,4 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (Tabela 3 cap. I). A maior adsorção dessa fração de N no solo se deve, também, ao aumento dos grupos funcionais devido à adição do biocarvão, que é rico em grupos de oxigênio, carboxila (COO^- (COOH)) e amino ($\text{O}-(\text{OH})$) (DING et al., 2010; YUAN et al., 2016). Por outro lado, nos tratamentos que não receberam biocarvão, a cadeia carbônica da molécula de ureia e rapidamente quebrada por microorganismos, gerando energia para o seu metabolismo e favorecendo a liberação de N amoniacal no solo.

Diferenças das perdas acumuladas de N-NH_4^+ entre os solos, independentemente das proporções de ureia e biocarvão utilizadas, também foram observadas, sendo mais elevada no solo muito argiloso do que no arenoso, com diferenças que variaram entre 19 e 97%, o último tratando-se do caso do solo tratado com T2 ($106,4 \text{ mg L}^{-1}$ em solo argiloso e $292,2 \text{ mg L}^{-1}$ em solo arenoso). Em outros estudos, essa dinâmica foi associada às fortes ligações de hidrogênio (H) e interações eletrostáticas de N-NH_4^+ com colóides do solo com maior conteúdo de argila, além de evidenciar a destruição mais lenta das ligações de N orgânico, liberando menos N-NH_4^+ presentes nos solos, na presença do biocarvão (CAI et al., 2016; SHI et al., 2020). No último caso, neste estudo, a ideia é fortalecida, considerando que o teor de matéria orgânica (MO) no solo de textura muito argilosa era de $34,6 \text{ g kg}^{-1}$, enquanto no arenoso o conteúdo era de $21,7 \text{ g kg}^{-1}$.

As perdas acumuladas de N inorgânico na forma de N-NO_3^- foram mais acentuadas do que as de N-NH_4^+ , sendo até 10 vezes superior no solo argiloso e 6 vezes no solo arenoso

(Figura 10). O nitrato é mais móvel e não é facilmente adsorvido por colóides do solo (WANG, 2008; LIU et al., 2017), diferentemente do amônio. A maior lixiviação de nitrato pode estar relacionada, ainda, ao aumento na taxa de nitrificação no solo, induzida pela presença do biocarvão, disponibilizando menos N-NH_4^+ e mais N-NO_3^- , inclusive extrapolando quantidades de N-NO_3^- no solo que o biocarvão seria capaz de reter.

A dinâmica cumulativa de N-NO_3^- , nos dois tipos de solos, ocorreu de forma semelhante ao N-NH_4^+ . No solo argiloso, a adição de 30% de biocarvão à menor dose de ureia (100 mg kg^{-1} de solo) (T4) induziu a diminuição em 25% da lixiviação de N-NO_3^- , comparado ao T1 (Figura 10). Aliado a maior dose de ureia (200 mg kg^{-1} de solo), as reduções foram de 18 e 13%, respectivamente para T6 e T7, comparados a concentração de $1101,7 \text{ mg L}^{-1}$ liberados no T8. No solo arenoso, o biocarvão auxiliou na redução de 27% (T4) e 16% (T2) das perdas em relação ao T1 e de 32% (T6) e 27% (T7) em relação ao T8.

Esses resultados contrastam diversas pesquisas que hipotetizam sobre a sorção dessa fração em biocarvões, indicando que o material possui fraco potencial em adsorver N-NO_3^- , sugerido pela predominância de grupos superficiais como carboxilato e fenolato carregados de sítios de cargas negativas, o que pode dificultar retenção do N-NO_3^- por biocarvões (JIN et al., 2016; LIU et al., 2017). No entanto, evidências adicionais contestam essa hipótese anterior, documentando a mitigação da lixiviação de N-NO_3^- em solos arenosos e argilosos, como neste estudo, mesmo que em níveis menores (YAO et al., 2012; JIN et al., 2016). Isto é explicado pelo fato do potencial adsortivo do biocarvão, além de estar relacionado à presença de grupos funcionais de superfície, pode também ter relação com outras características ds biocarvões como a área superficial, distribuição e tamanho dos poros, que são propriedades que variam conforme o tipo de biocarvão (YANG et al., 2017). Além disso, o efeito do biocarvão sobre a lixiviação de nutrientes, de forma geral, varia em função do tipo de solo e suas interações com o material orgânico adicionado, que são afetados ainda por processos abióticos e microbianos do solo (LEHMANM et al., 2011; BAI et al., 2012).

