



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Ariane Maziero Santana Raimundo

Liberação de nutrientes de carvão hidrotérmico em latossolo e
argissolo: comparação com solos antropogênicos amazônicos

São José do Rio Preto
2019

Ariane Maziero Santana Raimundo

Liberação de nutrientes de carvão hidrotérmico em latossolo e argissolo: comparação com solos antropogênicos amazônicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química, junto ao Programa Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES
FAPESP – Proc. 2014/22400-3

Orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
Co-orientadores:
Prof^ª. Dr^ª. Camila de Almeida Melo
Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

São José do Rio Preto
2019

R1531	<p>Raimundo, Ariane Maziero Santana</p> <p>Liberação de nutrientes de carvão hidrotérmico em latossolo e argissolo: comparação com solos antropogênicos amazônicos / Ariane Maziero Santana Raimundo. -- São José do Rio Preto, 2019</p> <p>119 p. : il., tabs., fotos</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto</p> <p>Orientador: Altair Benedito Moreira</p> <p>Coorientadora: Camila de Almeida Melo</p> <p>1. Química. 2. Subprodutos da cana-de-açúcar. 3. Carbonização hidrotérmica. 4. Coluna de solo. 5. Terra Preta de Índio. I. Título.</p>
-------	---

Ariane Maziero Santana Raimundo

Liberação de nutrientes de carvão hidrotérmico em latossolo e argissolo: comparação com solos antropogênicos amazônicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES
FAPESP– Proc. 2014/22400-3

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria Josefa Santos Yabe
UEL- Londrina

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
UEL- Londrina

Prof. Dr. Márcio José Tiera
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
29 de abril de 2019

Dedico este trabalho ao meu amado esposo Jorge, aos meus pais João e Lúcia e minha irmã Lucimara e ao meu querido primo Vinicius Santana (in memoriam), os principais companheiros desta longa e intensa jornada.

AGRADECIMENTO

- *Ao único Deus pai misericordioso, de bondade e fidelidade, agradeço pelo dom da vida e proteção, por me conceder força, coragem, sabedoria e determinação para a realização deste trabalho, diante de todas as dificuldades encontradas.*
- *Aos meus tios Wilson e Maria Emília, que me acolheram desde o início com todo apoio, amor e incentivo.*
- *Ao meu amado esposo Jorge, por abnegar de muitas coisas e estar presente durante todo o tempo, por todo apoio, atenção, compreensão, ajuda e o amor.*
- *Ao Prof. Altair Bendito Moreira por toda orientação, acolhimento no laboratório, ajuda, atenção, amizade, compreensão, incentivo e conhecimento transmitido para o desenvolvimento deste trabalho.*
- *A prof^a Márcia Bisinoti e Prof. Odair por todo apoio, incentivo, amizade, conhecimento transmitido e suporte para o desenvolvimento deste trabalho.*
- *A Prof^a. Camila de Almeida Melo por toda amizade, paciência, atenção, co-orientação e conhecimento transmitido e por todos os momentos de descontração.*
- *A todos os colegas do laboratório – LECA que eu convivi durante os quatro anos: Camila Centurion, Laís, Júlia, Juliana, Priscila, Otávio, Grazielly, João, Felipe, Carlos, Stefani, Vinícius, Erick, Isabelle por todo o conhecimento transmitido, momentos de descontração, amizade e ajuda no laboratório.*
- *Aos amigos Isabela, Márcio, Renata, Leila e Lucas que me auxiliaram na montagem e decorrer do experimento de coluna de solo. Em especial, a minha amiga Isabela que sempre me auxiliou nos momentos que mais precisei, pela amizade, momentos de descontração, paciência, por toda a ajuda no laboratório e por todo o conhecimento transmitido.*
- *Ao Prof. Maurício Boscolo e os amigos do laboratório Química Analítica e Sucroquímica (Adonis, Cibele, Marquinhos, Olavo, Bianca, Jorge e Julieth) pela amizade e auxílio na utilização dos equipamentos como estufa e FTIR.*
- *A prof^a. Eleni e prof. Roberto do Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicada, localizado no Departamento de Biologia IBILCE/UNESP/SJRP, pela*

utilização do equipamento moinho de facas e aos amigos Pedro Lucas e Diego que ajudaram para a utilização do equipamento.,

- Aos técnicos de laboratório Daniela, Jucilene, Eliane e Claudinei, por toda a ajuda, amizade no laboratório.

- Aos professores do DQCA (Departamento de Química e Ciências Ambientais) pelos conhecimentos transmitidos.

- A família, Missão Eu Vou Além (Dênis Nogueira, Neuraci, Silvio e Gustavo), que me recebeu de braços abertos desde o momento que cheguei na cidade de São José do Rio Preto, me adotando como filha. Por todo o carinho, amor, amizade, conselhos, compreensão, todos os momentos de oração. Deus os abençoe. Amo vocês.

- A grupo de oração São Padre Pio- Paróquia Nossa Senhora de Fátima, por todo o carinho, amor, amizade e momentos de oração.

- Aos meus queridos amigos mesmo distantes, pela eterna amizade, Renata Moura, Loanda Cumba e Luiz Rogério, Moisés, Adriana Santos, Karen Lopes, Flávia Santos.

-O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

- Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2014/22400-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma e contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!!

“Seja Forte e corajoso! Não se apavore e nem desanime, pois, o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

(Josué 1:9)

RESUMO

A grande expansão do setor sucroalcooleiro tem ocasionado o aumento da geração de subprodutos industriais como a vinhaça e o bagaço-de-cana. A busca por novas alternativas que minimizam o impacto ambiental desses resíduos foi proposta com uso do processo de carbonização hidrotérmica, que é capaz de converter termicamente a biomassa úmida em um material sólido denominado *carvão hidrotérmico (CH)*. Este material é rico em carbono, apresenta elevada capacidade de retenção de água e apresenta potencial promissor para ser empregado como condicionante do solo. Neste trabalho, foram aplicadas quatro taxas (1,0, 2,5, 5,0 e, 10,0% m/m) de carvão hidrotérmico lavado (CHL) e uma (10,0%) de carvão hidrotérmico sem lavar (CHSL) em colunas de areia, argissolo e latossolo e avaliada a liberação e a retenção de NO_3^- , ortofosfato (P), SO_4^{2-} , COT, macro e micronutrientes nas colunas de solos durante 30 dias. O uso de colunas de areia como referência indicou o potencial do CH na liberação de nutrientes. Os resultados também foram comparados com a liberação desses nutrientes para colunas contendo solos antropogênicos amazônicos. A aplicação de CHSL proporcionou a diminuição do pH no lixiviado, sendo observado maiores concentrações de COT, SO_4^{2-} , NO_3^- Ca, Mg, K e Mn nos lixiviados, e incorporação de P, Cu, Fe, Zn, Al e Na no solo em colunas de latossolo e argissolo. Para aplicação de CHL, ocorreu oscilação nos valores de pH em até 0,5 unidades para colunas de areia, argissolo e latossolo. Para as colunas de latossolo e argissolo foram observados nos lixiviados, aumento de concentração de COT e SO_4^{2-} para as maiores taxas (2,5, 5,0 e 10,0%) e para os nutrientes Ca, Mg, K, Fe, Mn e Na nas taxas de 1,0 e 2,5%. Além disso, proporcionou a incorporação de P, Fe e Cu no solo em relação aos demais nutrientes. Solos antropogênicos apresentaram menores liberações de nutrientes, sendo que estas concentrações apresentaram valores constantes ou o sistema atingiu o equilíbrio ao final de 30 dias de experimento. O CH mostrou ter potencial como condicionador de solo, proporcionando a incorporação de nutrientes essenciais para o desenvolvimento

de plantas e por ser uma estratégia para diminuir problemas de lixiviação de nutrientes (P, NO_3^- , Cu, Al, Zn), como também reduzir o uso de fertilizantes. Estes resultados desta Tese sugerem que é possível ajustar a dose de aplicação de CH em função do tipo de solo e da cultura a ser plantada.

Palavras-chave: carvão hidrotérmico; coluna de solo, Terra Preta de Índio e Terra Mulata, subprodutos da cana-de-açúcar, carbonização hidrotérmica.

ABSTRACT

The great expansion of the sugar and ethanol industry has led to an increase in the generation of industrial by-products such as vinasse and sugarcane bagasse. The search for new alternatives that minimize the environmental impact of these residues was proposed using the hydrothermal carbonization process, which is able to thermally convert the wet biomass to a solid material called hydrochar. This material is rich in carbon, has a high water retention capacity and presents promising potential to be used as soil conditioner. In this work, were applied four rates (1.0, 2.5, 5.0 and 10.0% w/w) of washed hydrochar (HW) and one (10.0%) of hydrochar without washing (HWW) in columns of sandy, ultisol and oxisol and evaluated the release and retention of NO_3^- , orthophosphate (P), SO_4^{2-} , TOC and macro and micronutrients in soil columns for 30 days. The use of sand columns as a reference indicated the potential of hydrochar in nutrient release. The results were also compared with the release of these nutrients to columns containing Amazonian anthropogenic soils. The application of HWW provided a lower pH of the leachate, with higher concentrations of COT, SO_4^{2-} , NO_3^- Ca, Mg, K and Mn in the leachates, and incorporation of P, Cu, Fe, Zn, Al and Na in the soil in columns of oxisol and ultisol. For HW application, oscillation occurred in pH values up to 0.5 units for sand, oxisol and ultisol columns. For the ultisol and oxisol columns, the concentrations of COT and SO_4^{2-} were higher in the leachate, 2.5, 5.0 and 10.0%, and for the nutrients Ca, Mg, K, Fe, Mn and Na at rates of 1.0 and 2.5%. In addition, it provided incorporation of P, Fe and Cu in the soil in relation to the other nutrients. Amazonian anthropogenic soils presented lower releases of nutrients, and these concentrations had constant values or the system reached equilibrium at the end of 30 days of experiment. The hydrochar showed potential as a soil conditioner, providing the incorporation of essential nutrients for the development of plants and for being a strategy to reduce nutrient leaching problems (P, NO_3^- , Cu, Al, Zn), as well as reduce use of fertilizers. These results

from this thesis suggest that it is possible to adjust the application rate of hydrochar depending on the type of soil and the crop to be planted.

Keywords: Hydrochar; Soil Columns, Terra Preta de Índio and Terra Mulata, Sugarcane by-products, Hydrothermal carbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de produção de cana-de-açúcar no Brasil.....	21
Figura 2. Benefícios da aplicação de biochar em solos.	25
Figura 3. Coleta das amostras de solos no Brasil: Terra Mulata (TM), Terra Preta de Índio (TPI), Argissolo e Latossolo.	30
Figura 4. Amostras de solos utilizados: argissolo, latossolo, areia, Terra Mulata (TM), Terra Preta de Índio (TPI).	31
Figura 5. Etapas do processo de carbonização hidrotérmica para produção de Carvão Hidrotérmico (CH) obtido pela mistura de bagaço de cana e vinhaça.....	32
Figura 6. Experimento de liberação em coluna de solo. Em a) esquema do sistema de dosagem das colunas de solo, b) experimentos conduzidos.....	33
Figura 7. Esquema experimental das colunas de solos (areia, argissolo e latossolo,) com diferentes taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) e CHSL (10,0%) e colunas de solo antropogênicos (TM e TPI) sem adição de CH.	35
Figura 8. Fracionamento das colunas de solo. Em a) ilustração de cada fração de solo, b) fracionamento de uma coluna de solo, c) secagem em temperatura ambiente de cada fração de solo.....	36
Figura 9. Espectros FTIR para as amostras de (a) vinhaça, (b) bagaço de cana, (c) Carvão Hidrotérmico lavado (CHL) e (d) Carvão Hidrotérmico Sem Lavar (CHSL).....	41
Figura 10. Valores de pH no lixiviado das colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado do lixiviado.	48
Figura 11. Concentração diária de COT ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo sem e com adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	50
Figura 12. Concentração de NO_3^- ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo sem e com adição das	

taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	52
Figura 13. Concentração de ortofosfato (P) ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	54
Figura 14. Concentração diária de sulfato (SO_4^{2-}) ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	57
Figura 15. Concentração de Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	59
Figura 16. Concentração de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	60
Figura 17. Concentração de K ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.	62
Figura 18. Concentração de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	64
Figura 19. Concentração de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	66

Figura 20. Concentração de Na ($\mu\text{g g}^{-1}\text{solo}$) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.....	70
Figura 21. Concentrações liberadas ($\mu\text{g g}^{-1}$) de COT, NO_3^- , ortofosfato (P), SO_4^{2-} , Ca, Mg, K, Fe, Mn, Na em relação à concentração total presente no carvão hidrotérmico adicionado e das porcentagens liberadas referente a cada uma das taxas aplicadas.....	71
Figura 22. Concentrações (mg kg^{-1}) de (a) CO,(b) NO_3^- , (c) fósforo assimilável (P), (d) SO_4^{2-} , (e) Ca, (f) Mg,(g) K, (h) Fe, (i) Cu, (j) Mn,(k) Zn, (l)Al e (m) Na que foram incorporados às colunas de solo com a aplicação de diferentes taxas de carvão hidrotérmico lavado (CHL) e carvão hidrotérmico sem lavar (CHSL), após experimento de liberação.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa (g) para areia, argissolo, latossolo e solos antropogênicos adicionadas nas colunas de acordo com a densidade natural de cada solo e massas (g) de CH.....	34
Tabela 2. Valores para comprimento de onda, regressão linear, equação da reta, LD e LQ (mg L^{-1}) para os parâmetros de nitrato, sulfato, ortofosfato para as amostras de vinhaça e lixiviados.....	37
Tabela 3. Valores para comprimento de onda, regressão linear, equação da reta, LD e LQ (mg L^{-1}) para os parâmetros de nitrato, sulfato e fósforo assimilável para as amostras de bagaço de cana, solos e carvão hidrotérmico.....	37
Tabela 4. Condições instrumentais para a determinação de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), sódio (Na) e alumínio (Al) em amostras de vinhaça, bagaço-de-cana, solos, carvão hidrotérmico, lixiviados empregando FAAS.	38
Tabela 5. Condições instrumentais como comprimento de onda (nm), faixa de concentração (mg L^{-1}), LQ e LD (mg L^{-1}) para determinação de macro (Ca, Mg, K) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu) e demais elementos (Al e Na) em amostras de bagaço de cana, CH, solos, vinhaça, água de processo e lixiviado das colunas de solo determinados por FAAS.	39
Tabela 6. Valores dos parâmetros químicos determinados para as amostras de vinhaça, bagaço de cana, CHL, CHSL, água de processo e água de lavagem.....	42
Tabela 7. Porcentagens (%) de areia, silte e argila presentes na areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.....	44
Tabela 8. Características químicas (pH, matéria orgânica, cinzas, SB, V, CTC, acidez trocável, concentrações de nitrato, fosforo e sulfato, composição elementar (C, N, O, S, H)), para areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.	45
Tabela 9. Concentração de macro e micronutrientes e demais elementos nas amostras de solo: areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHT	Carbonização Hidrotérmica
CH	Carvão Hidrotérmico
CHL	Carvão Hidrotérmico Lavado
CHSL	Carvão Hidrotérmico Sem Lavar
A-C	Areia Controle
A-CHL 1,0	Areia com adição de 1,0% CHL
A-CHL 2,5	Areia com adição de 2,5% CHL
A-CHL 5,0	Areia com adição de 5,0% CHL
A-CHL 10,0	Areia com adição de 10,0% CHL
A-CHSL 10,0	Areia com adição de 10,0% CHSL
AR-C	Argissolo Controle
AR-CHL 1,0	Argissolo com adição de 1,0% de CHL
AR-CHL 2,5	Argissolo com adição de 2,5% de CHL
AR-CHL 5,0	Argissolo com adição de 5,0% de CHL
AR-CHL 10,0	Argissolo com adição de 10,0% de CHL
AR-CHSL 10,0	Argissolo com adição de 10,0% de CHSL
L-C	Latossolo Controle
L-CHL 1,0	Latossolo com adição de 1,0% de CHL
L-CHL 2,5	Latossolo com adição de 2,5% de CHL
L-CHL 5,0	Latossolo com adição de 5,0% de CHL
L-CHL 10,0	Latossolo com adição de 10,0% de CHL
L-CHSL 10,0	Latossolo com adição de 10,0% de CHL
TPI	Terra Preta de Índio
TM	Terra Mulata
FAAS	do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama).
LD	do inglês Limit of detection (Limite de Detecção)
LQ	do inglês Limit of Quantification (limite de quantificação).
CO	Carbono Orgânico
COT	Carbono orgânico total
UV-Vis:	Ultravioleta-Visível

MO	Matéria Orgânica
MOS	Matéria Orgânica do Solo
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
a	Não analisado
NO₃⁻	Nitrato
SO₄²⁻	Sulfato
CTC	Capacidade de troca catiônica
PET	Polietileno Tereftalato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Indústria Sucroalcooleira – Produção (açúcar e Etanol) e geração de resíduos (bagaço e vinhaça).....	21
2.2	Carbonização Hidrotérmica	23
2.2.1	Efeito da adição de Carvão no solo.....	24
2.2.2	Solos Antropogênicos Amazônicos: Terra Preta de Índio (TPI) e Terra Mulata (TM).....	27
3	OBJETIVO.....	28
3.1	Objetivo geral.....	28
4.	PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1	Materiais e equipamentos	29
4.2	Coleta e preparo das amostras de solo, bagaço de cana e vinhaça	29
4.3	Preparo do carvão hidrotérmico a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça.....	31
4.4	Experimentos de liberação em colunas de solo.	33
4.4.1	Montagem das colunas de Solo.....	33
4.4.2	Desmontagem das colunas e Fracionamento nas colunas de solo.....	35
4.5	Análises Físicas e Químicas.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização física e química.....	39
5.1.1	Caracterização do carvão hidrotérmico, bagaço de cana e vinhaça.....	39
5.1.2	Características físicas e químicas da areia e dos solos argissolo, latossolo, TM e TPI.....	44
5.2	Experimento de liberação em colunas de solos	47
5.2.1	Lixiviado das colunas de solos.....	47
5.2.2	Fracionamento do solo nas colunas.....	78
6	CONCLUSÃO	94
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICES.....	110
	APÊNDICE A. APRESENTA CONCENTRAÇÃO (mg kg⁻¹) DE CO, (NO₃⁻), FÓSFORO ASSIMILÁVEL (P), (SO₄²⁻), MACRONUTRIENTES(Ca, Mg, K), MICRONUTRIENTES(Fe, Cu, Mn, Zn) E Al E Na PARA FRAÇÕES DE SOLOS (0-5 CM), (5-10	

CM), (10-15 CM), (15 A 20 CM), EM 20 CM DE ALTURA NAS COLUNAS DE AREIA, ARGISSOLO E LATOSSOLO COM E SEM APLICAÇÃO DE CHL NAS TAXAS DE 1,0; 2,5; 5,0; 10% E 10,0% DE CHSL, PARA COLUNAS TM E TPI SEM APLICAÇÃO DE CH, APÓS EXPERIMENTO DE LIBERAÇÃO.....	110
APÊNDICE B. APRESENTA CONCENTRAÇÃO (mg kg ⁻¹) DE CO, ₃ ⁻ , FÓSFORO ASSIMILÁVEL (P), (SO ₄ ²⁻), MACRONUTRIENTES(Ca, Mg, K), MICRONUTRIENTES(Fe, Cu, Mn, Zn) E Al E Na EM 20 CM DE ALTURA NAS COLUNAS DE AREIA, ARGISSOLO, LATOSSOLO, TM E TPI SEM APLICAÇÃO DE CH, APÓS EXPERIMENTO DE LIBERAÇÃO.....	117

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca por ser um dos maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo para a produção de açúcar e etanol pelas indústrias sucroenergéticas (FAO, 2018). Esta atividade, atualmente se estende pelas regiões sudeste, centro-oeste, norte, nordeste e sul do Brasil (CONAB, 2018a), a qual tem como consequência a geração de resíduos oriundos do processo de moagem tais como, torta de filtro, palha de cana e, principalmente, a vinhaça e o bagaço-de-cana.