3.3.2 Análise multivariada da correlação da lixiviação de N, Ca, Mg e K

A análise de componentes principais fornece novas variáveis (componentes) através de combinações lineares que agrupam variáveis individuais, de acordo com seu nível de importância (loadings), buscando avaliar interações que não podem ser visualizadas individualmente (ABID & WILLIAMS, 2010; BRO & SMILDE, 2016). De acordo com o resultado da PCA, 2 componentes (engvalue > 1) explicam 88,2% da variabilidade dos resultados de lixiviação, no solo argiloso (Figura 11). A componente 1 teve as variáveis Ca, Mg e K como mais representativas e as formas de N foram as mais importantes, de acordo com as suas cargas fatoriais (loadings > 0,5) (Tabela 7). Essas variáveis foram mais relacionadas com o 2 período de lixiviação (PC1) e a partir dele também é iniciado o processo de interação significativa (Figura 12) entre as formas de N com os nutrientes encontrados no solo (PC2), além dos disponibilizados pela aplicação do biocarvão (Figura 12 e Tabela 8).

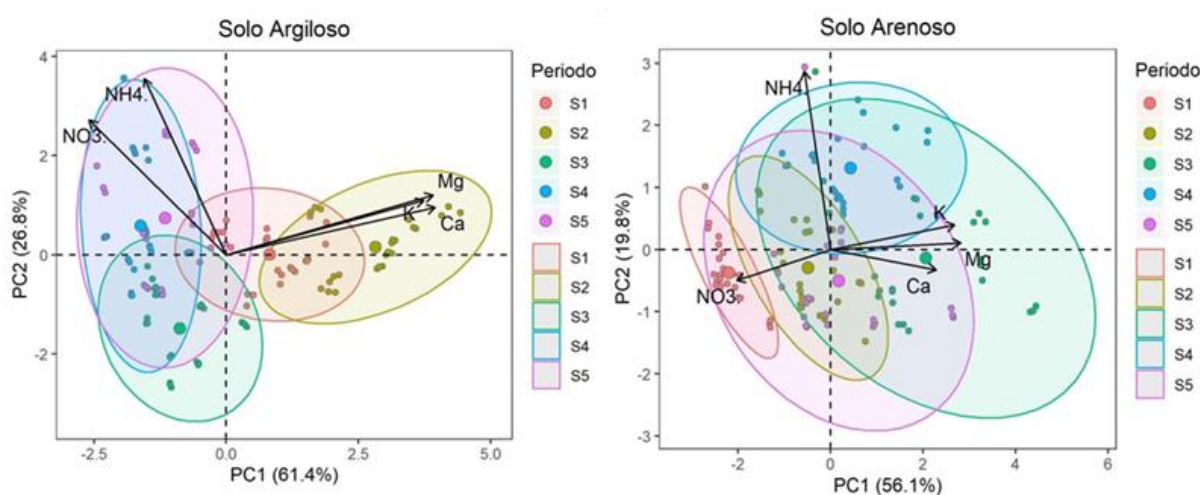


Figura 11. Análise de componentes principais para a relação de amônio (NH₄⁺), nitrato (NO₃⁻) e Ca, Mg e K em solo muito argiloso e predominantemente arenoso, durante cinco semanas.

Os resultados da PCA relacionados ao solo arenoso (Figura 11) foram explicados por 2 componentes (engvalue > 1) e representando 75,9% da variabilidade dos resultados (Tabela 7). Os elementos K e Mg representaram componente 1 e a componente 2 é representado somente por NH₄⁺, de acordo com as suas cargas fatoriais (loadings > 0,5) (Tabela 8). As correlações nas 2 primeiras semanas de lixiviação em relação ao solo arenoso foram negativas em relação aos nutrientes e essa relação foi alterada nas 3 próximas semanas (Figura 12).

Tabela 7. Autovalores e porcentagem de variabilidade explicada para cada componente e correlação.

Tipo de solo	Componente	Autovalor	Variância (%)	Variância acumulada (%)
Argisolo	1	3.0706	61,41	61,41
	2	1.3423	26,84	88,26
	3	0.3941	7,88	96,14
	4	0.1700	3,40	99,54
	5	0.0227	0,45	100,00
Arenoso	1	2.8077	56,15	56,15
	2	0.9906	19,81	75,96
	3	0.7297	14,59	90,56
	4	0.3826	7,65	98,21
	5	0.0892	1,78	100,00

Tabela 8. Cargas fatoriais (loadings) da correlação entre variáveis e componentes principais.

Tipo de Solo	Variáveis	Componentes principais			
		CP1	CP2	CP3	CP4
Argiloso	NH ₄ ⁺	-0,2104	0.7322	-0.5709	-0.3044
	NO ₃ ⁻	-0,3533	0.5596	0.6705	0.3346
	Mg	0,5323	0.2474	0.2356	-0.2849
	Ca	0,5376	0.1960	0.2737	-0.3460
	K	0,5083	0.2256	-0.3065	0.7709
Arenoso	NH ₄ ⁺	-0.1137	0.9697	0.2024	-0.0731
	NO ₃ ⁻	-0.4078	-0.1679	0.7539	0.4855
	Mg	0.5652	0.0353	0.1809	0.2624
	Ca	0.4584	-0.1100	0.5927	-0.5935
	K	0.5395	0.1340	-0.0807	0.5810

*os valores de loadings de cor vermelha são os mais importantes (> 0,5)