A vinhaça é um subproduto líquido resultante do processo de destilação do etanol (CHRISTOFOLETTI et al., 2013), a qual é rica em matéria orgânica, apresenta baixo pH e concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes (FERRARESE, 2011; FUESS, 2017). Devido a essas características, ela tem sido usada no processo de fertirrigação, pois traz como benefício aos solos a introdução de matéria orgânica, a disponibilização de nutrientes como fósforo, potássio e nitrogênio, melhora a capacidade de troca catiônica e atividade microbiana (TEJADA; GONZALEZ, 2007). Porém, estudos têm mostrado que a aplicação da vinhaça com o passar do tempo pode causar danos ao ambiente, como salinização do solo, contaminação das águas superficiais e subterrâneas (BRITO et al., 2007). Sendo assim, do ponto de vista ambiental, a prática da fertirrigação já não está sendo considerada uma solução inequívoca, portanto, outras medidas devem ser estudadas para o destino da vinhaça produzida.

De forma semelhante, o bagaço de cana gerado é utilizado pelas indústrias na cogeração de energia por meio da queima em caldeiras, sendo esta energia consumida pela própria indústria ou em alguns casos comercializadas para companhias de energia da região. Entretanto, a queima do bagaço de cana acaba por gerar gases causadores do efeito estufa como CO₂ e uma grande quantidade de material particulado na atmosfera na forma de cinzas e fuligem, podendo causar contaminação atmosférica (LORA, 2000). Estudos recentes têm abordado também o uso do bagaço de cana para a produção do etanol de segunda geração (CANILHA et al., 2012; RABELO et al., 2011;). Porém, a tecnologia é dependente do uso de enzimas, no qual torna o processo extremamente caro e desvantajoso para a implantação na indústria. Além disso, a comunidade científica vem publicando diversos trabalhos na literatura visando a transformação de resíduos de biomassa, como é o caso da vinhaça e do bagaço de cana, em um material mais

promissor, seja no setor de combustível ou agrícola (PARAKNOWITSCH et al., 2009; STEINBEISS e ANTONIETTI, 2009) e menos impactante ao ambiente.

Em vista da grande quantidade gerada destes subprodutos, a busca por novas tecnologias que visam minimizar impactos ambientais e agregar valor comercial para a sua aplicação no próprio ciclo produtivo da cultura, é de suma importância. Deste modo, o uso da técnica de conversão termoquímica como o processo de carbonização hidrotérmica (CHT), se destaca por converter termicamente a biomassa úmida em uma fração líquida denominada água de processo e um material sólido rico em carbono denominado *carvão hidrotérmico*, o qual apresenta elevado valor energético, capacidade de adsorção e como tem naturalmente elevadas concentrações de nutrientes, este pode ser um material valioso para aplicações agrícolas e ambientais para o enriquecimento do solo com nutrientes (BASSO et al., 2013; MUMME et al., 2011; TITIRICI, M.M.; ANTONIETTI M., 2010)

O grupo de pesquisa no qual este trabalho foi desenvolvido tem usado a terminologia carvão hidrotérmico (CH) para adequar a tradução da palavra "hydrochar" do inglês. Portanto, durante toda a leitura deste trabalho, a abreviatura CH será utilizada para designar o produto sólido gerado no processo de CHT de subprodutos das indústrias sucroenergéticas.

Melo et al. (2017) mostraram que o CH produzido pela CHT da mistura de vinhaça e bagaço de cana com adição de ácido fosfórico é um material rico em carbono e nutrientes tais como Ca, Mg, K e P. Já Silva et al., (2017), avaliaram o efeito na produção de CH com aditivos de ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3), básicos (NaOH, KOH) e salinos ($FeCl_2$, $(NH_4)_2 SO_4$), variando as condições de tempo e temperatura da reação. Os resultados indicaram que com a adição de H_3PO_4 e $(NH_4)_2SO_4$ aumentou o rendimento de CH, resultado da precipitação de fosfatos e sulfatos. O aumento da temperatura da reação proporcionou maior imobilização de Ca, Mg, K, Mn, B, P e Fe, sendo que a adição de H_3PO_4 proporcionou maior imobilização de nutrientes. Estes resultados indicam que o CH produzido pode ser utilizado como fornecedor de nutrientes para o solo. Ainda, Bento et al.,(2019) avaliaram a liberação de nutrientes e carbono orgânico em experimentos de coluna de solo com a aplicação de CH produzido por Melo et al., (2017) na proporção de 1 e 4% (m/m) em argissolo e latossolo, durante período de 30 dias. Os resultados mostraram que o tipo de solo influencia na liberação de nutrientes. Os autores concluem que o CH produzido apresenta um grande potencial

para aumentar a fertilidade do solo, pois quando adicionado em proporções adequadas pode proporcionar a liberação lenta de nutrientes e carbono orgânico a longo prazo.

Fregolente et al.(2018) estudaram a toxicidade da água de processo gerada da CHT na presença de *Artemia Salina* e na germinação de sementes de milho, alface e tomate. Os resultados indicaram que a água de processo não é tóxica e apresentou somente algumas alterações morfológicas na *Atermia*, e para a germinação de sementes o uso de água de processo diluída proporcionou o crescimento de raízes e brotos para milho e tomate.

Muitos estudos têm sido conduzidos visando avaliar a adição de carvões ao solo como alternativa para melhorar a fertilidade, a retenção de água (ABEL et al., 2013; SUN; LU, 2014; YAO et al., 2012), aumentar o estoque de carbono e disponibilizar mais nutrientes aos solos (LAIRD et al., 2010; MAIA et al., 2011; MUKHERJEE e ZIMMERMAN, 2013). A inspiração de aplicar carvões ao solo surgiu com o advento dos solos denominados “Terra Preta de Índio” (TPI) e Terra Mulata (TM) encontrados na Amazônia Brasileira, no qual, são solos antropogênicos conhecidos pela elevada fertilidade associada à presença de P, Ca, Mg, Zn, Mn e ao alto teor de C estável (de origem pirogênica) na fração orgânica do solo (OLIVEIRA et al., 2018). Essas características contribuem com a estabilização da matéria orgânica no solo (MOS), proporcionando aumento da atividade microbiana, alta capacidade de reter carbono (LEHMANN et al., 2003; DENEVAN, 2010; KÄMPF et al., 2010;), além disso, contribui para o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos (LIANG et al., 2006; MUKHERJEE e ZIMMERMAN, 2013).

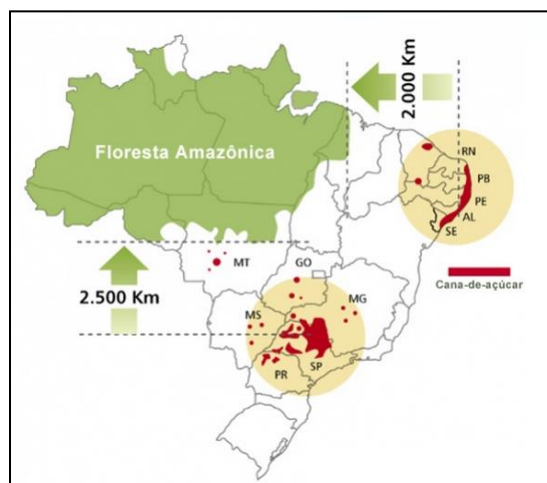
Neste contexto, para aprofundar o conhecimento do uso do CH já desenvolvido pelo grupo de pesquisa pra aplicações agrícolas, neste projeto avaliou-se o comportamento na liberação de nutrientes como N, P, S, Carbono Orgânico Total, Ca, Mg, K, Fe, Cu, Mn, Zn, Al e Na de experimentos em coluna de solos típicos brasileiros com adição de diferentes porcentagens de CH, além de comparar com o comportamento da liberação desses nutrientes em solos antropogênicos amazônicos – Terra Mulata (TM) e Terra Preta de Índio (TPI).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria Sucroalcooleira – Produção (açúcar e Etanol) e geração de resíduos (bagaço e vinhaça).

Atualmente, Estados Unidos e Brasil se destacam com a maior produção de etanol no mundo proveniente da cultura de cana-de-açúcar e milho (EIA, 2018; NOVACANA, 2018). Segundo (CONAB, 2018a), a área cultivada de cana-de-açúcar corresponde a 8.739 mil hectares e devido às condições climáticas favoráveis e às técnicas de plantio desenvolvidas no país, o Brasil tem conseguido aumentar a produção e a produtividade. A safra de 2017/2018 foi de aproximadamente 633 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo produzidos em média 38 milhões de toneladas de açúcar e 28 bilhões de litros de etanol. Distribuídos em todas as regiões produtoras do território brasileiro (Figura 1), a região sudeste representa maior cultivo com 66%, seguido da região centro-oeste com 21%, nordeste com 6,5%, sul com 6,0% e norte 0,5%. Para a mesma safra, somente a região sudeste processou 417 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo produzidos aproximadamente 28 milhões de toneladas de açúcar e 16 milhões de litros de etanol.

Figura 1. Mapa de produção de cana-de-açúcar no Brasil.



Fonte: UNICA, 2019.

De fato, com o crescimento do setor sucroenergético ao longo dos anos, entre a safra de 2005/2006 até 2017/2018, a produção de etanol teve um aumento de aproximadamente 65% (CONAB, 2018b). Com todo esse desenvolvimento,

concomitantemente são gerados resíduos e subprodutos desde a etapa da colheita da matéria-prima até a etapa final de processamento, como palha e bagaço de cana, vinhaça, água de lavagem da cana e torta de filtro. Dentre esses, os principais resíduos gerados em quantidades significativas são bagaço de cana e vinhaça.

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo do processo de moagem da cana, para cada tonelada é gerado aproximadamente 280 kg de bagaço. Este é um material fibroso e a sua composição é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (ROCHA et al, 2012). Atualmente ele é utilizado como combustível para cogeração de energia elétrica e produção de etanol de segunda geração (FERRARESE, 2011; LYRA; ROLIM; SILVA, 2003; ROCHA et al., 2012), outra alternativa é o uso do bagaço juntamente com a palha de cana na produção de polpa celulósica e papel sulfite pelas indústrias de papel (ZAPAROLLI, 2018).

A vinhaça é um resíduo líquido resultante da etapa de destilação do etanol e do processo de fermentação do caldo. Em média, para cada litro de etanol são gerados de 10 a 14 litros de vinhaça (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; FUESS et al., 2017). Sua composição é bastante variável, segundo dados apresentados por Laime et al., (2011), a vinhaça apresenta 93 % de água e 7 % de sólidos, sendo que 75% destes é composto por matéria orgânica.

Em estudos recentes acerca das características físico-químicas da vinhaça coletadas em usinas do interior do estado de São Paulo na safra de 2009/ 2010, foi observado que há uma grande variabilidade da sua composição química em função da sazonalidade. Fuess et al., (2017) e Ferrarese (2011) mostraram que a vinhaça apresenta elevado teor de matéria orgânica, tanto em termos de DBO ($14,40 \text{ g L}^{-1}$) como de DQO ($24,63 \text{ g L}^{-1}$). Concentrações de macro e micronutrientes como Ca ($3,30$ a 1076 mg L^{-1}), Mg (619 a 1690 mg L^{-1}), Na ($49,2$ a 148 mg L^{-1}), K ($2,012$ a $4,639 \text{ mg L}^{-1}$), NO_3^- (133 a 731 mg L^{-1}), SO_4^{2-} (1125 a 4294 mg L^{-1}), PO_4^{3-} ($6,1$ a 32 mg L^{-1}) também foram identificadas. A vinhaça apresenta pH no intervalo de 4,2 a 4,9. Além disso, a vinhaça possui alto poder poluidor quando comparado ao esgoto doméstico, devido às altas concentrações de DQO, potássio e baixo pH (SILVA et al., 2007)

O principal uso da vinhaça no Brasil é na aplicação *in-natura* em solo para o cultivo de cana-de-açúcar, prática esta conhecida como fertirrigação (LAIME et al, 2011). Tal técnica com a vinhaça, do ponto de vista agrônômico, tem como objetivo melhorar as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo como aumento do teor de carbono orgânico total do solo, aumento nos teores de potássio (SILVA et al., 2007),

cálcio e magnésio, CTC e saturação por bases podendo assim, contribuir com a redução do uso de fertilizantes (BIANCHI, 2008). Esta prática, é regulamentada e controlada pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) por meio da norma técnica P4.231, a qual dispõe de critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça em solos agrícolas do estado de São Paulo. Segundo esta norma, a aplicação é feita considerando a concentração de potássio, a qual não pode ser superior a 185 kg por hectares (CETESB, 2015). Quando aplicada em excesso pode induzir a saturação do solo decorrente da alta concentração de macro e micronutrientes, podendo ocasionar a lixiviação e comprometer a qualidade dos rios e lagos. Ainda que a aplicação da vinhaça *in natura* apresente esses benefícios, ela pode ser inviabilizada se a distância de onde é produzida até onde ela é aplicada for muito grande, além dos odores indesejáveis característicos deste material.

Outro ponto a ser destacado acerca da fertirrigação é o favorecimento ao desenvolvimento da mosca de estábulo (*Stomoxys calcitrans*) nos colmos de cana-de-açúcar (CANÇADO et al., 2013), nos canais de vinhoto inutilizados (BITTENCOURT, 2012) e na fertirrigação dos canaviais somada à palha da cana (EMBRAPA, 2009).

2.2 Carbonização Hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (CHT) é um método de conversão termoquímica de diferentes fontes de resíduos de biomassa em materiais à base de carbono (LIBRA et al., 2011; TUSI, 2010). As principais fontes de resíduos são oriundas da agricultura de origem vegetal e animal (madeira, casca de arroz, dejetos de avicultura e suinocultura), e de resíduos industriais e urbanos. (LIBRA et al., 2011).

Diferente de outros processos de carbonização, a CHT se processa em sistema fechado e em meio aquoso, com temperaturas que podem variar de 180 a 350°C e sob pressões que são autogeradas no processo (2-10 MPA). A biomassa é decomposta por várias reações simultâneas produzindo um material rico em carbono e com alto poder energético denominado de carvão hidrotérmico, uma fração líquida que é denominada de água de processo e a fração gasosa (FUNKE; ZIEGLER, 2010; KAMBOO; DUTTA, 2015; LIBRA et al., 2011; WIEDNER et al., 2013).

O processo de CHT apresenta vantagens comparada ao sistema de carbonização por pirólise, que hoje é o mais estudado (TITIRICI et al., 2012). No sistema de

carbonização por pirólise, a biomassa necessariamente deve estar seca. Além disso, a decomposição ocorre sob altas temperaturas (300-1000°C) na ausência parcial ou total de oxigênio, onde o consumo de energia é normalmente elevado. Os principais produtos gerados no processo são: (sólido) *biochar*, (combustível líquido) bio-óleo e (gás combustível) incluindo CO, CO₂, CH₄, H₂ e outros hidrocarbonetos (KAMBOO; DUTTA, 2015; VERHEIJEN et al., 2009). Já na CHT a biomassa é carbonizada em meio aquoso, ou seja, dispensa a etapa de secagem e conseqüentemente a demanda por energia durante o processo é menor. (KAMBOO; DUTTA, 2015; KUMAR et al., 2018; LIBRA et al., 2011).

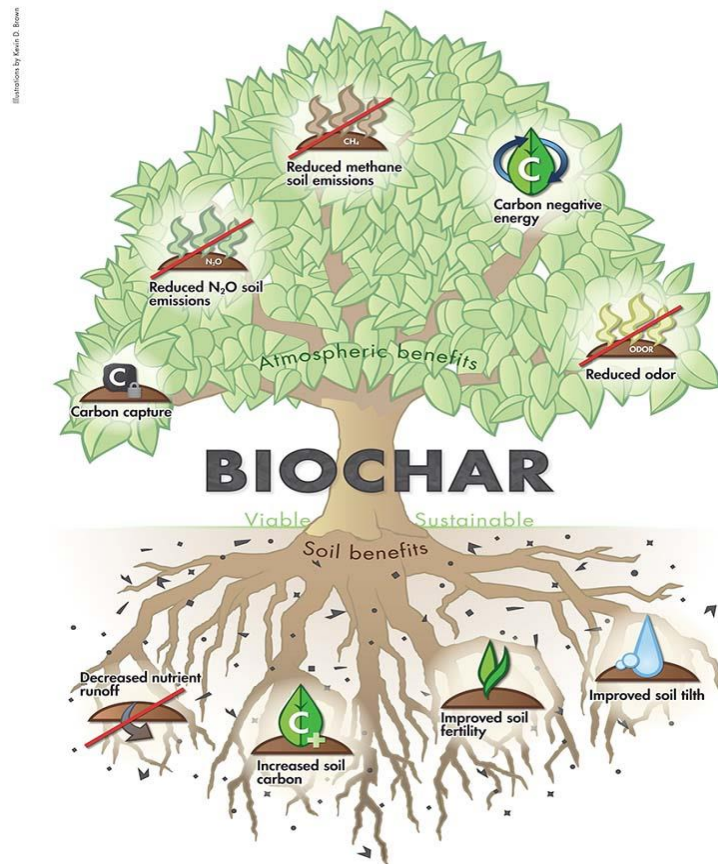
Estudos têm demonstrado que o CH obtido pelo processo de CHT, pode apresentar diferentes características químicas e físicas com a utilização de variadas fontes de biomassa e em diferentes condições de carbonização, como tempo de carbonização, temperatura e pressão (GRONWALD et al., 2015; KUMAR et al., 2018; NIZAMUDDIN et al., 2017). Além disso, quando a biomassa é aquecida, ocorre uma série de reações simultâneas durante a carbonização, tais como hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização, conforme observado por Funke e Ziegler (2010), Sevilla e Fuertes (2009).

Recentemente, a CHT tem sido estudada como uma alternativa promissora do ponto de vista ambiental para a criação de materiais funcionais a partir de fontes renováveis (NIZAMUDDIN, et al., 2017). As possíveis aplicações de CH são bem distintas abrangendo aplicações ambientais como adsorvente, produção de energia, e em áreas médicas (DING et al., 2013; FANG et al., 2018; TITIRICI et al., 2012). Adicionalmente tem sido aplicado em agricultura, sendo comparável ao uso do biochar em solos.

2.2.1 Efeito da adição de Carvão no solo

O uso de carvão (biochar) para fins de aplicações agrícolas tem sido bastante estudado pela comunidade científica (GRONWALD et al., 2015; LAIRD et al., 2010) o que levou a criação de uma associação mundial “International Biochar Initiative” - IBI, com o objetivo de apoiar uma produção segura e economicamente viável de biochar.

Na Figura 2 é apresentado os possíveis benefícios da aplicação de biochar em solos, segundo a International Biochar Initiative- IBI.

Figura 2: Benefícios da aplicação de biochar em solos.

Fonte: International Biochar Initiative

Diversos pesquisadores têm demonstrado que o uso de biochar no solo apresenta efeitos benéficos, como melhoria nas propriedades físicas, químicas, biológicas dos solos e aumento na fertilidade (BIEDERMAN; HARPOLE, 2013; GLASER et al., 2002; LIBRA et al, 2011; MAIA; MADARI; NOVOTNY, 2011).

É visto na literatura, que a composição química do biochar é muito heterogênea, a depender da composição da matéria-prima e das condições do processo de pirólise utilizadas. O biochar apresenta algumas características importantes, como elevado teor de carbono e grupos aromáticos condensados, além disso, a presença de grupos químicos que são capazes de se ligar as substâncias orgânicas no solo, isto proporciona menor degradação e maior estabilidade química no solo, conseqüentemente maior armazenamento de carbono (LIANG et al., 2006; LEHMANN et al., 2006; SPOKAS; 2010; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; FANG et al., 2015; KAMBOO; DUTTA, 2015). Por essas características, o biochar também tem sido utilizado como uma estratégia mitigadora na liberação de gases do efeito estufa: metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e óxido nitroso (N_2O) ZHANG et al., (2019).

A aplicação de biochar em solos contribui com algumas mudanças nas propriedades físicas e químicas dos solos (textura, estrutura, porosidade e diâmetro dos poros, além de proporcionar o aumento na capacidade de retenção de água (ABEL et al., 2013; SUN; LU, 2014; YAO et al., 2012), da capacidade de troca catiônica (CTC) (LIANG et al., 2006), da disponibilidade de nutrientes para os solos e crescimento das plantas (LAIRD et al., 2010; LEHMANN, 2007; MUKHERJEE, A., ZIMMERMAN, 2013; ORAM et al., 2014).

Joseph et al., (2010) estudaram as características do biochar produzidos abaixo de 500°C e acima de 800°C e apontaram algumas reações que podem ocorrer quando o biochar é adicionado no solo. Dentre elas, foram observadas reações de dissolução, precipitação de sais solúveis e compostos orgânicos presentes no biochar, adsorção e dessorção e reações ácido-base.

Estudos com aplicação de carvão hidrotérmico como condicionador para solo ainda são escassos na literatura. (BUSH; GLASER., 2015; LIBRA et al, 2011; MUMME et al., 2011; MALGHANI et al., 2015;). Além disso, alguns estudos mostram que, as propriedades do carvão hidrotérmico quando comparado ao biochar, dependem das características químicas da biomassa e das condições do processo de carbonização utilizadas, como temperatura e tempo de reação (BARGMANN et al., 2014; FANG et al., 2015; GRONWALD et al., 2015; KAMBOO; DUTTA, 2015; MELO et al., 2017 FANG et al., 2018).

Alguns trabalhos (FANG et al., 2015; FANG et al., 2018; ZHANG et al., 2019) têm demonstrado que devido as características químicas observadas para o carvão hidrotérmico como a presença de grupos funcionais polares, com maior conteúdo oxigênio em relação a biomassa bruta, confere a ele maior capacidade de retenção de água (FANG et al., 2018; MUMME, et al., 2011) assim como, menor teor de cinzas em relação a biomassa não carbonizada(FANG et al., 2018).

Fang et al (2015) ao produzir carvão hidrotérmico de resíduos agrícolas (bagaço de cana, casca de amendoim e casca de madeira (Hickory) verificaram que os carvões hidrotérmicos produzidos a 200°C de temperatura apresentam maiores áreas superficiais e volume de poros, o que resultou em uma elevada capacidade de sorção para azul de metileno e chumbo. Outras características têm sido observadas para o carvão hidrotérmico como elevado teor de matéria volátil e cinzas indicando que o material contém tanto frações orgânicas e inorgânicas que contribuem para aplicação como fertilizante (MELO et al., 2017).

Bargmann et al (2014b) mostraram que aplicação de carvão hidrotérmico em solo resultou no aumento da biomassa microbiana e imobilização de nitrogênio mineral na solução, entretanto apresentou menor estabilidade do que o biochar.

Sun et al (2014) avaliaram o efeito da temperatura, método de produção e diferentes matérias-primas (madeira, bagaço de cana e bambu) nas propriedades físico-químicas de biochar e carvão hidrotérmico. As temperaturas de pirólise utilizadas foram de 300, 450 e 600°C por 2 h para o biochar e de 200°C por 5 h para o carvão hidrotérmico. Os resultados mostraram que a produção de biochar a temperaturas mais altas apresentou pH alcalino, maior teor de C e menor teor de O e H. Enquanto, o carvão hidrotérmico apresentou pH ácido, com menor teor de C e maior teor de O implicando em maior relação O/C e H/C, o que os caracterizam como bons adsorventes. Os autores ainda concluem que o uso do biochar e carvão hidrotérmico, ou suas misturas podem ser usados para melhorar o pH dos solos e para o crescimento das plantas.

2.2.2 Solos Antropogênicos Amazônicos: Terra Preta de Índio (TPI) e Terra Mulata (TM).

A existência de unidades de solo escuro em diferentes partes do mundo, como pequenas ilhas de solos férteis altamente sustentáveis, especialmente na Amazônia Brasileira, conhecido como Terra Preta de Índio (TPI) tem chamado a atenção dos pesquisadores (KERN et al., 2010; LEHMANN et al., 2003; NOVOTNY et al., 2009). Normalmente, os solos TPI são encontrados nas proximidades de rios da região amazônica e algumas características marcantes é a coloração escura e a presença de artefatos cerâmicos e líticos. Esses solos são decorrentes da prolongada ocupação de povos indígenas, sendo gerado por grandes quantidades de cinzas e carvões de cozimento (DENEVAN, 2010), de resíduos carbonizados, resíduos orgânicos, excrementos e ossos (DENEVAN, 2010; GLASER, 2007; MADARI, , 2010)

Em relação às características agronômicas, a TPI se destaca por manter e elevar a fertilidade do solo por longos períodos de cultivo sem a necessidade de adicionar corretivos no solo (FALCÃO et al., 2010). Esta característica de fertilidade é completamente diferente da maioria dos outros solos presentes na região amazônica (latossolos e argissolos), por apresentar um grande potencial produtivo. Isto se deve aos altos teores de matéria orgânica estável no solo, bem como os elevados teores de N, P,

Ca, K, Mg, N, Mn, Cu e Fe (FALCÃO et al., 2010). A estabilidade da matéria orgânica é relacionada à presença do biocarvão oriundo da queima de madeira e ossos descartados pela antiga civilização (CUNHA et al., 2007; GLASER, 2007; GLASER E BIRK, 2012; TEIXEIRA et al., 2009).

Diferente da TPI, a Terra Mulata (TM) são solos de coloração de marrom claro a marrom escura que está presente em maior extensão às manchas de TPI. Sua origem é resultante de práticas de agricultura intensiva ou semi-intensiva. Segundo Teixeira et al., (2010), a textura do solo TM pode variar de arenosa a argilosa, sendo que a maior fração de areia encontrada nestes solos está relacionado à formação do material organomineral estável do tamanho da fração de areia, decorrente da combinação do uso intenso de fogo e do depósito do material orgânico da atividade humana pré-histórica que ocupavam a região amazônica.

A TM apresenta altos níveis de microorganismos no solo, elevados teores de partículas de carvão e de matéria orgânica decorrente da queima incompleta de resíduos, elevados teores de N, P, K, Ca, Mg. Ao contrário da TPI, esta apresenta pouco ou nenhum fragmento de cerâmica, entretanto ela também apresenta características de alta fertilidade, semelhante àquela observada para a TPI (DENEVAN, 2010; SOMBROEK et al., 2010).

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o potencial do carvão hidrotérmico obtido por CHT, a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana, na liberação de nutrientes como N, P, S, Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn e Zn, além de Al, Na e carbono orgânico total (COT) em experimentos de coluna de solo empregando diferentes tipos de solos, com diferentes taxas de aplicação de carvão hidrotérmico e avaliar as semelhanças com a TM e TPI (solos de referência).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

Para o desenvolvimento do Trabalho foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos disponíveis no Laboratório de Estudos de Ciências Ambientais (LECA), localizado no Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE/UNESP/SJRP: Vidrarias (Vidrolabor), Micropipetas (Eppendorf – Research), sistema de produção de água deionizada (Millipore – Direct-Q), balança analítica (Shimadzu – AX200), medidor de pH (Marconi modelo MA PA 200), bomba de vácuo (Marconi – MA057/2), analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu – TOC-VCSN, Japão), espectrofotômetro de UV-Vis (Femto – 700Plus, Brazil), espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama - FAAS (Varian – AA240FSZ, USA), destilador de ácido Sub-boiling (Marconi), bloco Digestor (Marconi), chapa Agitadora (Logen) e estufa (Marconi, MA200). No Laboratório de Química Analítica e Sucoquímica foram realizadas análises de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- FTIR (Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two – UART-Two, USA).

Todas as vidrarias e frascos utilizados para determinação de metais foram lavados com água e detergente neutro e, posteriormente, mantidos em solução de HNO₃ 5% (v/v) por 24h e enxaguados com água deionizada antes do uso. Todas as soluções padrões utilizadas para as curvas analíticas por FAAS foram preparadas a partir de diluições de padrões certificados (Marca Sigma Aldrich) (Na, K, Ca, Mg, Zn, Mn, Fe, Cu e Al) com água deionizada e ácido nítrico destilado 1:1 (v/v).

4.2- Coleta e preparo das amostras de solo, bagaço de cana e vinhaça

Foram coletadas amostras de solos na camada superficial de 0-20 cm. O Latossolo (da cidade de Maringá – PR) foi coletado 11 de julho de 2015, com localização 23° 23' 16.63”S e 51° 59' 29.37”W. Argissolo foi coletado na cidade de São José do Rio Preto - SP em 24 de março de 2017 com localização 20° 48' 19.0”S e 49° 19' 40,2 “W. Areia quartzosa foi coletada em uma empresa de construção.

As amostras de solo da Amazônia foram coletadas com autorização do SISBio (Instituto Chico Mendes para Conservação da Biodiversidade, Ministério do Meio Ambiente) nº 50042-2. A coleta de Terra Mulata- TM foi realizada em novembro de 2015, com localização de 3°04'05.17 "S e 58°34'11.68" W, em propriedade particular na cidade de Itacoatiara - AM, coletada em área não cultivada, com a presença de vegetação rasteira e árvores de médio porte. A coleta da Terra Preta de Índio TPI foi realizada em julho de 2016, em uma área sem cultivo, da comunidade Santa Maria dos Caiués, localizada na região da Floresta Nacional do Pau Rosa, no município de Maués – AM; com localização 04°04'51.9"S e 058°24'50.7" W.

Para a coleta dos solos, foram realizadas limpezas das áreas coletadas retirando restos de folhas e outros detritos sem remover a camada superficial do solo. As amostras foram coletadas em um único ponto com uma pá, com profundidade de 20 cm, com paredes verticais 30 cm x 30 cm (Figura 3).

Figura 3. Coleta das amostras de solos no Brasil: Terra Mulata (TM), Terra Preta de Índio (TPI), Argissolo e Latossolo.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, et al (2018); TEIXEIRA et al., 2010

As amostras de solos foram secas ao ar, destorroados, homogeneizadas e peneiradas (2 mm de abertura) conforme (SILVA, 2009). Após, as amostras de solo (Figura 4) foram armazenadas em sacos plásticos para posterior uso e caracterização.

Figura 4 Amostras de solos utilizados: argissolo, latossolo, areia, Terra Mulata (TM), Terra Preta de Índio (TPI).



Fonte: autoria própria

Amostras de vinhaça concentrada e bagaço de cana-de-açúcar foram coletas de uma indústria sucroenergética da região de São José do Rio Preto - SP em agosto de 2015. A vinhaça foi homogeneizada, armazenada em frascos plásticos (PET) e congeladas a -18°C para posterior uso.

O bagaço de cana foi lavado para retirada resíduos de solo presentes na amostra, em seguida foi seco em condições ambientais, homogeneizado, triturado em um moinho de facas da Marconi (Modelo: MA340), peneirado (Granutest, malha de 2 mm) e armazenado.

4.3 Preparo do carvão hidrotérmico a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça

Neste estudo, o carvão hidrotérmico foi obtido da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça de acordo as condições pré-estabelecidas conforme patente PCT/BR2017/050017 (Melo et al. 2016) e (Melo et al. 2017).

Melo et al., (2017) verificaram que entre as diferentes condições de processo (tempo, temperatura, adição ou não de ácido fosfórico) testadas, a condição em 230°C durante 13h e com adição de ácido fosfórico (4%) produziu um carvão hidrotérmico com alto teor de carbono e nutrientes (P, Ca, K, Mg) sugerindo que este material possui um grande potencial para uso como condicionador de solo.

Para o preparo do carvão hidrotérmico (CH) (Figura 5) foi realizada a mistura de vinhaça e bagaço de cana na razão de 20:1(v/m), sendo 480 mL de vinhaça e 25 g de bagaço, com adição de 20 mL de ácido fosfórico P.A (Synth, 85%). Para a carbonização foi usado um reator fechado de teflon com capacidade de 600 mL, revestido com aço inoxidável, o qual foi aquecido em mufla (Marconi, MA 385) a $232^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 13 horas, Após o tempo de reação, a autoclave foi arrefecida em banho com gelo para cessar a reação e depois de atingir temperatura ambiente, o produto obtido – Carvão Hidrotérmico (CH) foi separado da fase líquida por filtração a vácuo (Bomba de Vácuo – marca: Marconi, modelo: MA057/2) com papel filtro comum, a qual foi denominada como água de processo. As amostras de água de processo foram armazenadas em frascos de vidro, sob refrigeração $\pm 5^{\circ}\text{C}$ e caracterizadas quanto ao pH, concentração de carbono orgânico total - TOC, concentração de metais por GFAAS e FAAS. O carvão Hidrotérmico (CH) produzido foi utilizado de duas formas:

1) Carvão Hidrotérmico Lavado (CHL), se refere ao CH lavado com água destilada no decorrer da etapa de filtração até obter pH constante (por volta de 3,6) e a água coletada como água de lavagem.

2) Carvão Hidrotérmico Sem Lavar (CHSL), se refere à amostra de CH filtrado sem a etapa de lavagem.

As amostras de CHL e CHSL foram secas em estufa a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

Figura 5. Etapas do processo de carbonização hidrotérmica para produção de Carvão Hidrotérmico (CH) obtido pela mistura de bagaço de cana e vinhaça



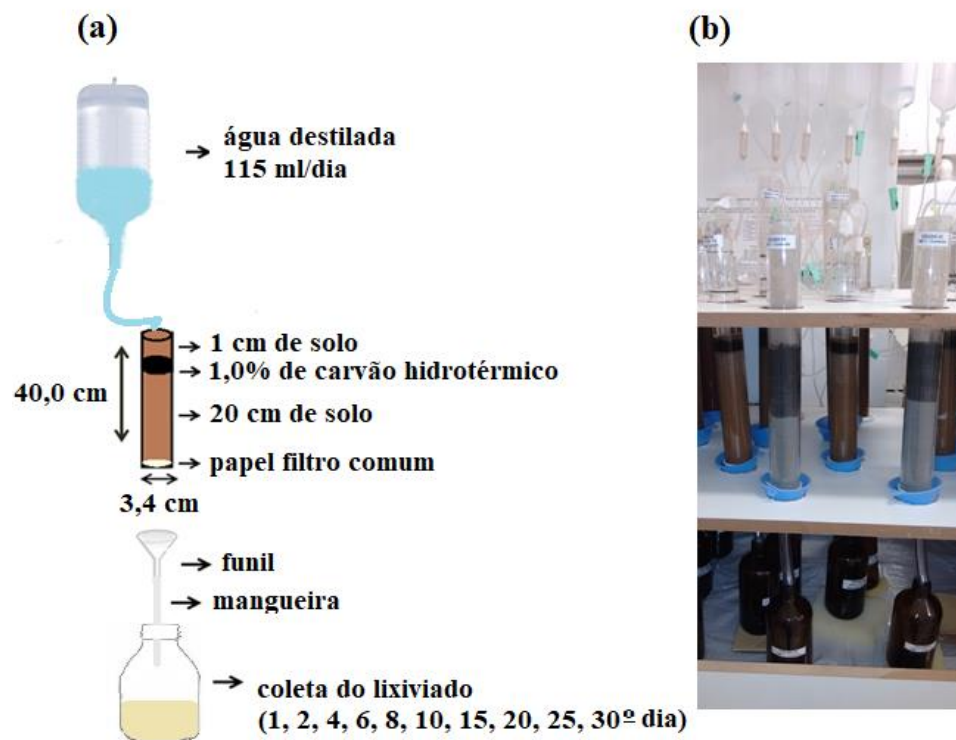
Fonte: autoria própria

4.4 Experimentos de liberação em colunas de solo.

4.4.1 Montagem das colunas de Solo

As colunas de solo constituídas por material de acrílico com 40 cm de altura e com 3,4 cm de diâmetro (Figura 6a) foram suspensas em um suporte de madeira (Figura 6b). Na extremidade inferior da coluna foi colocado um papel de filtro comum e fechado com tampa de PVC (perfurada)(Figura 6a).

Figura 6 Experimento de liberação em coluna de solo. Em a) esquema do sistema de dosagem das colunas de solo, b) experimentos conduzidos.



Fonte: autoria própria

Para o preenchimento das colunas (20 cm), os solos foram previamente peneirados em peneiras de 2 mm e a massa calculada de acordo com a densidade natural de cada solo (Tabela 1), sendo que a cada 2 cm de altura da coluna, o solo foi compactado com o auxílio de uma haste de plástico.

Tabela 1. Massa (g) para areia, argissolo, latossolo e solos antropogênicos adicionadas nas colunas de acordo com a densidade natural de cada solo e massas (g) de CH.

	Tipos de solo				
	Areia	Argissolo	Latossolo	TM	TPI
Densidade (g cm ³)	1,47	1,40	1,35	1,31	1,63
Massa (g) (20cm de solo)	267	296	245	238	297
CHL 1,0%	2,7	2,9	2,4	-	-
CHL 2,5%	6,7	7,4	6,1	-	-
CHL 5,0%	13,3	14,8	12,3	-	-
CHL 10,0%	26,9	29,6	24,5	-	-
CHSL 10,0%	26,9	29,6	24,5	-	-

Fonte: autoria própria

Nas extremidades das colunas foram colocados um plástico Parafilm com alguns furos para impedir o ressecamento da superfície do solo e encaixado dentro de um dos furos a mangueira de dosagem da água destilada na coluna. Para realizar a dosagem de água destilada nas colunas de solo foram utilizados gotejadores por meio de kit de soro hospitalar (Figura 6a). Em cada coluna de solo foi percolada água destilada em quantidade que representa a pluviosidade mensal acumulada da região de São José do Rio Preto - SP (CIAGRO, 2016), sendo dosado 200 mL de água no primeiro dia e nos demais 115 mL, totalizando 3,5 L ao final de 30 dias.

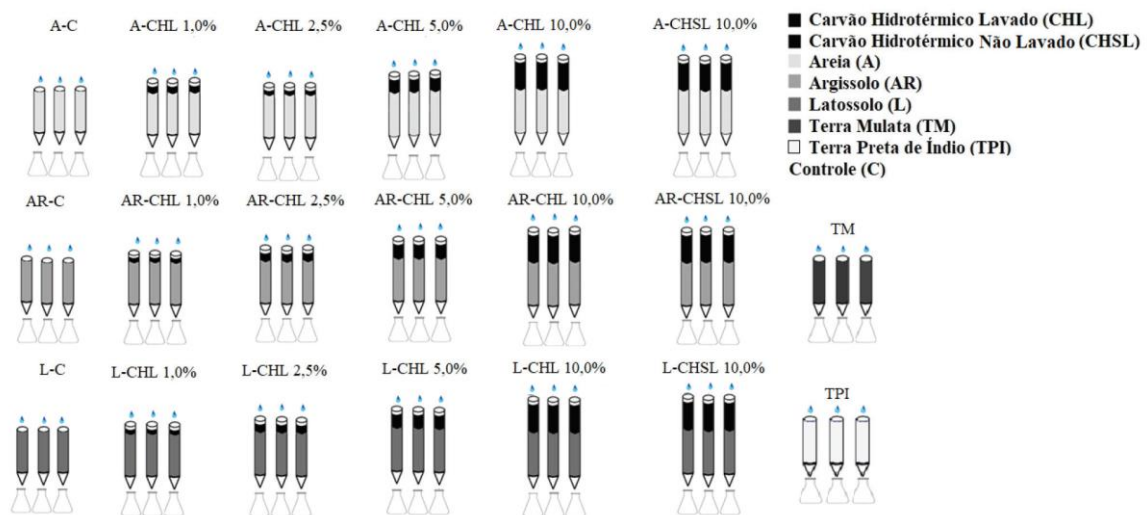
Abaixo de cada coluna foi acoplado um funil com mangueira (PVC atóxica) e colocado frascos âmbar de vidro (descontaminados com HCl 5% (v/v)) para a coleta da solução percolada – lixiviado (Figura 6b). O lixiviado de cada coluna foi coletado diariamente e armazenado em um frasco âmbar. As amostras coletadas (1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30° dia) foram mantidas sobre refrigeração a $\pm 5,0^{\circ}\text{C}$ e analisadas dentro de até 48 h. Nas amostras dos lixiviados foram medidos volume e determinados pH, nitrato, ortofosfato (P), sulfato e Carbono Orgânico Total (COT), macro e micronutrientes (Ca, Mg, K, Fe, Cu, Mn, Zn), Al e Na.