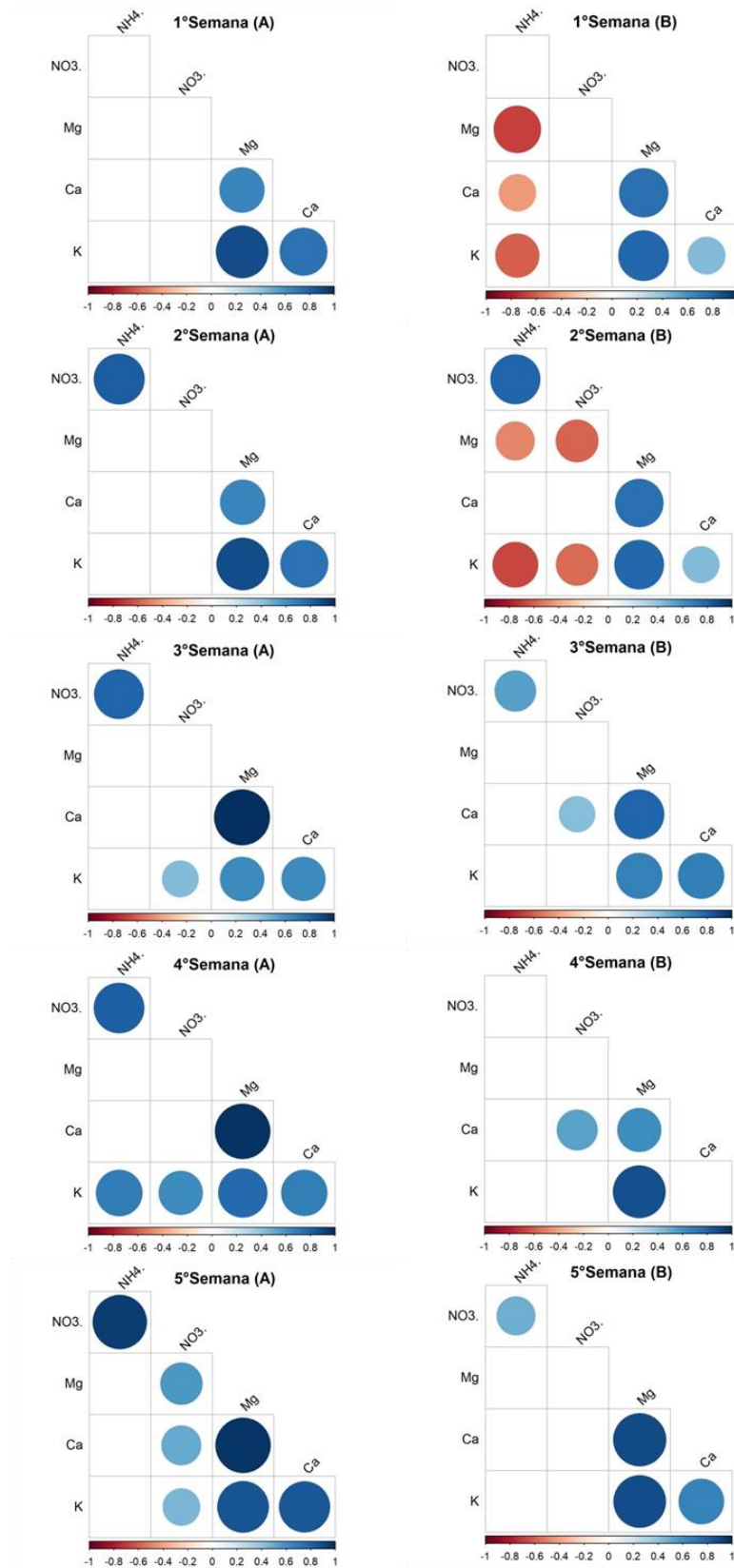


Figura 12. Correlação da lixiviação de amônio (NH₄⁺), nitrato (NO₃⁻), Ca, Mg e K em solo muito argiloso (A) e predominantemente areoso (B), durante cinco semanas.

O N na forma de NO_3^- , além de ser pareado com a forma de N amoniacal, pode ser pareado ainda a outros elementos importantes que constiuem a fertilidade do solo, dentre eles o Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ . No processo de lixiviação, considerando a alta susceptibilidade do nitrato em ser removido de camadas superficiais para camadas mais profundas no solo, esse efeito de pareamento pode contribuir para a mobilização desses nutrientes no perfil do solo, especialmente Ca e Mg que podem formar sais solúveis que são facilmente lixiviados (ROSOLEM, 2011).

Nesse sentido, a adição de biocarvão tende a ser benéfico à saúde do solo, pela retenção e liberação gradual de nutrientes (DING et al., 2016), uma vez que o biocarvão sendo um material carbonáceo, rico em carbono mineralizado (LIU et al., 2020), auxilia na retenção de cations e ânions, evitando as perdas relacionadas a lixiviação (JOSEPH et al, 2021; GAO et al., 2022). A capacidade adsorvente do biocarvão, que tem relação direta com as suas características físico/químicas superficiais (MUNERA-ECHEVERRI et al., 2018), melhoram algumas propriedades do solo e minimizam a perda de nutrientes pelo aumento do número de cargas negativas (CTC) e positivas (CTA) presentes no solo (DIAS et al., 2022), melhorando ainda a interação entre as partículas do solo (BLANCO-CANQUI, 2017).