As porcentagens aplicadas de CH 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% (m/m) que corresponde a uma taxa de aplicação de 20, 50, 100 e 200 t/ha nas colunas de solo foram calculadas em função da quantidade de M.O. encontrada no CH produzido. Esta aplicação foi baseada em estudo de nutrição e adubação de cana-de-açúcar que determina a quantidade de matéria orgânica (20 000 kg/ha) presente em um solo de cultivo de cana-de-açúcar (Vitti et al., 2005).

Colunas de areia foram utilizadas neste estudo para verificar o potencial de liberação do CH nas diferentes taxas aplicadas. Para as colunas de TM e TPI não foram adicionados CH.

Para proporcionar melhor percolação de água nas colunas, acima da camada de CH, foi preenchido com 1 cm de solo. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata (Figura 7)

Figura 7. Esquema experimental das colunas de solos (areia, argissolo e latossolo,) com diferentes taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) e CHSL (10,0%) e colunas de solo antropogênicos (TM e TPI) sem adição de CH.

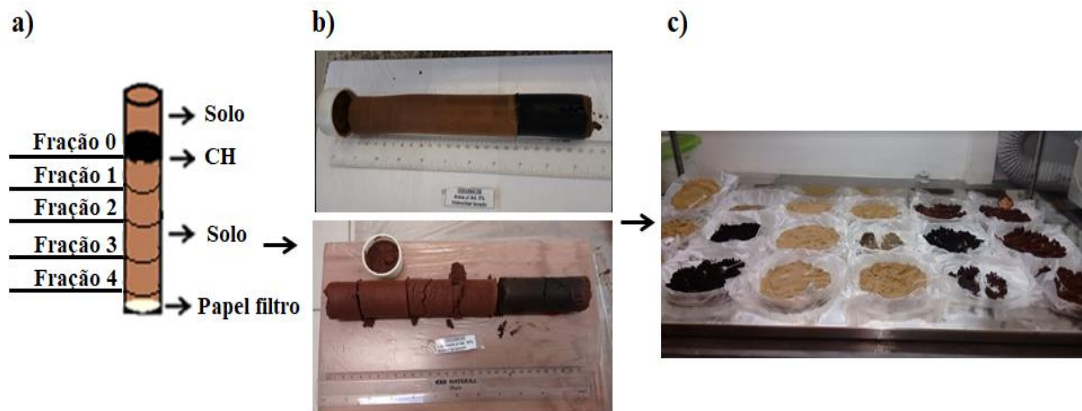


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

4.4.2 Desmontagem das colunas e Fracionamento nas colunas de solo

Após o término dos experimentos de liberação em coluna de solo, o solo foi retirado das colunas e na sequência foi realizado o fracionamento nos 20 cm do solo (Figura 8a) abaixo da camada de CH, separando 4 frações de solo, cada uma medindo 5 cm. Fração 1: (0-5 cm), Fração 2: (5,0 a 10 cm), Fração 3: (10,0 a 15,0 cm) e fração 4: (15,0 a 20,0 cm). Cada fração de solo foi seca em temperatura ambiente (Figura 8b). Após a secagem (Figura 8c), o solo foi peneirado (2 mm de abertura) e armazenado em frascos plásticos. Foram realizados os seguintes procedimentos nestas amostras: análise de matéria orgânica, conforme método D2974-14 (ASTM, 2014) e decomposição ácida segundo método 3050B (USEPA, 1996).

Figura 8. Fracionamento das colunas de solo. Em a) ilustração de cada fração de solo, b) fracionamento de uma coluna de solo, c) secagem em temperatura ambiente de cada fração de solo.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

4.5 Análises Físicas e Químicas

Todas as análises físicas e químicas para as amostras de bagaço de cana, vinhaça, CH, solos e lixiviados das colunas de solo foram realizadas em triplicata e calculado a média e desvio padrão dos resultados. Os métodos foram avaliados diante de testes de adição e recuperação dos analitos, os quais apresentaram resultados satisfatórios.

Para cada evento de lixiviação foi medido o volume e determinado o pH do lixiviado. Em seguida as amostras foram armazenadas em frascos para análises de sulfato, nitrato e ortofosfato (P) e COT e refrigeradas a 4 °C. Para as análises de metais, seguindo as recomendações (CETESB, 2011) de preservação e armazenamento de amostras, o pH da amostra do lixiviado foi ajustado a $\text{pH} < 2$ e refrigeradas a 4°C para posterior análise química. As determinações de nitrato e ortofosfato foram realizadas em até 48 h, para sulfato 28 dias, COT dentro de 7 dias e decomposição ácida em até 6 meses. A água destilada dosada nos experimentos também foi analisada.

As seguintes caracterizações foram realizadas para as amostras de solo: densidade aparente pelo método do anel volumétrico (EMBRAPA, 1997); análises granulométrica (CAMARGO et al., 1986), Capacidade de Troca de Cátions (CTC) (Ca, Mg, K), Soma Bases (SB), Saturação Por Bases (%V), acidez total do solo (VAN RAIJ et al, 2001). Estas análises foram realizadas por laboratório especializado de ciência em solo. O pH em água (solo, bagaço e CH) foi realizado pelo método 9045D (USEPA, 2004); teor de umidade, cinzas e matéria orgânica (solo, bagaço e CH) pelo método D2974-14 (ASTM, 2014); Matéria Volátil (CH) D1762-84 (ASTM 2007); para as

amostras de solos, bagaço e CH a determinação da concentração de sulfato e fósforo assimilável (EMBRAPA, 2011).

Para as amostras de vinhaça, lixiviado e água destilada, as determinações para ortofosfato(P) pelo método de colorimetria (Standard Methods, n° 4500-P E), para sulfato (SO_4^{2-}) pelo método (Standard Methods 4500- SO_4^{2-} E -Turbidimetric Method), sendo determinadas segundo APHA (2005) e a determinação de nitrato para as amostras de solos, bagaço, vinhaça e lixiviados, foram realizadas segundo Rump; Krist (1992), utilizando o espectrofotômetro na região visível (Femto, 700 plus, Brasil) para a quantificação desses ânions.

Na Tabela 2, são apresentados os valores de comprimento de onda, regressão linear, equação da reta e Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) dos parâmetros analisados nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), ortofosfato (P) para as amostras de vinhaça e lixiviado e na Tabela 3 para amostras de bagaço de cana, carvão hidrotérmico, solos e lixiviados.

Tabela 2. Valores para comprimento de onda, regressão linear, equação da reta, LD e LQ (mg L^{-1}) para os parâmetros de nitrato, sulfato, ortofosfato para as amostras de vinhaça e lixiviados.

Parâmetros	Comprimento de onda (nm)	Regressão Linear	Equação da reta	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
Nitrato	420	R=0,9995	Y=0,0325 + 0,1519X	0,27	0,90
Sulfato ¹	420	R=0,9887	Y=-0,0393 + 0,0092X	0,10	0,33
Sulfato ²	420	R=0,9848	Y=0,0913 + 0,0141X	1,70	5,68
Ortofosfato (P)	880	R=0,9991	Y=-0,0030 + 0,4809X	0,02	0,01

¹Curva feita com Tampão A (para concentração maior que 10 mg L^{-1});

² Curva feita com Tampão B (para concentração menor que 10 mg L^{-1})

Tabela 3. Valores para comprimento de onda, regressão linear, equação da reta, LD e LQ (mg L^{-1}) para os parâmetros de nitrato, sulfato e fósforo assimilável para as amostras de bagaço de cana, solos e carvão hidrotérmico.

Fração solo					
Parâmetros	Comprimento de onda (nm)	Regressão Linear	Equação da reta	LD(mg L^{-1})	LQ(mgL^{-1})
Nitrato	420	R=0,9981	Y=0,0236 + 0,1519X	0,03	0,09
Sulfato	420	R=0,9880	Y=-0,0342 + 0,0297X	0,23	0,76
Fósforo(P) Assimilável	880	R=0,9995	Y=-0,0088 + 0,1439X	0,02	0,05

Carbono Orgânico Total- COT (vinhaça, água de processo e lixiviado) foi determinado por um analisador de carbono orgânico total, (TOC-VCSN, Shimadzu);

análise elementar de C, H, N, S (Solo, bagaço, CH e vinhaça) foi determinado por um analisador elementar da (Fisons, EA 1108, USA). As porcentagens de oxigênio foram obtidas pela Equação: $O = 100 - (\%N + \%C + \%H + \%S + \%Cinzas)$.

Análises das estruturas químicas (bagaço, vinhaça e CH) foram realizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , sendo a média de 20 varreduras (Perkin Elmer, Spectrum Two UATR, USA).

Para a quantificação de macro e micronutrientes, as amostras de lixiviado foram submetidas à decomposição ácida, sob aquecimento, com adição de ácido nítrico 65% P.A. (v/v) (Synth) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Synth). Para as amostras sólidas como bagaço de cana, CH e solos foi utilizado o método 3050B (USEPA, 1996) e para amostras líquidas como vinhaça, água de processo e lixiviados foi utilizado o método 3010A (USEPA, 1992).

As quantificações dos elementos foram determinadas no Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama - FAAS (Varian – AA240FSZ). A determinação de Na, K foi realizada no modo emissão, e para Ca, Mg, Zn, Mn, Fe, Cu e Al pelo modo de absorção. As condições instrumentais do equipamento para as análises de macro e micronutrientes estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições instrumentais para a determinação de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), sódio (Na) e alumínio (Al) em amostras de vinhaça, bagaço-de-cana, solos, carvão hidrotérmico, lixiviados empregando FAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Chama	Estequiometria da chama (L min^{-1})
K	766,5	0,2	-	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Mg	202,6 285,2	1,0	10	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Ca	239,9 422,7	0,2 0,5	10 10	N_2O /Acetileno	Oxidante (11,10/6,25)
Cu	324,8	0,5	10	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Mn	279,5	0,2	5,0	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Zn	213,9	1,0	5,0	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Fe	248,3	0,2	5,0	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Na	589,0	0,2	-	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,0)
Al	309,3	0,5	10,0	N_2O /Acetileno	Oxidante (12,10/7,60)

(-) leitura no modo emissão, sem uso de lâmpada de cátodo oco.

Na Tabela 5, são mostrados os parâmetros analíticos como comprimento de onda, faixa de concentração e Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para a determinação de macro e micronutrientes por FAAS.

Tabela 5. Condições instrumentais como comprimento de onda (nm), faixa de concentração (mg L^{-1}), LQ e LD (mg L^{-1}) para determinação de macro (Ca, Mg, K) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu) e demais elementos (Al e Na) em amostras de bagaço de cana, CH, solos, vinhaça, água de processo e lixiviado das colunas de solo determinados por FAAS.

Metal	Comprimento de onda (λ)	Faixa de concentração (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	LD (mg L^{-1})
Ca	422,7	0,02-3,0	0,0149	0,0045
Mg	202,6	0,15-11,0	0,1249	0,0375
K	766,5	0,10-20,0	0,0302	0,0091
Fe	248,3	0,10-15,0	0,0358	0,0107
Mn	279,5	0,02-5,0	0,0050	0,0015
Zn	213,9	0,01-2,0	0,0171	0,0051
Cu	324,8	0,03-5,0	0,0035	0,0010
Al	309,3	0,3-9,0	0,2823	0,0847
Na	589,0	0,10-11,00	0,0118	0,0035

O nosso Laboratório participou do Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal promovido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) na quantificação de metais (K, Na, Cu, Fe, Mg, Zn e Mn) em amostras de forrageira, ingrediente de origem vegetal para ração animal. Também foi utilizado material certificado de referência (Standard Reference Material® 2709^a- San Joaquin Soil), no qual essas amostras foram decompostas utilizando o Método 3050B (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) (USEPA, 1996), e os metais foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS) apresentando resultados satisfatórios.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização física e química

5.1.1 Caracterização do carvão hidrotérmico, bagaço de cana e vinhaça

O carvão hidrotérmico utilizado neste trabalho foi obtido conforme descrito por outros autores do grupo (MELO et al., 2017; SILVA et al.; 2017; BENTO et al., 2019).

No entanto, as caracterizações físico-química tiveram que ser obtidas novamente a fim de verificar a reprodutibilidade, considerando que a biomassa de partida é heterogênea.

A Figura 9 apresenta os espectros de FTIR para as biomassas (bagaço de cana e vinhaça) e para as amostras de carvão CHL e CHSL.

Para os espectros das biomassas, na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , observa-se uma banda larga de intensidade média correspondente aos estiramentos de grupos O-H e N-H. O estiramento O-H pode ser atribuído à presença de funções ácido carboxílico, álcool e fenóis e N-H à presença de funções aminas e amidas. Para as amostras CHL e CHSL observa-se diminuição na intensidade da banda larga entre 3500 a 3000 cm^{-1} indicando a eliminação de grupos hidroxila através da reação de desidratação que ocorre no processo de CHT (SEVILLA; FUERTES, 2009).

Bandas em aproximadamente 2960, 2938, 2926 cm^{-1} , para a vinhaça e bagaço de cana, e bandas entre 2800 a 3000 cm^{-1} para CHL e CHSL correspondem aos estiramentos assimétrico em $-\text{CH}_3$ e simétrico $-\text{CH}_2$ de cadeias alifáticas (DOELSCH et al., 2009; SEVILLA; FUERTES; 2009; MELO et al., 2017).

A região entre 1715 a 1600 cm^{-1} (1712, 1687, 1601, 1605 cm^{-1}) apresentou bandas que indicam a ocorrência de reações de carboxilação e aromatização no carvão hidrotérmico (MELO et al, 2017). Para as amostras de carvão hidrotérmico, a banda na região de 1712 cm^{-1} pode ser referente aos modos de estiramento C=O de ácidos carboxílicos, com uma possível contribuição de C=O de amidas. A banda na região de 1600 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações C=C de anéis aromáticos, o que evidencia a aromatização do carvão hidrotérmico (MELO et al., 2017).

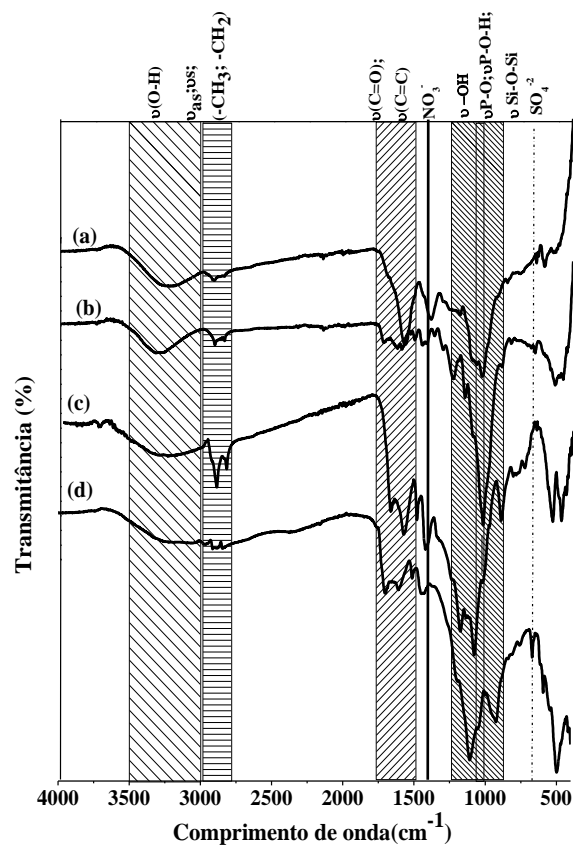
A banda em 1394 cm^{-1} presente na vinhaça pode ser atribuída ao modo de vibração NO_3^- e deformação CH_3 , o que corrobora com os resultados obtidos por MELO et al., (2017).

A região de 1460-1000 cm^{-1} é característica de materiais celulósicos, os quais apresentam vibrações relacionadas aos grupamentos hidroxilas, ésteres, éter e vibrações de deformação O-H (SEVILLA; FUERTES, 2010).

Uma intensa e larga banda entre 1200-900 cm^{-1} pode ter atribuições de estiramento da ligação C-O-C, bem como de Si-O-Si tanto nos espectros de FTIR do bagaço de cana quanto dos carvões hidrotérmicos. A Banda 1110 cm^{-1} presente no CHL e CHSL pode ser atribuída aos modos de estiramento (P-O e P-O-H) a partir das fases de PO_4^{2-} e HPO_4^{2-} que são confirmadas por análise de DRX em CH produzido nas mesmas condições e utilizando a mesma matéria-prima por MELO et al. (2017). Para

CHSL foi observado ainda uma banda em 670 cm^{-1} que pode ser atribuída ao ânion sulfato, também previamente confirmado por análise de DRX devido a presença da fase cristalina CaSO_4 (MELO et al., 2017). Segundo esses autores, a sua presença é decorrente do sulfato presente na vinhaça, que corrobora com concentrações significativas de Ca e S encontradas no carvão hidrotérmico (Tabela 6).

Figura 9. Espectros FTIR para as amostras de (a) vinhaça, (b) bagaço de cana, (c) Carvão Hidrotérmico lavado (CHL) e (d) Carvão Hidrotérmico Sem Lavar (CHSL).



Os parâmetros químicos do carvão hidrotérmico (CHL e CHSL), bagaço de cana, TPI, TM, latossolo, argissolo e areia são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores dos parâmetros químicos determinados para as amostras de vinhaça, bagaço de cana, CHL, CHSL, água de processo e água de lavagem.

	Vinhaça	Bagaço de cana	CHL	CHSL	Água de Processo	Água de Lavagem
pH	4,6 ± 0,02	4,32 ± 0,02	3,39 ± 0,02	2,81 ± 0,01	2,5 ± 0,01	a
MO%	a	93,19	73,06	71,50	a	a
Matéria Volátil %	a	a	77,43	70,50	a	a
%Cinzas	20	6,81	25,98	25,20	a	a
COT (g dm⁻³)	47,6	a	a	a	25,2 ± 3,6	a
% C	29,1	45,6	60,4	46,2	a	a
%H	4,7	5,88	5,60	3,85	a	a
%N	2,6	0,76	3,02	1,91	a	a
%S	1,7	0,00	1,62	3,94	a	a
%O	41,9	40,9	3,38	18,9	a	a
Razão C:N	11,3	60,2	19,2	24,2	a	a
Razão H/C	1,9	1,6	0,9	1,0	a	a
Razão O/C	1,6	0,7	0,1	0,4	a	a
Ânions (mg L⁻¹±SD)						
Sulfato	23,7 ± 0,6	40,1	423 ± 8,4	2020 ± 8,0	11,9 ± 0,75	a
Nitrato	714	132 ± 1,1	60,9 ± 2,5	414 ± 16,8	a	a
Fósforo assimilável	84,0 ± 3,8	78 ± 1,4	6900 ± 459	51007 ± 304	168 ± 9,7	a
Macronutrientes						
(mg Kg⁻¹±SD)						mg L⁻¹
Ca	2422 ± 13	579	8078 ± 109	13078 ± 269	1214 ± 90	424 ± 6,1
Mg	2505 ± 46	555 ± 9	2633 ± 65	12268 ± 121	2286	320 ± 11,3
K	13215 ± 113	624 ± 36	2359 ± 8	41665 ± 471	14725 ± 284	2073 ± 36
Micronutrientes						
(mg Kg⁻¹±SD)						mg L⁻¹
Fe	84,5 ± 1,5	1233 ± 33	1569 ± 33	1876 ± 36	102 ± 1	15,5 ± 0,3
Cu	0,40	2,2	21,6 ± 0,3	18,8 ± 0,3	0,1	0,15
Mn	17,1 ± 0,3	73,2 ± 2,7	39,8 ± 2,6	82,6 ± 2,9	11,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1
Zn	0,35	8,7 ± 0,4	6,9	13,1 ± 1,0	2,3 ± 0,1	0,05
Demais elementos						
(mg kg⁻¹±SD)						mg L⁻¹
Al	116 ± 2,2	1839 ± 7	2134 ± 14	1590 ± 20	44,5 ± 1,3	6,6 ± 0,1
Na	78,3 ± 1,6	70,9 ± 0,8	76,5	233 ± 5	68,5 ± 1,5	7,4

A= NÃO ANALISADO; %O= 100- (%C + %N + % H + %S) –CINZAS; SD= DESVIO PADRÃO

O carvão hidrotérmico CHL apresentou teores totais de 60 % de C, 5,6% de H, 3,0% de N enquanto o carvão CHSL apresentou e 46% de C 3,9% de H e 1,9% de N. Para o CHL, os valores foram semelhantes aos obtidos em trabalhos já realizados pelo Grupo (BENTO et al., 2019; MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017) e por outros autores (FANG et al., 2015). Já para o CHSL foi observada uma redução no teor desses elementos, possivelmente, devido á fração inorgânica presente no material que não foi lixiviada, uma vez que esta amostra não foi submetida ao processo de lavagem.