4. Conclusão

O enriquecimento do biocarvão da casca de coco verde com ureia aumentou a retenção de N, Ca, Mg e K e diminuiu as perdas por lixiviação, se constituindo em bioinsumo com alto potencial como condicionador da fertilidade dos solos, independente da textura. O uso do biocarvão associado à ureia no solo se constitui numa prática sustentável, por reduzir o volume de biomassa orgânica, possibilitando o uso ecologicamente correto, diminuição das perdas de nutrientes por lixiviação, principalmente N, reduzindo os riscos de contaminação ambiental, e possibilita a otimização de fertilizantes químicos, como a ureia, possibilitando menor custo com as adubações.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H. & WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews**, v. 2, n. 4. 2010.
- AMELOOT, N.; SLEUTEL, S.; CASE, S. D. C.; ALBERTI, G.; MCNAMARA, N. P.; ZAVALLONI, C.; VERVISCH, B.; VEDOVE, G. D.; DE NEVE, S. C mineralization and microbial activity in four biochar field experiments several years after incorporation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 78, pp. 195-203, 2014.
- AWAD, Y. M; LEE, S. S.; KIM, K. H.; OK, Y. S.; KUZYAKOV, Y. Carbon and nitrogen mineralization and enzyme activities in soil aggregate-size classes: effects of biochar, oyster shells, and polymers. **Chemosphere**, v. 198, pp. 40-48, 2018.
- BAI, S.H., REVERCHON, F., XU, C., XU, Z., BLUMFIELD, T.J., ZHAO, H., VAN ZWIETENE, L., WALLACE, H.M. Wood biochar increases nitrogen retention in field settings mainly through abiotic processes. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 90, pp. 232-240. 2015.
- BLANCO-CANQUI, H. Biochar and Soil Physical Properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 4, pp. 687-711. 2017.
- BORAH, P.; BARUAH, N.; GOGOI, L.; BORKOTOKI, B.; GOGOI, N.; KATAKI, R. Biochar: A new Environmental paradigm in management of agricultural soils and mitigation of GHG emission. In: SINGH, J. S.; SINGH, C. (Eds). **Biochar Applications in Agriculture and Environment Management**. Springer, Cham, Springer Nature Switzerland AG, pp. 223-258, 2020.
- BROS, R. & SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, v. 6, pp. 2812-2831, 2014.
- CAI, Y.; QI, H.; LIU, Y.; HE, X. Sorption/desorption behavior and mechanism of NH_4^+ by biochar a nitrogen fertilizer sustained-release material. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 24, pp. 4958-4964. 2016.
- DEY, D. & MAVI, M. Biochar and urea co-application regulates nitrogen availability in soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 326, 2021.
- DIAS, Y. N.; SOUZA, E. S.; DA COSTA, H. S. C.; MELO, L. C. A.; PENIDO, E. S.; DO AMARANTE, C. B.; TEIXEIRA, O. M. M.; FERNANDES, A. R. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd^{2+} and Cu^{2+} . **Biochar**, v. 1, n. 4, p. 389-400, 2019.
- DIAS, Y N.; PEREIRA, W. V. S; COSTA, M. V.; SOUZA, E. S.; RAMOS-JUNIOR, S.; AMARANTE, C. B.; CAMPOS, W. E. O.; FERNANDES, A. R. Biochar mitigates bioavailability and environmental risks of arsenic in gold mining tailings from the eastern Amazon. **Journal of Environmental Management**, v. 311, 114840, 2022.
- DING, Y., LIU, Y., WU, W., SHI, D., YANG, M. Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns. **Water Air Soil Poll**, v. 213, pp. 47-55.

2010.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHOU, L.; ZHENG, B. Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 36. 2016.

DOMINGUES, R. R.; TRUGILHO, P. F.; SILVA C. A.; MELO, I. C. N. A.; MELO, L. C. A.; MAGRIOTIS, Z. A.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos One**, v. 12, n. 5, e0176884. 2017.

GAO, Y.; FANG, Z.; ZWITEN, L. V.; BOLAN, N.; DONG, D.; QUIN, B. F.; MENG, J.; LI, F.; WU, F.; WANG, H.; CHEN, W. A critical review of biochar-based nitrogen fertilizers and their effects on crop production and the environment. **Biochar**, v. 4, n. 36, 2022.

GOMEZ, J. D.; DENEK, K.; STEWART, C. E.; ZHENG, J.; COTRUFO, M. F. Biochar addition rate influences soil microbial abundance and activity in temperate soils. **European Journal Soil Science**, v. 65, pp. 28-39, 2014.

JIA, Y.; HU, Z. & BA, Y.; QI, W. Application of biochar-coated urea controlled loss of fertilizer nitrogen and increased nitrogen use efficiency. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 8, n.3, 2021.

JIN, Z., CHEN, X., CHEN, C., TAO, P., HAN, Z., ZHANG, X. Biochar impact on nitrate leaching in upland red soil, China. **Environmental Earth Science**, V. 75, n. 1109. 2016.

KHAN, M. N.; LAN, Z.; SIAL, T. A.; ZHAO, Y.; HASEEB, A.; JIANGUO, Z.; ZHANG, A.; HILL, R. L. Straw and biochar effects on soil properties and tomato seedling growth under different moisture levels. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, pp. 1704-1719, 2019.

LEHMANN, J., RILLIG, M.C., THIES, J., MASIELLO, C.A., HOCKADAY, W.C., CROWLEY. Biochar effects on soil biota: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, pp. 1812-1836. 2011.

LEHMANN, J & JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. 2nd ed. Routledge Press, London,U.K, 2015.

LIAO, NA.; LI, Q.; ZHANG, W.; ZHOU, G.; MA, L.; MIN, W.; YE, J.; HOU, Z. Effects of biochar on soil microbial community composition and activity in drip-irrigated desert soil. **European Journal of Soil Biology**, v. 72, pp. 27-34, 2016.