Segundo estudos realizados por SPOKAS (2010), a razão molar O/C pode ser usada como um indicador do tempo de meia-vida de carvão oriundo do processo de pirólise quando aplicado no solo. Segundo os estudos, valores de razão molar O/C inferior a 0,2, o tempo de meia-vida foi estimado em cerca de 1000 anos. O CHL apresentou relação O/C de 0,1. Tal resultado é um indicativo que este material quando aplicado no solo tenha longo período de vida. Para o CHSL, esta relação foi de 0,4. Esta diferença entre o CHL e o CHSL, provavelmente se deve ao processo de lavagem, onde parte da fase inorgânica, que é rica em oxigênio foi eliminada.

Os carvões produzidos também apresentaram elevados teores de matéria orgânica o que corrobora com estudos anteriores (MELO et al., 2017; BENTO et al., 2019). Quando comparado as propriedades químicas do CHL e CHSL, verifica-se, a diminuição de grupos alifáticos, -OH, aumento de grupos P-O, P-O-H e SO₄ (Figura 9), corroborando com os resultados das análise quantitativas (Tabela 6), onde são observados que a concentração de sulfato e fósforo assimilável no CHSL são praticamente cinco e sete vezes maiores do que no CHL. Além disso, os demais macronutrientes, micronutrientes, Al e Na apresentam maiores concentrações em relação ao CHL, exceto para Mn.

Estudo desenvolvido por Silva et al (2017), verificou a presença de metais potencialmente tóxicos como Cr, Cd e Pb nas amostras de carvão hidrotérmico obtido da carbonização de vinhaça e bagaço de cana, com adição de aditivos ácidos, básicos e sais. Os resultados mostraram que as concentrações de Cr e Pb variaram de (36,1 a 10,9 mg kg⁻¹) e (16,4 a 3,2 mg kg⁻¹). Entretanto, estas concentrações estão abaixo dos valores permitidos pelo certificado europeu de Biochar e pelas normas de biochar (EBC, 2015; IBI, 2015) que são 90 e 150 mg kg⁻¹. Para o Cd, nas amostras de vinhaça e bagaço de cana as concentrações ficaram abaixo de 0,0140 mg kg⁻¹. Dessa forma, o carvão hidrotérmico obtido pela carbonização de bagaço de cana e vinhaça não apresenta risco de efeito tóxico, quando aplicado ao solo.

Baixos valores de pH do carvão hidrotérmico (CHL = 3,39 e CHSL = 2,81). A aplicação do carvão hidrotérmico no solo potencialmente poderia contribuir para reduzir o pH, principalmente o CHSL (Tabela 6). Contudo, Rillig et al. (2010), verificaram que ao aplicar concentrações de 2, 4, 10, 20, 30 e 80% (v/v) de um carvão hidrotérmico obtido de resíduos de raiz de beterraba (pH = 4,1) para estudar o crescimento de *Trifolium*, observaram aumento no pH do solo. Esse aumento foi atribuído aos microrganismos, pois ao realizar experimentos na mesma condição com solos autoclavados, esse comportamento não foi verificado. Deste modo, esse é um indicativo que o pH baixo do CHSL não significa que quando aplicado ao solo haverá necessariamente diminuição do pH do solo e que ainda são necessários mais estudos para entender os mecanismos de reação que contribuem para o efeito do pH do solo.

Deste modo, esses resultados mostram que o CHSL pode apresentar potencial para uso agrícola superior àqueles já estudados pelo grupo, onde o CH foi submetido a um processo de lavagem. Melo et. al. (2017) e Bento et al. (2019) em estudos com carvão hidrotérmico obtido em condições semelhantes às deste trabalho, observaram a presença de macro e micronutrientes oriundo do próprio material de partida (bagaço de cana e vinhaça).

5.1.2 Características físicas e químicas da areia e dos solos argissolo, latossolo, TM e TPI

O conhecimento das características físicas e químicas dos solos contribui para avaliar o seu grau de fertilidade, a qualidade ambiental e sustentabilidade agrícola. Na Tabela 7 são apresentadas a granulometria para areia, argissolo, latossolo, TM e TPI, utilizados nos experimentos de coluna. Como esperado, o argissolo e latossolo apresentaram elevados teores de areia e argila de 87,7 e 51,1%, respectivamente. Característica semelhante àquela do latossolo também foi observada para a TM, que apresentou elevados teores de argila.

Tabela 7. Porcentagens (%) de areia, silte e argila presentes na areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.

Parâmetro	Areia	Argissolo	Latossolo	TM	TPI
Areia (%)	100	87,6	37,2	38,8	73,6
Silte (%)	0,00	5,0	11,7	11,8	4,3
Argila (%)	0,00	7,4	51,1	49,4	22,1

Na Tabela 8 são apresentadas as características químicas como pH, teor de matéria orgânica, cinzas, soma de bases (SB), saturação por bases (V), capacidade de troca catiônica (CTC), acidez trocável, concentrações de nitrato, fósforo, sulfato e composição elementar (C, N, O, S, H) para areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.

Tabela 8. Características químicas (pH, matéria orgânica, cinzas, SB, V, CTC, acidez trocável, concentrações de nitrato, fosforo e sulfato, composição elementar (C, N, O, S, H)), para areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.

Parâmetro	Areia	Argissolo	Latossolo	TM	TPI
pH (H ₂ O)	5,84±0,06	5,20±0,04	4,32±0,02	6,66±0,01	5,89±0,05
Matéria Orgânica (%)	0,4	3,8	8,5	10,1	5,4
Cinzas (%)	99,6	96,2	91,5	87,1	93,6
Ca (cmol _c dm ³)	a	20	70	1280	340
K (cmol _c dm ³)	a	3	13	17	12
Mg (cmol _c dm ³)	a	10	20	180	100
Al ³⁺ (cmol _c dm ³)	a	8	116	0	5
H+Al (cmol _c dm ³)	a.	160	490	220	550
SB (cmol _c dm ³)	a.	0,33	1,03	1477	452
CTC (cmol _c dm ³)	a	1,95	5,96	16,94	10,00
V (%)	a	17	17	87	45
Nitrato (mg kg ⁻¹)	29,1 ±0,4	6,1±0,3	18,1±0,4	39,4±1,1	12,9±0,2
Fósforo Assimilável (mg kg ⁻¹)	12,3±0,2	15,8±0,6	34,2±0,2	1010±8,2	96±3,9
Sulfato (mg kg ⁻¹)	3,0±0,00	2,4±0,00	3,1±0,01	2,9±0,01	2,4±0,06
CO*(g dm ³)	a	4,3	5,7	5,2	21,8
C (%)	0,1	0,5	1,4	4,9	1,6
H (%)	0,4	0,3	0,9	1,9	0,3
N (%)	0,3	0,3	0,4	1,2	0,4
C/N	0,2	1,6	3,6	4,0	3,6

a: não analisado; **SB** (Soma de bases), **V** (saturação por bases), **CTC** (capacidade de troca catiônica); * teor de Carbono orgânico (CO) solo = M.O x fator 0,58 (Van Bemmelen, 1890).

Os solos apresentaram baixos valores de pH. Os valores de pH para TM e TPI corroboram com os valores encontrados por Falcão et al., (2010) que encontraram uma variação nos valores de pH entre 4,3 a 6,6 na camada superficial para solos antropogênicos. O latossolo se destaca por ser um solo com maior grau de intemperismo e com altos teores de Fe e Al.

Relacionada à fertilidade natural dos solos, a porcentagem de saturação por bases (%V) indica a necessidade de adubação agrícola. Segundo (EMBRAPA, 2006; LOPES 1998; BRADY; WEIL 2013; RONQUIM, 2010) a %V maior que 50% são considerados solos eutróficos e possuem alta fertilidade em virtude do deslocamento dos cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) por serem facilmente lixiviados. E solos com %V menor que 50% são considerados solos distróficos, ou seja, possuem uma baixa fertilidade, conferindo a estes solos, baixas quantidades de cátions (Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺) saturando as cargas negativas dos colóides e que a maioria dessas cargas são

neutralizadas por H^+ e Al^{3+} . Desta forma, a TM e TPI apresentariam alta fertilidade e latossolos e argissolos baixa fertilidade natural.

Considerando a classificação sugerida por RAIJ 1997, a maioria dos solos em estudo (argissolo, TM e TPI) apresentam baixos teores de sulfato, exceto para Latossolo que apresenta valor mediano. Uma das principais fontes naturais de compostos orgânicos de enxofre no solo está relacionada ao teor de matéria orgânica e a fração de argila que tem maior ocorrência em solos ricos em caulinita e óxidos de Fe e Al (BRADY; WEIL, 2013).

Segundo Oliveira Jr et al. (2002) maior concentração de P disponível em TPI foi de 7455 mg kg^{-1} para um solo no horizonte A em Itaituba-PA. Baixos teores foram observados em Cachoeira Porteira-PA variando de 30 a 448 mg kg^{-1} de solo no horizonte superficial (KERN, 1998). Kämpf et al. (2003), relata que esses valores estão associados à ocupação pré-histórica, onde P e Ca podem ser encontrados em restos vegetais e animais, bem como em resíduos de alimentos.

A Tabela 9 mostra a composição de macro e micronutrientes naturalmente presentes na areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.

Tabela 9. Concentração de macro e micronutrientes e demais elementos nas amostras de solo: areia, argissolo, latossolo, TM e TPI.

	Areia	Argissolo	Latossolo	TM	TPI
Macronutrientes (mg kg^{-1} ± SD)					
Ca	139	141	397 ± 23	5530 ± 49	1541 ± 8,7
Mg	76,5 ± 2,7	139 ± 4,3	156 ± 8,0	204	97,4 ± 3,6
K	125 ± 4,2	432 ± 8,1	263 ± 9,8	640 ± 1,4	58,9 ± 1,8
Micronutrientes (mg kg^{-1} ± SD)					
Zn	4,7 ± 0,1	1,54	9,15 ± 0,10	12,2	34,7 ± 1,5
Mn	147 ± 3,9	149 ± 6,0	763 ± 1,4	804 ± 67	172 ± 2,2
Fe	3080 ± 23	17078 ± 175	110003 ± 4140	15419 ± 491	10656 ± 357
Cu	0,97 ± 0,02	4,96 ± 0,29	228 ± 2,4	18,5	10,2
Demais elementos (mg kg^{-1} ± SD)					
Na	129	152 ± 2,5	343 ± 9,8	257	265 ± 10
Al	2343 ± 27	22144 ± 139	85668 ± 979	62883 ± 1737	17241 ± 87

SD= desvio padrão

Maiores concentrações de Fe foram encontradas para argissolo, latossolo e TM, o que confirma uma de suas características em relação à maior concentração de argilo minerais (VEZZANI, 2009). Demais elementos como Na foram encontrados em maior

quantidade para latossolo, TM, argissolo e areia e menores quantidades para TPI. Maiores concentrações de Al foram observadas para latossolo, TM e argissolo e os menores valores foram encontrados na areia (RONQUIM, 2010).

5.2 Experimento de liberação em colunas de solos

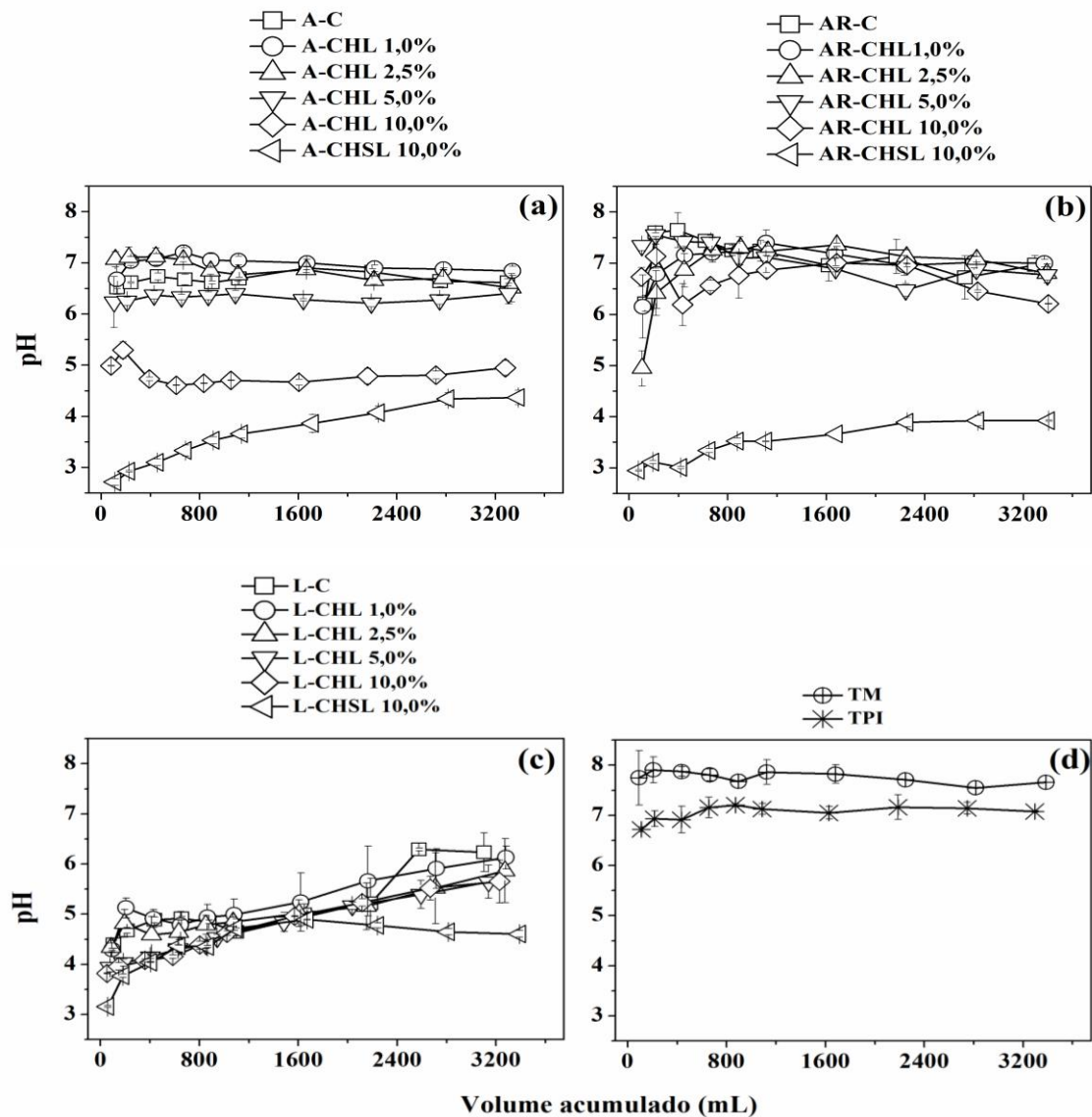
5.2.1 -Lixiviado das colunas de solo

5.2.1.1 pH do lixiviado das colunas de solo

Os valores de pH do lixiviado das colunas de areia, argissolo e latossolo com adição de CHL e CHSL e dos solos TM e TPI em função do volume acumulado, durante o período de 30 dias estão apresentados na Figura 10.

Para todas as colunas, a oscilação do pH ao longo da passagem de diferentes volumes acumulados de água foi da ordem de 0,5 unidades de pH, com exceção das colunas de latossolo e aquelas com taxa de aplicação de 10,0% de CHSL. A maior variação de pH foi observada para o lixiviado da coluna contendo areia (A-CHSL 10,0%), cujo pH variou de 2,72 nos primeiros volumes e aumentou para 4,37 até último evento (Figura 10a). Concomitantemente, colunas de argissolo (Figura 10b), apresentaram comportamento semelhante à coluna de areia (Figura 10a). Para a coluna AR-CHSL 10,0% o pH variou de 2,95 no primeiro evento de lixiviação aumentando para pH 3,92 no final do experimento. Dentre os solos estudados, baixos valores de pH foram observados para as colunas de latossolo (Figura 10c), para a coluna controle L-C com variação (4,40 a 6,29) do início até o final do experimento e para coluna L-CHSL 10% o pH variou de 3,16 a 4,61. Para solos antropogênicos (Figura 10d) foram observados maior valor de pH, sendo que a TM apresentou pH de 7,75 a 7,89 e para a TPI de 6,72 a 7,08.

Figura 10. Valores de pH no lixiviado das colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado do lixiviado.



A aplicação de diferentes taxas de CH no solo ocasionou a diminuição do pH. Assim, verifica-se a necessidade de empregar corretivos de acidez, o que irá proporcionar o aumento do pH, em condições favoráveis a disponibilidade de nutrientes, o que é interessante do ponto de vista agrônômico. Além disso, como já discutido acima, após a aplicação do CH no solo a presença de microorganismos pode contribuir para o aumento do pH (RILLIG et al., 2010). Resultados semelhantes também foram observados quando da aplicação do biochar em solos (KOOKANA, et al, 2011).

5.2.1.2 Comportamento do carbono orgânico total no lixiviado das colunas de solo

Na Figura 11 são apresentadas as concentrações diárias de COT em cada evento de lixiviação em função do volume acumulado durante o período de 30 dias para colunas de areia, argissolo e latossolo sem e com aplicação das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e taxa de 10,0% de CHSL e para colunas TM e TPI sem aplicação de CH.

Como pode ser observado, a liberação de COT no lixiviado das colunas de solos variou em função do tipo de solo, da taxa de aplicação de CH lavado (CHL) e sem lavar (CHSL). Os resultados demonstraram que ocorreu liberação constante de carbono, o que é atrativo para fins de uso agrícola ao se considerar o papel dos microorganismos nas transformações de carbono e nitrogênio no solo.

Para as colunas de areia com aplicação de CHL (Figura 11a) as maiores concentrações diárias ($173 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$ solo) ocorreram no primeiro evento de lixiviação, até 132 mL. Os valores máximos e mínimos das concentrações diárias para as respectivas colunas foram de: A-CHL 1,0% ($19,6$ a $4,6 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% ($38,6$ a $11,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% ($89,3$ a $22,7 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (173 a $31,4 \mu\text{g g}^{-1}$), e A-CHSL 10,0% (4198 a $32,9 \mu\text{g g}^{-1}$). As colunas de areia sem adição de CH (A-C), consideradas controle, como era de se esperar apresentaram menores concentrações de COT, com valores máximo e mínimo de $4,5$ e $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$.

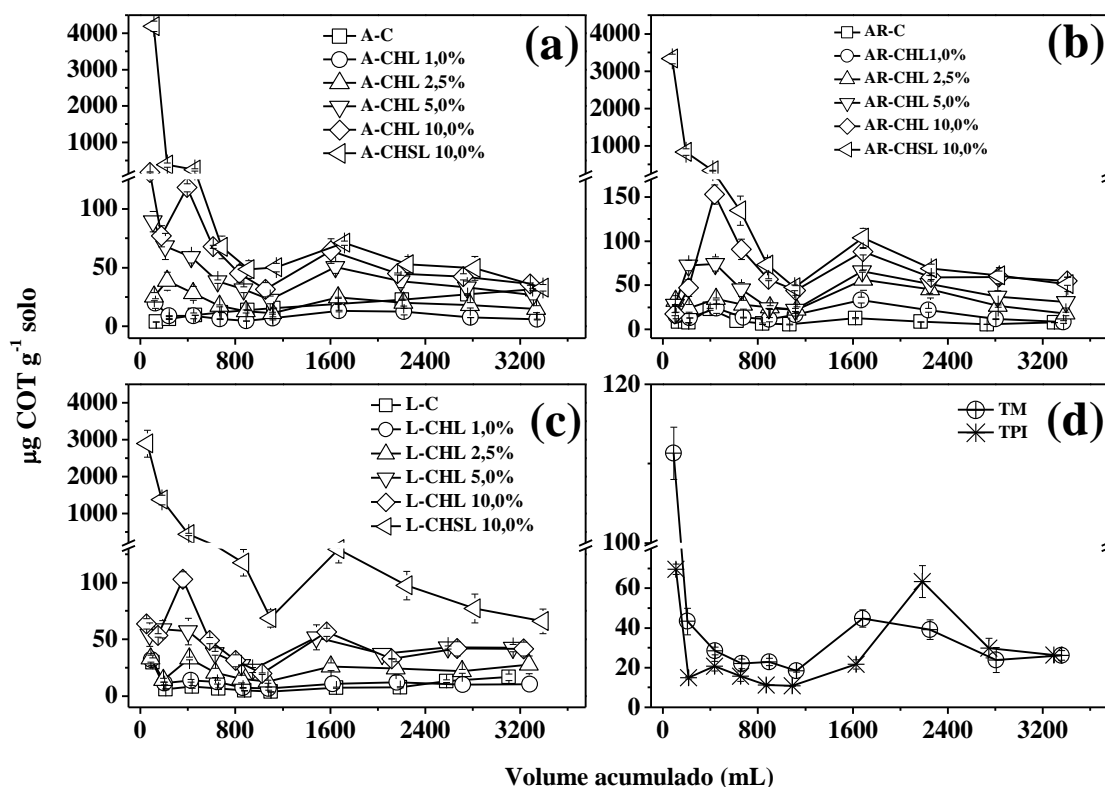
Para o argissolo (Figura 11b), foram observadas variações nas concentrações diárias durante todo o período. As concentrações máximas e mínimas de COT foram de: AR-CHL 1,0% ($33,4$ a $8,4 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% ($56,1$ a $17,8 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% ($74,3$ a $22,2 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10,0% (169 a $17,4 \mu\text{g g}^{-1}$), e AR-CHSL 10,0% (3256 a $47,5 \mu\text{g g}^{-1}$), quando coluna de argissolo sem adição de CH (AR-C) a concentração máxima e mínima foi de $22,9$ a $5,8 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para o latossolo (Figura 11c), as concentrações máximas e mínimas de COT foram menores do que as observadas para argissolo, sendo L-CHL 1,0% ($32,1$ a $6,7 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% ($33,1$ a $12,8 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% ($58,9$ a $23,2 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (103 a $19,9 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHSL 10,0% (2891 a $65,9 \mu\text{g g}^{-1}$) e sem CH (L-C) ($29,6$ e $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$). Entre os dois principais solos brasileiros e o experimento controle (areia) e as taxas de aplicação de CH, foi observado menores concentrações para as colunas de areia. Os valores das concentrações de COT para argissolo seguidos de latossolo indicaram que estes solos retêm parte do carbono que está sendo liberado do carvão hidrotérmico, o

que pode ser explicado em função do teor de argila que é maior no latossolo do que no argissolo (Tabela 3).

Para as colunas que receberam os solos antropogênicos (Figura 11d), maiores concentrações ocorreram nos primeiros eventos de lixiviação para a TM ($111 \pm 3,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e no final, as concentrações diminuíram até $26,2 \pm 2,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Para a coluna de TPI, ocorreram variações nas concentrações desde o início até o final do experimento, apresentando concentração máxima de $69,6 \pm 2,6$ e mínima de $26,3 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

Figura 11. Concentração diária de COT ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo sem e com adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Neste estudo, foi observado que o comportamento de liberação de COT foi influenciado pela textura do solo, pois, latossolos apresentam menor permeabilidade e maior teor de argila em comparação ao argissolo, o que permite maior retenção de água e COT. Além disso, a presença de maior teor de argila, matéria orgânica e concentrações de Fe e Al proporcionam ao solo maior estabilidade e efeito protetor à matéria orgânica do solo (MOS), que ocorrem por mecanismo de interação organomineral. A interação da MOS e óxidos de Fe e Al ocorre devido aos grupos carboxila, pelo mecanismo de troca de ligantes e de interação eletrostática, ocasionando

maior retenção de compostos orgânicos no solo (DICK et al., 2009; HANKE et al., 2015; HASSINK; WHITMORE; KUBÁT, 1997) .

Dentro deste contexto, estudo realizado por Mukherjee; Zimmerman (2013), no qual avaliaram a aplicação de 1% (m/m) de biochar (250°C, 3 h) em 500 g de solo nas colunas de areia, neossolo e argissolo por um período de 4 dias. Os resultados mostraram aumento de liberação de carbono orgânico dissolvido (COD) em até 700 mL de lixiviado nas colunas de neossolo e argissolo em um curto período de lixiviação. Dessa forma, os autores destacam que o aumento de COD seja possível em resposta a atividade microbiana, pois geralmente adição de biochar em solos proporciona um aumento de COD na ordem de semanas a meses, a depender do tipo de solo.

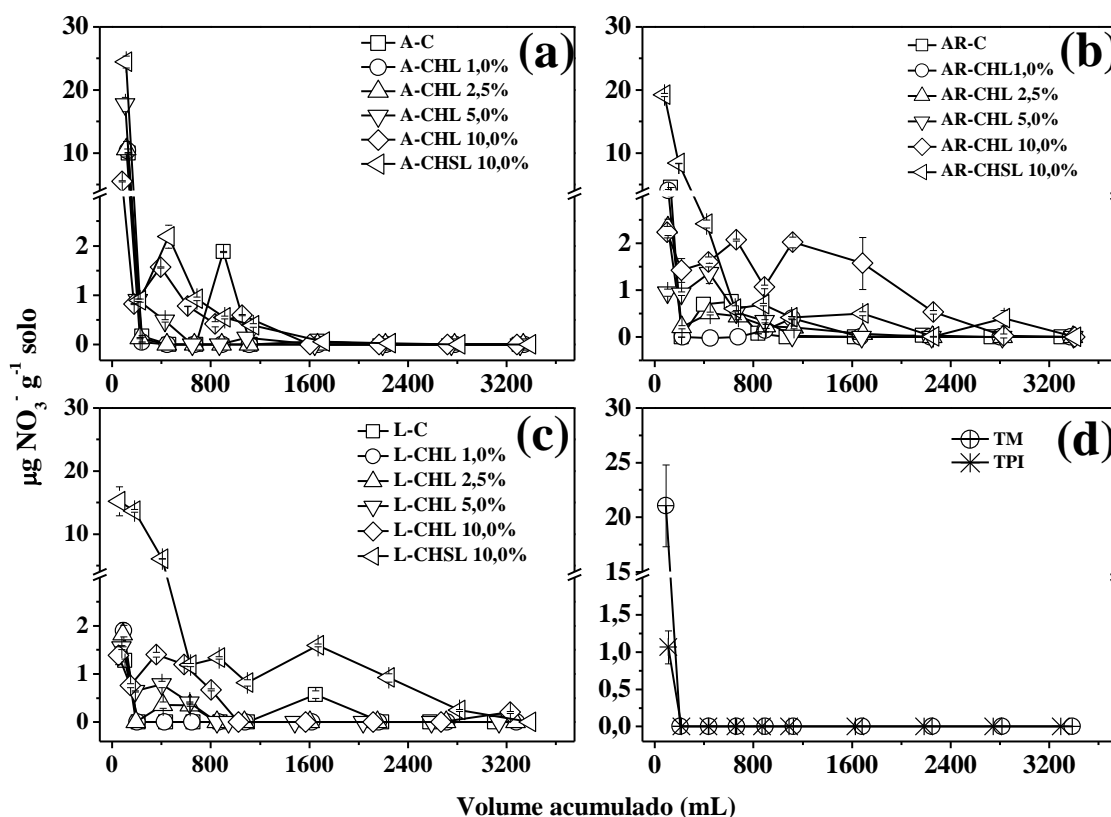
5.2.1.3- Comportamento de NO_3^- , ortofosfato (P) e SO_4^{2-} no lixiviado

- Nitrato (NO_3^-)

Na Figura 12 é apresentado o perfil de liberação de nitrato no lixiviado das colunas contendo diferentes solos com aplicação de CHL e CHSL. No geral, (Figuras 12a, b e c) as quantidades liberadas de nitrato no lixiviado foram baixas em relação à coluna controle (sem adição de CH). As concentrações de nitrato foram maiores até a passagem de 800 mL de volume acumulado, após isso não excedeu $3 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo. Mesmo para os solos que receberam CHSL as concentrações foram menores do que $25 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo.

Para colunas de TM e TPI, (Figura 12d), comportamento semelhante foi observado, maiores concentrações de nitrato ocorreram nos primeiros eventos de lixiviação, apresentando as seguintes concentrações $21,1 \pm 3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1,1 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Após este período os valores das concentrações foram abaixo do LD do método ($0,27 \text{ mg L}^{-1}$). Este comportamento também foi observado por Bento et al. (2019) quando utilizado CH nas proporções de 1 e 4%. A baixa liberação de nitrato no lixiviado das colunas de solo com adição de CH, permitiu inferir que a maior parte do nutriente fica imobilizado no CH.

Figura 12. Concentração de NO_3^- ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo sem e com adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Baixas concentrações de NO_3^- foram observadas no lixiviado das colunas de solo com aplicação de CH. Deste modo, deve-se considerar que o comportamento de liberação de NO_3^- dependerá de processos químicos, físicos e biológicos do CH no solo. Neste estudo, os teores de N orgânico, concentração de nitrato para cada tipo de solo e CH produzido (Tabela 6), a textura do solo (Tabela 7) e variações de pH no lixiviado em razão das doses aplicadas nos permitiram inferir o comportamento observado, entre eles. A rápida liberação de nitrato nos primeiros eventos de lixiviação possivelmente ocorreu pela baixa mineralização do N orgânico contido no solo e/ ou CH, uma vez que o íon (NO_3^-) seria pouco retido através de interações eletrostáticas com as cargas elétricas negativas dos colóides do solo, apresentando grande mobilidade (LENKA et al., 2012; JASSAL et al., 2015; PRATIWI et al., 2016) e também por ser altamente solúvel e facilmente lixiviados.

Cao et al. (2017) avaliaram os efeitos do biochar lavado e sem lavar obtido da casca de arroz, quando adicionados em três diferentes tipos de solo (arenoso, solo vermelho e solo alcalino) em experimentos de coluna de solo para verificar a liberação

de nitrato. Os resultados mostraram aumento de pH e maior liberação de nitrato no lixiviado em solos vermelhos com aplicação de biochar lavado e sem lavar. Quando comparados aos solos arenosos e alcalino que apresentaram diminuição do pH e baixa liberação de nitrato nos primeiros estágios de lixiviação e, durante os estágios subsequentes de lixiviação, a maior perda de nitrato foi observada tanto com a aplicação de biochar lavado como sem lavar.

Kanthle et al. (2016) avaliou o desempenho do biochar na mitigação de nitrato em um solo argiloso localizado na região de Raipur – Chhatisgarh (Índia), contendo três níveis de carbono orgânico (C): C1: 1,18%, C2 0,97% e C3 0,79% em experimentos de coluna. Os autores observaram que doses mais elevadas de biochar (20 g kg^{-1}) contribuíram para a diminuição da lixiviação de nitrato em solos com baixo nível de carbono orgânico (C), como no solo, o nível de C1 apresentou diminuição de 14%, em comparação com o C2 (23%) e C3 (32%). Além disso, a redução da lixiviação de nitrato pode também ter sido influenciada pelo aumento de sorção e retenção de água no solo sob tratamentos com alta dosagem de biochar.

A baixa liberação de nitrato no lixiviado das colunas de solo com a aplicação de CH, indica que CH possui baixo potencial de liberação de N, sugere-se que a maior parte do nutriente fica imobilizado no CH.

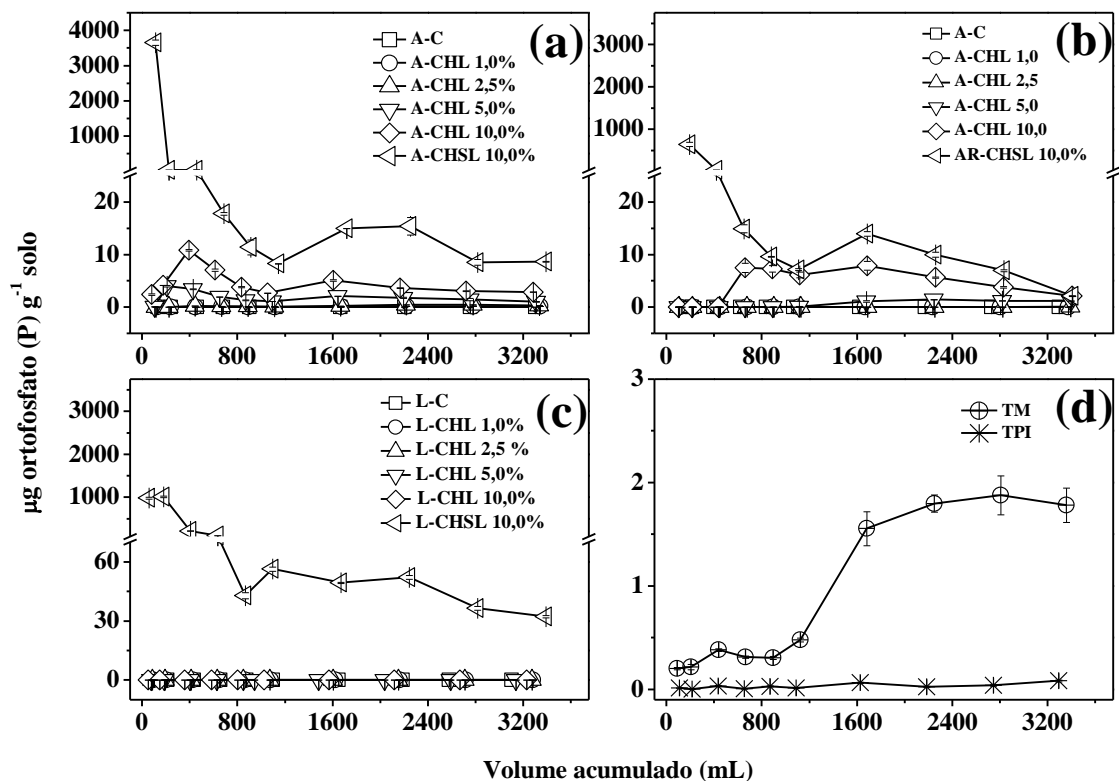
- Ortofosfato (P)

O comportamento de liberação de ortofosfato nas colunas de solo (Figura 13a, b, c, d) manteve um padrão semelhante ao observado para o nitrato. Para as colunas de solo com aplicação de CHL (Figura 13 a, b e c), os valores das concentrações diárias não excederam $11 \mu\text{g g}^{-1}$ solo. Nas colunas de areia (Figura 13a) e argissolo (Figura 13b) foram observados que com o aumento das taxas de CHL aumentou também as concentrações de ortofosfato lixiviadas. Por outro lado, nas colunas de latossolo (Figura 13c), a aplicação de CHL nas taxas de 1,0; 2,5; 5,0 e 10% não favoreceu a liberação de ortofosfato devido à diminuição da concentração desse nutriente no lixiviado de acordo com o aumento das taxas de CHL. Para as aplicações de 10,0% de CHSL foram observados elevados valores de concentração nos primeiros eventos de lixiviação. Os valores das concentrações máximas e mínimas para as colunas foram de A-CHSL 10,0% (3654 a $8,3 \mu\text{g g}^{-1}$ solo), AR-CHSL 10,0% (1013 a $32,2 \mu\text{g g}^{-1}$ solo), L-CHSL 10,0% (643 a $2,1 \mu\text{g g}^{-1}$ solo). Para a mesma aplicação de CHL 10,0%, os valores das

concentrações máximas e mínimas foram de A-CHL 10,0% (10,8 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ solo), AR-CHL 10,0% (0,03 a 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ solo) e L-CHL 10,0% (7,9 a 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ solo). Dessa maneira, quanto maior a taxa de aplicação de CH, maior foi a concentração de ortofosfato no lixiviado para areia e argissolo, principalmente para a aplicação de CHSL.

Para as colunas de solos antropogênicos (Figura 13d) as maiores concentrações de ortofosfato ocorreram do 15° até 30° evento de lixiviação. Os valores das concentrações máximas e mínimas para a TM foram de 1,9 a 0,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ solo. Menores concentrações foram observadas para colunas de TPI, na qual houve variação de concentração durante o período de 30 dias. As concentrações máximas e mínimas foram de 0,08 a 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ solo, respectivamente.

Figura 13. Concentração de ortofosfato (P) ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Deste modo, podemos inferir que o ortofosfato liberado do CHL foi retido nas colunas de latossolo, independente da taxa de carvão empregada. É conhecido que os solos ácidos e ricos em óxidos de Fe, bem como com elevado teor de argila (Tabela 7 e

9) promovem a retenção do ortofosfato, características estas observadas para o latossolo (BENTO et al, 2019; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; LOPES, 1998).

MELO et al. (2017) caracterizaram o CH obtido nas mesmas condições dos empregados neste trabalho e observaram que os principais elementos provenientes da vinhaça e ácido fosfórico foram incorporados ao CH pelo balanço de massa (40% de P e 90% de Ca e Mg), que possivelmente foram imobilizados por reações de precipitação, sendo confirmado por análises de DRX e EDS, na forma de diferentes fases: $(Ca_3(PO_4)_2)$; $Ca_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$; $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (estruvita); $MgHPO_4 \cdot 1.2H_2O$; $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, no qual, apresentam solubilidade muito pequena, com Kps da ordem de 10^{-11} e 10^{-32} .

Parsons (2002) mostrou informações importantes sobre a precipitação e solubilidade da estruvita. O autor comparou o produto de solubilidade da estruvita em uma determinada faixa de pH (7 a 11) com dados da literatura e concluiu que a solubilidade da estruvita diminui à medida que o pH aumenta. Por isso, a incorporação de P, Ca, Mg e K observadas no solo, após o experimento de liberação, possivelmente ocorreu devido ao baixo valor de pH nos solos com aplicação de CH, o que consequentemente as fases da estruvita foram disponibilizadas e adsorvidas no solo pelo mecanismo de adsorção de esfera externa.

NOVAK et al., (2009) avaliaram o efeito da aplicação de biochar obtido de cascas de noz pecã ($700^\circ C$, 1h) na fertilidade de um solo arenoso (Norfolk) com aplicação de 0, 10, 20 e 40 ton/ha em experimentos de incubação de coluna durante 67 dias. Os autores observaram aumento de Ca, K e P no solo com o aumento da aplicação de biochar. Para os demais nutrientes como Cu não foram observadas alterações, para Mg e Zn as concentrações diminuíram com o aumento da aplicação de biochar, sugerindo que o Mg ficou retido no biochar. Assim, concluíram que a aplicação de biochar aumentou os níveis de micronutrientes no solo e pouco efeito foram observados para micronutrientes.