LIU, G.; PAN, X.; MA, X.; XIN, Y. Effects of feedstock and inherent mineral components on oxidation resistance of biochars. **Science of the Total Environment**, v. 726, 138672. 2020.

LIU, X.; SHI, Y.; ZHANG, Q.; LI, G. Effects of biochar on nitrification and denitrification-mediated N₂O emissions and the associated microbial community in an agricultural soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, pp. 6649-6663, 2021.

LI, X.; XU, S.; NEUPANE, A.; Abdoulmoumine, N.; DeBruyn, J. M.; Walker, F. R.; Jagadamma, S. Co-application of biochar and nitrogen fertilizer reduced nitrogen losses from soil. **PloS one**, v. 16, n. 3, 2021.

LIU, Z.; HE, T.; CAO, T.; YANG, T.; MENG, J.; CHEN, W. **Effects of biochar application on nitrogen leaching, ammonia volatilization and nitrogen use efficiency in two distinct soils. Journal of soil science and plant nutrition**, v. 17, n.2. 2017.

MORADI, S., RASOULI-SADAGHIANI, M. H., SEPEHR, E., KHODAVERDILOO, H., & BARIN, M. Soil nutrients status affected by simple and enriched biochar application under salinity conditions. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 257, 2019.

MUNERA-ECHEVERRI, J. L.; MARTINSEN, V.; STRAND, L. T.; ZIVANOVIC, V.; CORNELISSEN, G.; MULDER, J. Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. **Science of the Total Environment**, v. 642, pp. 190-197. 2018.

POKHAREL, P.; MA, Z.; & CHANG, S. Biochar increases soil microbial biomass with changes in extra- and intracellular enzyme activities: a global meta-analysis. **Biochar**, v. 2. pp. 65-79, 2020.

ROSOLEM, C. A. Exchangeable basic cations and nitrogen distribution in soil as affected by crop residues and nitrogen. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 3. 2011.

SHI, W.; JU, Y.; BIAN, R.; LI, L.; JOSEPH, S.; MITCHELL, D. R. G.; MUNROE, P.; TAHERYMOOSAVI, S.; PAN, G. Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. **Science of the Total Environment**, v. 701, n. 134424. 2020.

SOINNE, H.; KESKINEN, R.; HEIKKINEM, J.; HYVÄLUOMA, J.; UUSITALO, R.; PELTONIEMI, K.; VELMALA, S.; PENNANEN, T.; FRITZE, H.; KASEVA, J.; HANNULA, M.; RASA, K. Are there environmental or agricultural benefits in using forest residue biochar in boreal agricultural clay soil?. **Science of The Total Environment**, v. 731, 138955, 2020.

SOUZA, E., DIAS, Y., COSTA, H., PINTO, D., OLIVEIRA, D., FALCÃO, N., TEIXEIRA, R., FERNANDES, A. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, pp. 425–434, 2019.

TENÓRIO, F.A., ALBUQUERQUE, A.W., SANTOS, T.M.C., SOLETTI, J.I., SILVA, F.M.B., PADILHA, K.M. Cultivation of common bean with the application of biochar of ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) endocarp. **African Journal of Agricultural Research**, v. 13, pp. 1443– 1452, 2018.

WANG, Z. Soil inorganic nitrogen leaching and residual in dry land, in: Li. S. (eds.), **Soil and plant nitrogen in dry land areas of China**. Science Press group, Beijing, pp.263-289. 2008.

WU, S.; ZHANG, Y.; TAN, Q.; SUN, X.; WEI, W.; HU, C. Biochar is superior to lime in improving acidic soil properties and fruit quality of Satsuma mandarin. **Science of The Total Environment**, v. 714, 136722, 2020.

YANG, J., LI, H., ZHANG, D., WU, M., PAN, B. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 592, pp. 758-765. 2017.

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**, v. 89, pp. 1467–1471. 2012.

YIN, C.; FAN, F.; SONG A.; LI Z.; YU, W.; LIANG, Y. Different denitrification potential of aquatic brown soil in Northeast China under inorganic and organic fertilization accompanied by distinct changes of nirS-and nirK-denitrifying bacterial community. **European Journal of Soil Biology**, v. 65, pp. 47–56. 2014

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, n.3, pp. 3488-3497. 2011.