WANG; YIN; LIU, (2014) avaliaram o efeito dos nutrientes no solo com aplicação de biochar obtido da casca de arroz nas taxas de 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0% em massa (biochar/solo) em um solo ácido de uma plantação de chá Gu Ling (China), em experimento de incubação durante 60 dias. Os resultados mostraram que a maior aplicação (4,0%) melhorou a qualidade e propriedades do solo ácido, proporcionando o aumento de Carbono, nitrogênio, K, Ca, Mg e Na e diminui a disponibilidade de Al e Pb.

- Sulfato (SO₄²⁻)

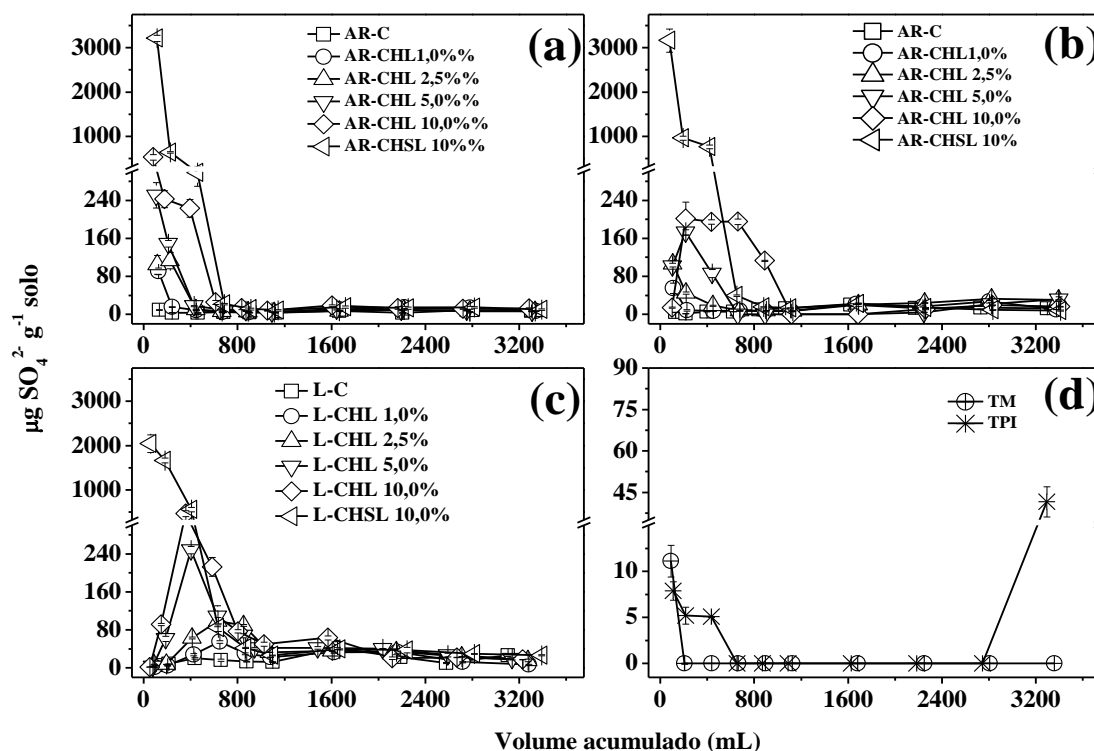
As concentrações diárias de sulfato apresentaram comportamento semelhante ao observado para o COT (Figuras 14 a, b, c e d). As maiores concentrações de sulfato foram observadas até 800 mL de volume acumulado em todas as colunas estudadas, sendo que após este volume o sistema pode ter alcançado o equilíbrio. Para as colunas de areia com adição de CHL (Figura 14a), as maiores concentrações diárias ($530,9 \pm 65 \mu\text{g g}^{-1}$ solo) ocorreram nos primeiros eventos de lixiviação, até 460 mL. Os valores máximos e mínimos das concentrações diárias para as respectivas colunas foram de A-CHL 1,0% ($90,6$ a $4,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (113 a $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (251 a $5,1 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (531 a $8,0 \mu\text{g g}^{-1}$), e A-CHSL 10,0% (3215 a $8,8 \mu\text{g g}^{-1}$), indicando que quanto maior a dose de CH empregado maior a concentração liberada. As colunas de areia sem adição de CH (A-C) consideradas controle, apresentaram menores valores de concentração de sulfato, sendo que as concentrações máximas e mínimas foram de $9,6$ a $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Para as colunas de argissolo (Figura 14b), as concentrações foram maiores quando comparadas às colunas de areia, indicando que o solo contribui na liberação de sulfato. Os valores máximos e mínimos das concentrações de sulfato foram de AR-CHL 1,0% ($54,9$ a $6,4 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (107 a $7,3 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (173 a $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10,0% (201 a $11,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHSL 10,0% (3165 a $8,1 \mu\text{g g}^{-1}$). Para a coluna de argissolo sem aplicação de CH (AR-C), observaram-se menores concentrações de sulfato, os valores máximos e mínimos foram de $20,7$ a $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$. Para as colunas de latossolo (Figura 14c) as concentrações acumuladas de sulfato foram ainda maiores do que para as colunas de argissolo e areia. Os valores máximos e mínimos das concentrações de sulfato foram de: L-CHL 1,0% ($54,9$ a $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% ($98,3$ a $7,2 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (248 a $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (470 a $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% (2046 a $26,6 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-C ($22,5$ a $5,6 \mu\text{g g}^{-1}$). Estes valores permitem inferir que tanto o latossolo quanto o CH liberam sulfato.

Para as colunas de solos antropogênicos (Figura 14d), a TM apresentou maior concentração de sulfato no primeiro evento de lixiviação apresentando concentração de ($11,1 \pm 1,7 \mu\text{g g}^{-1}$), e para a TPI maiores concentrações foram observadas até 4º evento de lixiviação em até 435 mL, apresentando a seguinte variação de concentração ($7,89$ a $5,08 \mu\text{g g}^{-1}$). Após este período, concomitantemente as concentrações foram abaixo do LQ = $0,33 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, para a coluna de TPI um aumento de concentração no

último evento de lixiviação (30º dia) com concentração de $41,6 \pm 5,5 \mu\text{g g}^{-1}$ foi observado.

No geral, as maiores concentrações de sulfato no lixiviado com adição de CH, ocorreram para as colunas de latossolo, seguidas das colunas de areia e argissolo.

Figura 14. Concentração diária de sulfato (SO_4^{2-}) ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado



5.2.1.4 Comportamento de macro e micronutrientes nos lixiviados das colunas de solo

Nas Figuras 15 a 20 são apresentadas as concentrações para macro e micronutrientes em cada evento de lixiviação em função do volume acumulado durante o período de 30 dias para colunas de areia, argissolo e latossolo sem e com aplicação das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e taxa de 10,0% de CHSL, e colunas TM e TPI sem aplicação de CH.

As concentrações liberadas para Ca, Mg e K (Figuras 15, 16 e 17) foram crescentes com o aumento das taxas aplicadas de CH, sendo que parte desses nutrientes provenientes do CH apresentou mobilidade nas colunas, sendo perdidos por lixiviação.

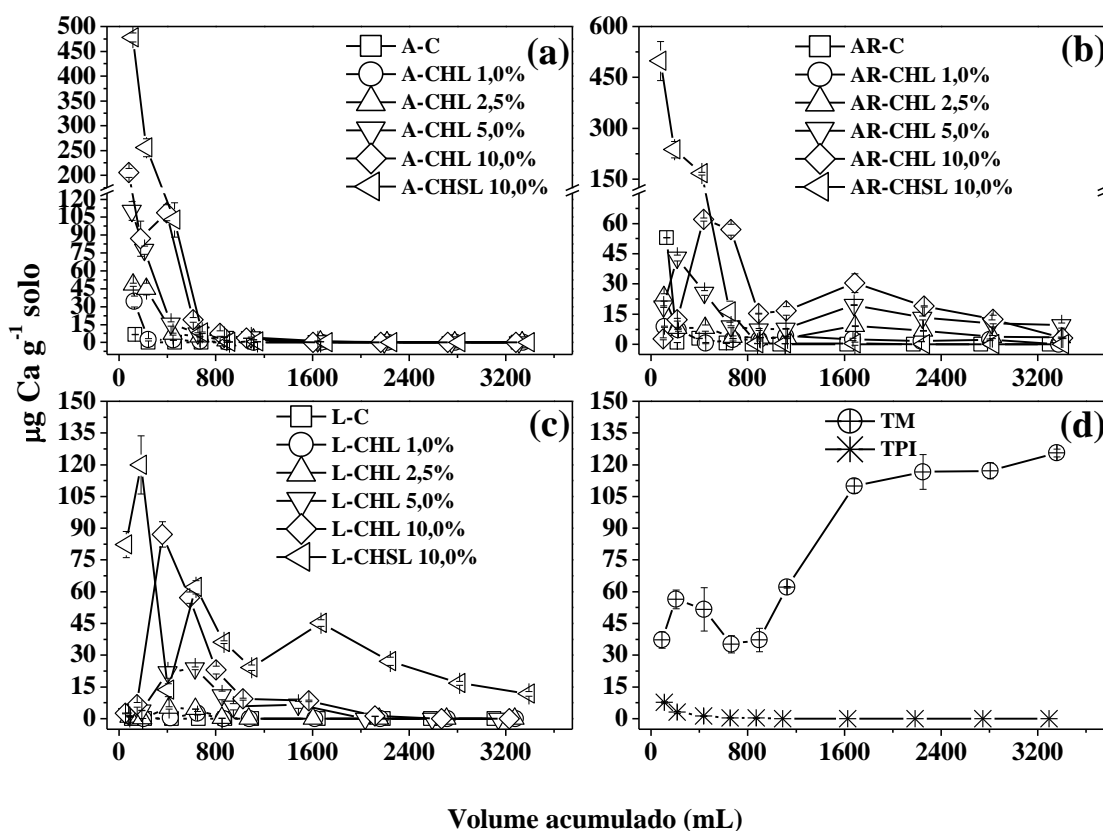
Para as concentrações de Ca lixiviadas nas colunas de areia com adição de CHL (Figura 15a) as maiores concentrações ($205 \pm 9,2 \mu\text{g g}^{-1}$) ocorreram até 4º evento de lixiviação, ou seja, até 461 mL. As concentrações máximas e mínimas foram de A-CHL 1,0% (34,5 a $0,14 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (48,6 a $0,8 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (110,4 a $1,2 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (205 a $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 10,0% (478 a $0,8 \mu\text{g g}^{-1}$). A coluna controle (sem adição de CH) A-C apresentou menor concentração ($6,70 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$) no primeiro evento de lixiviação e após as concentrações foram abaixo do LQ do método ($0,015 \text{ mg L}^{-1}$).

As colunas de argissolo com aplicação de CH apresentaram variação na concentração de Ca durante todo o período do experimento (Figura 15b). As concentrações máximas e mínimas foram de AR-CHL 1,0% (8,8 a $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (23,4 a $3,1 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (43,0 a $7,5 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHSL 10,0% (62,1 a $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHL 10,0% (498 a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$), as quais foram maiores quando comparados à coluna controle (sem adição de CH) AR-C (3,0 a $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$).

As colunas de latossolo (Figura 15c) apresentaram menores concentrações de Ca em relação as colunas de areia e argissolo (Figura 15 a e b). As colunas de latossolo com aplicação de CH apresentaram maiores concentrações de Ca até 8º evento de lixiviação (877 mL). As concentrações máximas e mínimas foram de L-CHL 1,0% (2,62 a $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (5,1 a $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (23,8 a $2,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHL 10,0% (87,1 a $1,2 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% (120 a $11,8 \mu\text{g g}^{-1}$). Para as colunas de latossolo controle (sem adição de CH) os valores das concentrações foram abaixo do LQ do método ($0,015 \text{ mg L}^{-1}$).

Para as colunas de TM (Figura 15d), maiores concentrações de Ca ocorreram do 15º ao 30º evento de lixiviação (1628 a 3356 mL) e para colunas de TPI as maiores concentrações ocorreram até 4º evento de lixiviação (437 mL). As concentrações máximas e mínimas para a TM foi de (126 a $35,2 \mu\text{g g}^{-1}$) e para TPI foi de (7,7 a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$).

Figura 15. Concentração de Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Magnésio (Mg):

Para lixiviação do Mg nas colunas de areia com adição de CHL (Figura 16a) as maiores concentrações ($205 \pm 9,2 \mu\text{g g}^{-1}$) ocorreram até 4º evento de lixiviação (461 mL). As concentrações máximas e mínimas foram de A-CHL 1,0% (8,6 a $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (10,2 a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (14,2 a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (17,5 a $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 10,0% (391 a $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$). Para a coluna controle (sem adição de CH) A-C a menor concentração ($1,3 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$) ocorreu primeiro evento de lixiviação e foi inferior de quando há a adição de CH. Após o primeiro evento as concentrações foram abaixo do LQ do método ($\text{LQ}=0,015 \text{ mg L}^{-1}$).

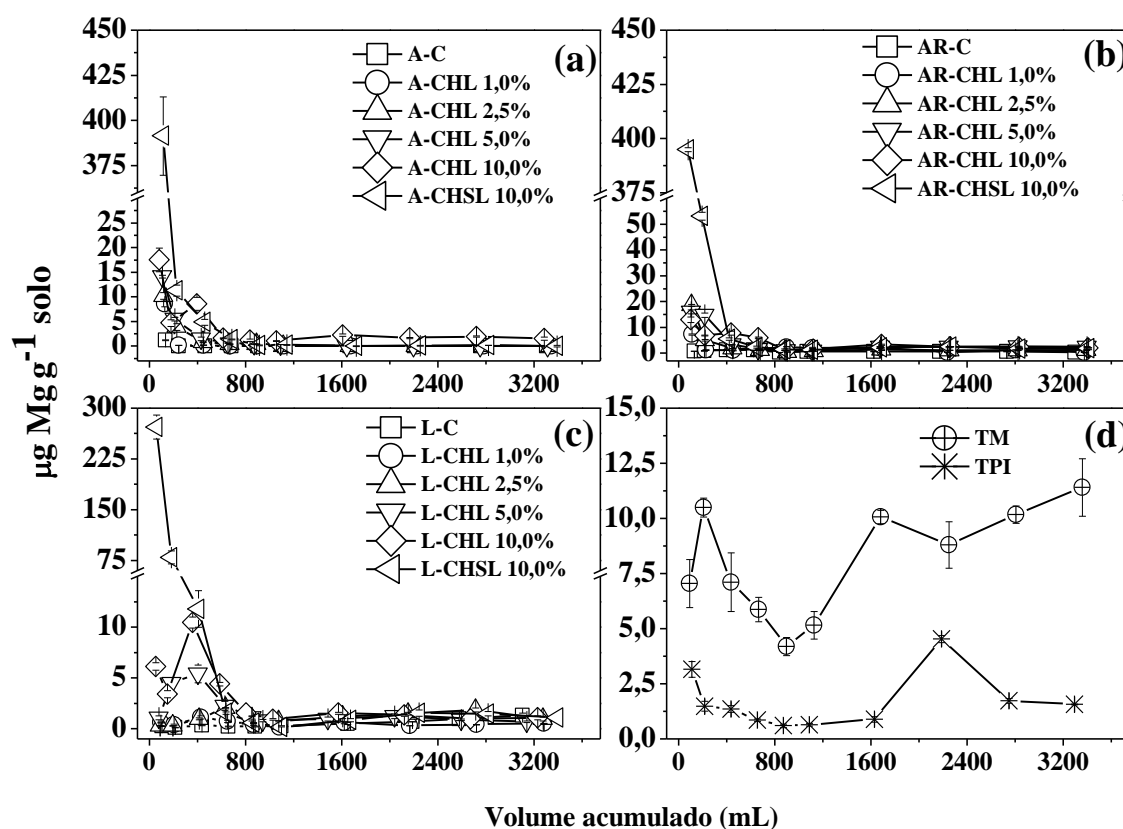
Nas colunas de argissolo contendo CH, ocorreu variação de concentração durante todo o período do experimento (Figura 16b) no qual apresentaram maiores concentrações de Mg quando comparada as colunas de areia e latossolo (Figura 16a e c). As concentrações máximas e mínimas foram de AR-CHL 1,0% (7,3 a $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (18,6 a $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (16,1 a $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL

10,0%(13,1 a 1,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHSL 10,0% (395 a 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$), sendo maiores quando comparados a coluna controle (sem adição de CH) AR-C (0,9 a 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Nas colunas de Latossolo com aplicação de CH (Figura 16c) as concentrações de Mg variaram durante todo o período do experimento. As concentrações máximas e mínimas foram de L-CHL 1,0% (1,1 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (2,1 a 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (5,4 a 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHL 10,0% (10,5 a 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% (273 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), quando comparado às colunas de latossolo controle (sem adição de CH) L-C apresentou menores concentrações (1,3 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

As colunas de TM e TPI (Figura 16d), apresentaram variações nas concentrações durante todo o período, sendo que as concentrações máximas e mínimas para a TM foi de (11,4 a 4,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) e para TPI foi de (4,5 a 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Figura 16. Concentração de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Potássio(K):

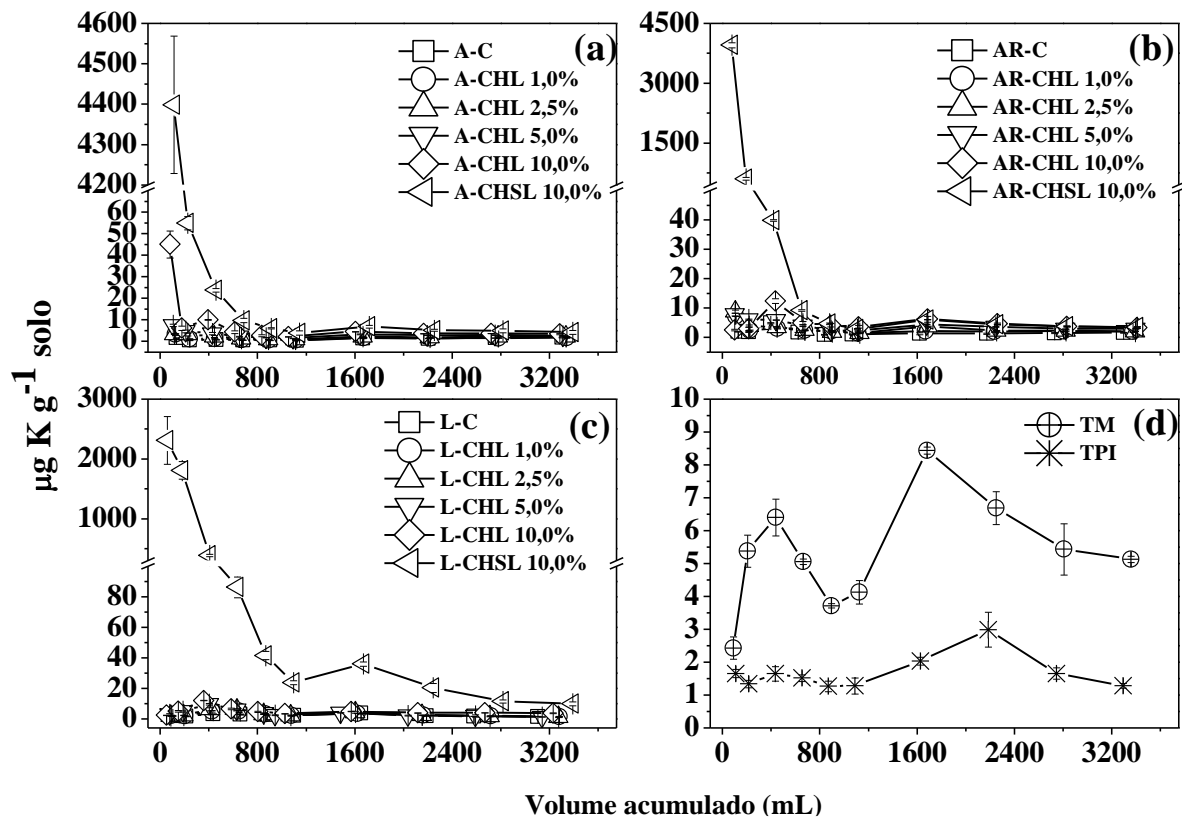
Para as colunas de areia com aplicação de CH (Figura 17a), as concentrações máximas e mínimas de K foram de A-CHL 1,0% (3,3 a 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (3,3 a 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (7,5 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (45,1 a 2,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 10,0% (4399 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$). Para a coluna controle (sem adição de CH) A-C observou-se menor concentração sendo a máxima e mínima de 1,9 a 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

As colunas de argissolo com aplicação de CH (Figura 17b) apresentaram variações nas concentrações de K durante todo o período do experimento. As concentrações máximas e mínimas foram de AR-CHL 1,0% (7,3 a 1,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (8,9 a 1,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (7,9 a 2,3 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (12,5 a 2,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHSL 10,0% (3957 a 2,9 $\mu\text{g g}^{-1}$), sendo maiores quando comparados à coluna controle (sem adição de CH) AR-C (4,9 a 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de latossolo (Figura 17c) as concentrações de K variaram durante todo o período do experimento. As concentrações máximas e mínimas foram de L-CHL 1,0% (3,6 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (6,3 a 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (9,7 a 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHL 10,0% (12,1 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% (2315 a 9,9 $\mu\text{g g}^{-1}$), quando comparado às colunas de latossolo controle (sem adição de CH) L-C apresentou menores concentrações (3,6 a 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de TM e TPI(Figura 17d), apresentaram variações nas concentrações diárias até o final do experimento, as concentrações máximas e mínimas para a TM foi de (8,4 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$) e para a TPI foi de (3,0 a 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Figura 17. Concentração de K ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Nos solos os cátions como Ca, Mg e K, ocupam maior parte do complexo de troca podendo estar adsorvidos eletrostaticamente nas cargas negativas na superfície das partículas ou serem substituídos por outros cátions existentes na solução do solo (MALAVOLTA, 1976; MARIA et al., 1993).