ANEXO 1

Banco de dados utilizados na análise de componentes principais e correlações de Pearson

Tempo	Tratamento	Rep.	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Mg	Ca	K
S1	T1	1	15,424	148,914	3,584	11,548	3,816
S1	T1	2	17,997	151,462	3,550	12,407	3,839
S1	T1	3	19,850	151,462	3,567	11,977	3,827
S1	T2	1	18,769	246,856	3,265	13,349	4,214
S1	T2	2	22,165	250,295	3,276	14,343	4,172
S1	T2	3	19,284	249,968	3,270	13,846	4,193
S1	T3	1	21,908	208,494	4,315	17,529	5,051
S1	T3	2	25,253	214,518	3,734	17,302	5,051
S1	T3	3	14,240	214,318	4,024	17,416	5,051
S1	T4	1	20,004	116,067	2,791	12,628	2,706
S1	T4	2	16,813	120,616	2,417	12,606	2,645
S1	T4	3	20,570	120,416	2,604	12,617	2,676
S1	T5	1	24,738	266,036	2,573	13,147	3,124
S1	T5	2	27,517	270,022	2,974	13,068	3,084
S1	T5	3	18,151	270,549	2,774	13,107	3,104
S1	T6	1	17,843	316,736	2,675	12,449	2,857
S1	T6	2	17,946	323,087	3,050	12,401	2,871
S1	T6	3	18,357	323,469	2,862	12,425	2,864
S1	T7	1	16,916	156,211	3,726	14,651	3,830
S1	T7	2	18,460	159,105	3,679	14,717	3,733
S1	T7	3	17,431	159,141	3,702	14,684	3,782
S1	T8	1	19,438	153,755	3,780	13,947	4,771
S1	T8	2	18,923	155,010	3,778	13,940	4,640
S1	T8	3	18,409	156,994	3,779	13,944	4,706
S2	T1	1	18,409	67,660	5,121	16,497	5,452
S2	T1	2	18,666	67,733	5,071	17,724	5,484
S2	T1	3	18,820	67,660	5,096	17,111	5,468
S2	T2	1	19,695	85,276	4,664	19,071	6,021
S2	T2	2	19,644	85,203	4,680	20,490	5,960
S2	T2	3	20,364	85,112	4,672	19,780	5,990
S2	T3	1	23,812	85,567	6,164	25,042	7,216
S2	T3	2	25,304	85,694	5,334	24,717	7,215
S2	T3	3	27,311	85,585	5,749	24,879	7,216
S2	T4	1	16,813	66,368	3,987	18,041	3,866
S2	T4	2	19,953	66,277	3,454	18,009	3,779
S2	T4	3	18,100	66,386	3,720	18,025	3,822
S2	T5	1	36,008	143,436	3,676	18,781	4,463
S2	T5	2	35,493	143,364	4,249	18,669	4,406
S2	T5	3	36,831	143,218	3,962	18,725	4,434
S2	T6	1	18,460	85,603	3,821	17,784	4,082
S2	T6	2	19,438	84,766	4,357	17,716	4,101

S2	T6	3	19,747	85,057	4,089	17,750	4,092
S2	T7	1	24,224	77,432	5,322	20,931	5,471
S2	T7	2	23,915	77,268	5,255	21,025	5,334
S2	T7	3	24,893	77,341	5,289	20,978	5,402
S2	T8	1	25,510	74,775	5,400	19,924	6,816
S2	T8	2	29,318	74,903	5,398	19,915	6,629
S2	T8	3	26,231	74,976	5,399	19,919	6,722
S3	T1	1	10,072	119,688	0,686	3,329	2,260
S3	T1	2	10,535	118,651	0,745	3,310	2,288
S3	T1	3	10,072	118,523	0,716	3,320	2,274
S3	T2	1	11,667	121,198	1,752	7,358	4,165
S3	T2	2	9,609	121,308	1,775	7,621	4,262
S3	T2	3	10,793	121,308	1,763	7,489	4,214
S3	T3	1	19,489	211,442	0,672	3,278	3,236
S3	T3	2	21,805	213,080	0,726	3,275	3,048
S3	T3	3	22,165	212,789	0,699	3,277	3,142
S3	T4	1	4,154	88,406	0,680	3,186	1,728
S3	T4	2	5,750	88,497	0,700	3,109	1,739
S3	T4	3	5,286	89,024	0,690	3,148	1,733
S3	T5	1	14,343	173,318	1,653	7,261	2,956
S3	T5	2	15,630	172,480	1,532	7,148	2,935
S3	T5	3	16,093	172,681	1,592	7,205	2,945
S3	T6	1	7,293	96,631	1,229	5,351	2,365
S3	T6	2	7,962	96,668	1,203	5,426	2,300
S3	T6	3	6,933	96,740	1,216	5,389	2,332
S3	T7	1	22,217	132,499	0,618	2,850	1,880
S3	T7	2	23,863	132,427	0,643	2,887	1,958
S3	T7	3	22,320	131,535	0,630	2,868	1,919
S3	T8	1	27,672	193,663	0,645	3,037	3,119
S3	T8	2	22,217	193,863	0,654	3,009	3,010
S3	T8	3	32,406	194,100	0,650	3,023	3,065
S4	T1	1	38,427	196,866	1,275	4,558	2,448
S4	T1	2	36,317	197,139	1,276	4,462	2,469
S4	T1	3	37,758	196,502	1,276	4,510	2,459
S4	T2	1	33,950	171,625	1,723	5,797	3,450
S4	T2	2	34,361	171,807	1,593	5,785	3,377
S4	T2	3	34,413	171,443	1,658	5,791	3,413
S4	T3	1	51,343	308,947	1,479	4,993	3,985
S4	T3	2	55,717	309,111	1,466	5,005	4,064
S4	T3	3	80,881	309,129	1,473	4,999	4,024
S4	T4	1	30,913	150,242	0,879	3,052	1,355
S4	T4	2	31,685	150,151	0,915	3,018	1,348
S4	T4	3	30,656	150,079	0,897	3,035	1,351
S4	T5	1	40,485	216,956	1,486	5,473	2,157
S4	T5	2	41,257	217,899	1,474	5,319	2,199
S4	T5	3	41,154	216,920	1,480	5,396	2,178

S4	T6	1	30,193	238,903	1,135	3,871	1,794
S4	T6	2	31,016	210,787	1,133	3,874	1,748
S4	T6	3	30,965	242,161	1,134	3,873	1,771
S4	T7	1	42,235	232,406	0,775	2,502	1,745
S4	T7	2	42,132	232,934	0,718	2,505	1,665
S4	T7	3	42,543	231,387	0,746	2,504	1,705
S4	T8	1	54,739	312,514	1,441	4,581	3,612
S4	T8	2	57,004	312,678	1,384	4,442	3,661
S4	T8	3	55,923	312,314	1,413	4,511	3,636
S5	T1	1	30,502	298,538	2,424	9,175	3,207
S5	T1	2	26,591	298,702	2,283	9,171	3,248
S5	T1	3	29,678	299,248	2,353	9,173	3,227
S5	T2	1	22,165	250,805	2,531	9,289	3,993
S5	T2	2	19,747	251,860	2,531	9,375	2,446
S5	T2	3	22,577	252,952	2,531	9,332	3,219
S5	T3	1	41,514	363,177	3,266	11,780	3,226
S5	T3	2	44,705	362,795	3,203	11,718	3,205
S5	T3	3	43,418	362,813	3,234	11,749	3,216
S5	T4	1	19,592	239,231	1,680	6,287	1,119
S5	T4	2	21,085	239,959	1,553	6,269	1,140
S5	T4	3	20,261	239,231	1,617	6,278	1,130
S5	T5	1	32,818	290,877	1,926	7,772	1,517
S5	T5	2	31,222	290,695	1,773	7,792	1,530
S5	T5	3	29,164	290,877	1,849	7,782	1,524
S5	T6	1	17,894	234,790	1,863	7,000	1,375
S5	T6	2	16,144	235,518	1,845	7,037	1,352
S5	T6	3	18,203	234,117	1,854	7,019	1,363
S5	T7	1	44,190	328,947	1,487	5,198	1,456
S5	T7	2	53,813	328,765	1,486	5,143	1,455
S5	T7	3	45,940	328,929	1,486	5,171	1,456
S5	T8	1	50,262	364,997	2,816	10,096	2,840
S5	T8	2	49,799	365,361	2,841	10,087	2,953
S5	T8	3	51,446	365,361	2,829	10,092	2,897