Neste contexto, foram encontradas maiores concentrações de Ca, Mg e K nos lixiviados das colunas de solo com adição de CH, que tenderam a um aumento de acordo com as maiores taxas de aplicação de CH, quando comparados à coluna controle (sem adição de CH). Tal resultado demonstra que estes elementos são parcialmente móveis dependendo das características de cada solo. Entre os solos, as maiores concentrações liberadas para Ca, Mg ocorreram para as colunas de areia e argissolo e menores concentrações para as colunas de latossolo. Possivelmente, este fato pode ter sido influenciado pelo menor valor de pH no lixiviado o que proporcionaria o aumento de cargas negativas, como também o maior teor de argila e M.O, deslocando parcialmente o H^+ e Al^{3+} do complexo sortivo e ocasionando a hidrólise do Al^{3+} em solução (BRITO, F.L.;ROLIM, M.M.; PEDROSA, 2007; PAVIANTO; ROSOLEM,

2008; ZANUZO, L.; SAMPAIO, 2012). As concentrações liberadas de K foram maiores para argissolo, latossolo e areia. Dessa forma, é possível inferir que algumas características do solo como matéria orgânica, teor de argila e pH influenciam nas concentrações liberadas para estes nutrientes.

5.2.1.5 Micronutrientes

Ferro (Fe)

Na Figura 18 são apresentados os resultados de lixiviação de ferro. As concentrações de Fe nos lixiviados das colunas de solo com adição de CH tenderam a um aumento de acordo com as maiores dosagens de CH, quando comparados a coluna controle (sem adição de CH) que apresentam menores concentrações. Para as colunas de areia com aplicação de CH (Figura 18a), as concentrações máximas e mínimas foram de A-C (1,4 a 0,06 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 1,0% (0,9 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (9,3 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (4,1 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10% (9,2 a 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 10% (26,0 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$).

As colunas de argissolo com aplicação de CHL apresentaram maiores concentrações em relação às colunas de areia e latossolo, porém em relação à aplicação de CHSL, maiores concentrações foram observadas para as colunas de areia, seguidas de argissolo e latossolo. Para as colunas de argissolo com aplicação de CH (Figura 18b), as concentrações máximas e mínimas foram de AR-C (3,7 a 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 1,0% (2,9 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (10,2 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) AR-CHL 5,0% (12,5 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10% (19,2 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 10% (7,0 a 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$).

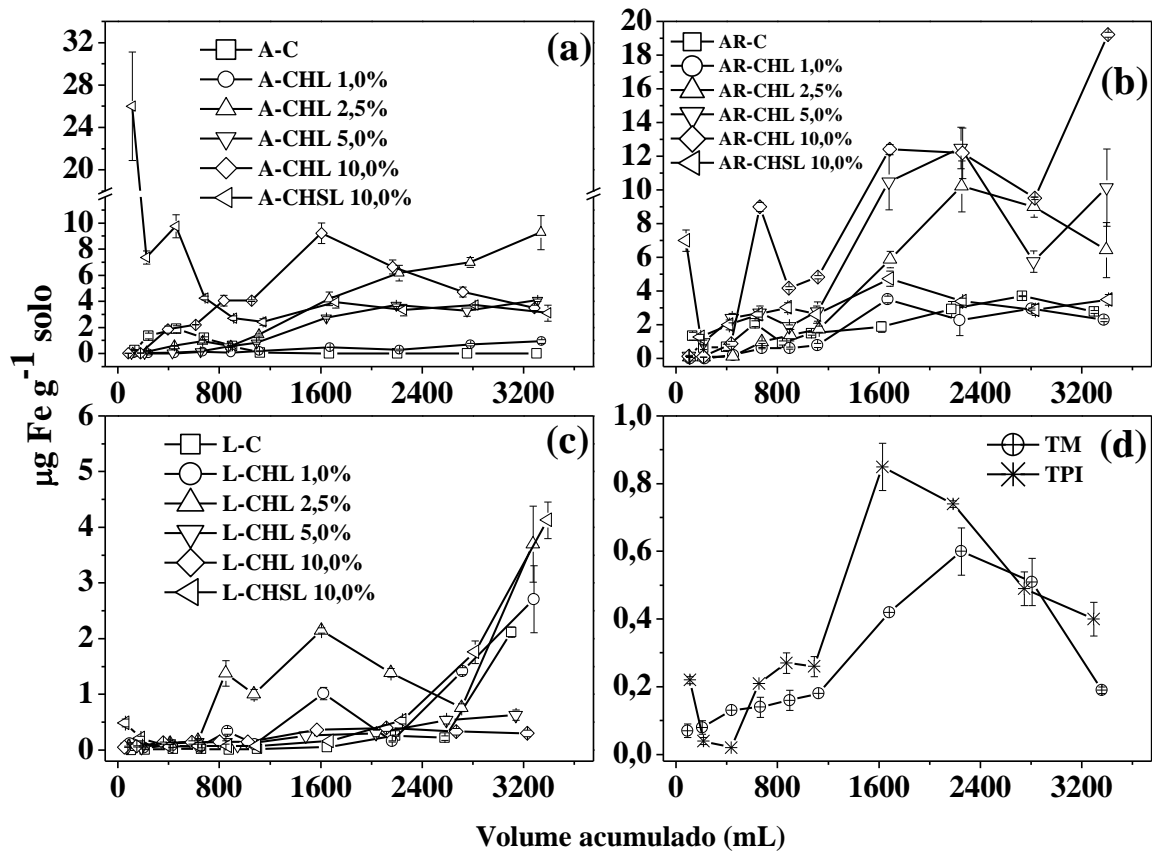
Para as colunas de latossolo com aplicação de CH (Figura 18c), as concentrações máximas e mínimas foram de L-C (2,1 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 1,0% (2,7 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (3,7 a 0,06 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (0,63 a 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHL 10% (0,40 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10% (4,1 a 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de TM e TPI (Figura 18d), variações nas concentrações diárias até o final do experimento foram observadas, sendo as concentrações máximas e mínimas de 0,60 a 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,85 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Maiores concentrações de Fe ocorreram no lixiviado para colunas com adição de argissolo, seguido as colunas de areia e latossolo. A solubilidade do ferro foi maior em

solos com baixo teor de matéria orgânica e menores concentrações de Fe e Al. Segundo Camargo, (1991) a presença de óxidos no solo, e reações de complexação e oxirredução com a matéria orgânica governam a solubilidade do Fe. Sugerindo que possíveis reações podem ter ocorrido nas colunas de latossolo, com a menor concentração do nutriente no lixiviado.

Figura 18. Concentração de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



Cobre (Cu):

Baixas concentrações de Cu são observadas tanto para vinhaça e bagaço de cana quanto para o carvão hidrotérmico produzido. Além disso, as concentrações liberadas para Cu nas colunas controle (sem adição de CH) e para as colunas com aplicação de CHL em diferentes taxas em areia e argissolo (1,0; 2,5; 5,0; 10,0%), colunas de latossolo (1,0 e 2,5%) e para as colunas de solos antropogênicos (TM e TPI) ficaram abaixo do LQ ($\text{LQ} = 0,004 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, para as colunas com aplicação de CHSL

as concentrações máximas e mínimas foram de A-CHSL 10,0% (0,3 a 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHSL 10,0% (4,9 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHSL (0,2 a 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$) e colunas de latossolo com aplicação de CHL: L-CHL 5,0% (0,2 a 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (0,1 a 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$). Dentre as colunas de solo com aplicação de CH, a coluna de latossolo apresentou maiores concentrações em relação à coluna de areia e argissolo.

Possivelmente o Cu ficou adsorvido e/ou complexado a complexos orgânicos e a óxidos de Fe, Al e Mn. (CAMARGO, 1991). Além disso, somente para as colunas que apresentaram menores valores de pH (abaixo de 5,65) como AC-CHSL 10%, L-CHL 5,0%, L-CHL 10%, L-CHSL 10% e AR-CHSL 10%, foi encontrado cobre nos lixiviados (dentro do limite de detecção).

Manganês (Mn):

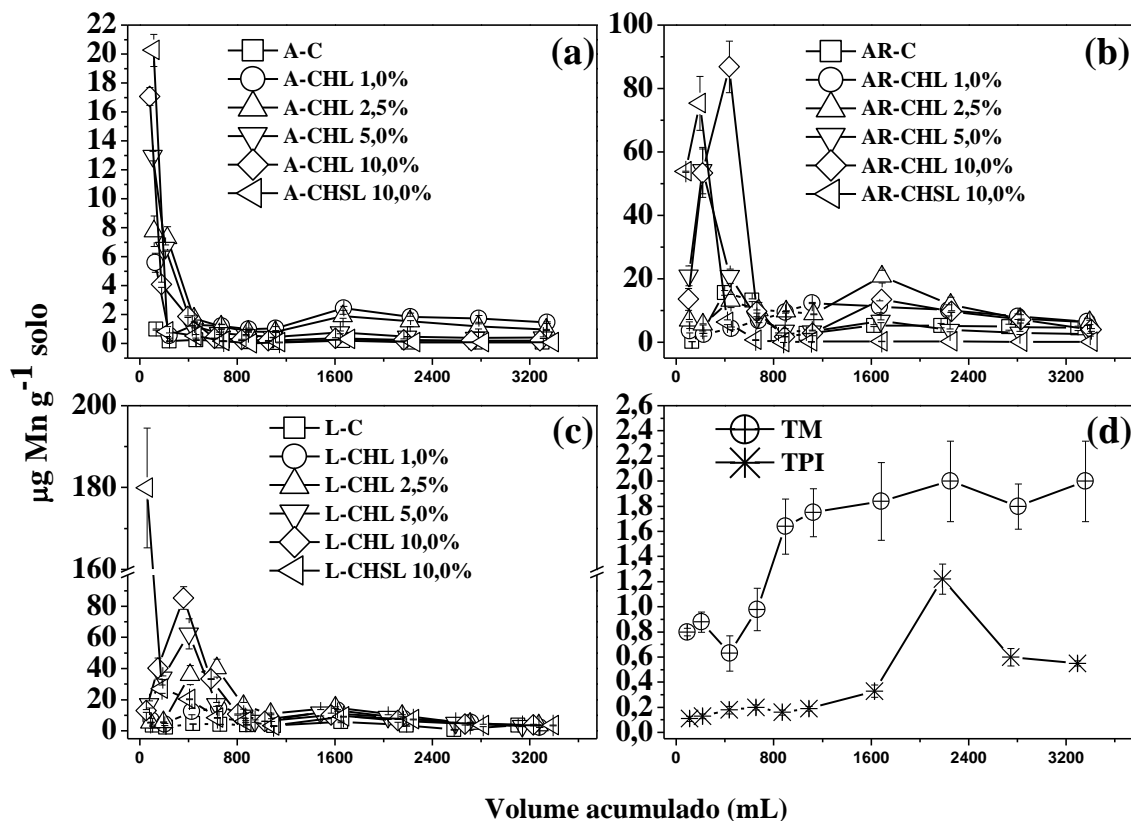
Na Figura 19, as maiores concentrações de Mn nos lixiviados foram encontradas nas colunas de solo com adição de CH, onde foi observada também uma tendência de aumento de acordo com as dosagens aplicadas, quando comparados a coluna controle (sem adição de CH).

Para as colunas de areia com adição de CHL (Figura 19a), as maiores concentrações ($17,1 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$) para Mn ocorreram no primeiro evento de lixiviação, após, houve um decréscimo nas concentrações até o final do experimento. As concentrações máximas e mínimas foram de A-C (1,0 a 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 1,0% (5,6 a 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% (7,8 a 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% (12,9 a 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 10,0% (17,1 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHSL 1,0% (20,3 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de argissolo e latossolo com aplicação de CH (Figuras 19b e c), as concentrações foram maiores em relação as colunas de areia. As concentrações máximas e mínimas para as colunas de argissolo (Figura 19b) foram de: AR-C (15,6 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 1,0%, (12,4 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (20,7 a 5,7 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (54,2 a 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10,0% (86,9 a 1,8 $\mu\text{g g}^{-1}$) e AR-CHSL 10% (75,4 a 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$). Para as colunas de latossolo (Figura 19c) as concentrações máximas e mínimas foram de: L-C (5,9 a 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 1,0% (14,5 a 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (40,4 a 4,7 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 5,0% (62,4 a 3,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 10,0% (85,4 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) L-CHSL 10% (180 a 3,6 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de solos antropogênicos, as concentrações variaram durante todo o período do experimento. As concentrações máximas e mínimas para as colunas de TM foi de (2,0 a 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) e para TPI foi de (1,22 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Figura 19. Concentração de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado.



A maiores concentrações liberadas para o Mn, são observadas para colunas de latossolo e as menores concentrações para colunas de argissolo, areia, TM e TPI.

Dados da literatura mostram que a solubilidade do Mn na solução do solo depende de diversos fatores, tais como: teor de MO, concentração de óxidos de Fe e pH do solo (LOPES, 1998; MADARI et al., 2010; VENDRAME et al., 2007).

Segundo Moreira (2006) o Mn pode ser retido no solo por atração eletrostática ou formação de complexos com grupos funcionais presentes na MO do solo. Estudo realizado por Ernani (2016) mostra que na solução do solo, a presença de Fe-O- representa um sítio de adsorção química e Mn e Mn^{2+} representam, forma adsorvida e na solução do solo, respectivamente. No entanto, a concentração de Mn na solução do solo pode ser afetada por reações de adsorção específica e de precipitação, sendo influenciada pelo pH do solo. Além disso, o aumento do pH do solo (acima de 5,5)

diminui a concentração de Mn^{2+} na solução do solo, uma vez que aumenta tanto a adsorção específica como a precipitação desse nutriente (ERNANI, 2016). É observado neste trabalho, dentre os solos estudados, maiores concentrações de Mn em solos que possuem maior teor de MO como o latossolo e TM (Tabela 8 e 9).

Menores concentrações de Fe nos lixiviados, foram observados para as colunas de latossolo e maiores concentrações para colunas de areia e argissolo (Figura 18). Dessa maneira, as colunas de areia e argissolo podem apresentar maiores sítios de adsorção para o Mn e conseqüentemente diminuir a concentração de Mn na solução do solo, como é observado na Figura 19.

Com isso, observa-se que os baixos valores de pH encontrados nos lixiviados das colunas de latossolo com aplicação de CH (Figura 10c) contribuiu para a maior concentração de Mn na solução do solo (Figura 19c), o que possivelmente influenciou na diminuição tanto a adsorção específica como na precipitação desse nutriente. Efeito adverso pode ser observado nas colunas de TM, que apresenta valores de pH bem mais altos em relação as colunas de latossolo (Figura 10c,d), o que conseqüentemente contribuiu para aumentar a adsorção específica e precipitação do Mn, diminuindo assim a solubilidade desse nutriente.

Zinco (Zn):

As concentrações liberadas para Zn nas colunas controle (sem adição de CH) e entre as taxas de aplicação de CHL nas colunas de areia, argissolo e latossolo (1,0; 2,5; 5,0; 10,0%), e colunas de solos antropogênicos (TM e TPI) ficaram próximas ao limite de quantificação do método ($LQ = 0,02 \text{ mg L}^{-1}$). Para as colunas com aplicação de 10,0% de CHSL, as concentrações máximas e mínimas foram as seguintes para as colunas: A-CHSL 1,0% (1,8 a $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$); AR-CHSL 10% (0,5 a $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10% (112 a $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$).

Alumínio (Al)

As concentrações diárias liberadas para Al nas colunas controle (sem adição de CH) e entre as taxas de aplicação de CHL e CHSL para as colunas de areia, argissolo e latossolo e colunas de solos antropogênicos (TM e TPI) ficaram próximas ao limite de quantificação do método ($LQ = 0,28 \text{ mg L}^{-1}$).

No solo, o Al pode ser encontrado sob diversas formas a depender do pH e da composição mineralógica. Os solos brasileiros como o latossolo e argissolo são altamente intemperizados e em sua maioria ácidos, apresentam elevadas concentrações de Al (Tabela 8 e 9) que são liberados para a solução do solo por meio da dissolução de minerais primários e secundários, pelo processo de intemperismo (EMBRAPA, 2006). A solubilidade do Al é influenciada por diversos fatores como pH, tipo de argila e teor de MOS (EMBRAPA, 1997; WENDLING, 2012; ERNANI, 2016;).

Em relação ao pH dos solos (pH em H₂O), ao atingir valores inferiores a 5,5 há um aumento na dissolução de óxidos ou hidróxidos de Al na solução do solo, predominando a forma Al³⁺, sendo esta, tóxica às plantas (EMBRAPA, 1997). Entretanto, com o aumento do pH, observa-se também aumento da atividade microbiana e da complexação do Al com MO. Além disso, são observadas reações de hidrólise e diferentes formas do Al são formadas (Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃⁰ e Al(OH)₄⁻) (WENDLING, 2012).

A matéria orgânica do solo pode interagir com o Al diante da fração orgânica, no qual estão presentes grupos funcionais como carboxílicos e fenólicos que complexam o Al³⁺ na forma trocável presente na solução do solo. Além disso, na solução do solo o Al pode interagir com os ligantes presentes da MO através de ligação de hidrogênio, atração eletrostática (sendo facilmente trocado por outros cátions como Ca, Mg e K), por reação de complexo de esfera externa e complexação (EMBRAPA, 1997; WENDLING, 2012)

Dessa maneira, observa-se que a baixa liberação de Al no lixiviado das colunas de solo com aplicação de CH, sofreu influência tanto do pH, como do teor de MO presente nesses solos. Diante dos valores de pH encontrados para os solos e os teores de MO (tabela 9), como também os valores de pH encontrados nos lixiviados (Figura 10) das colunas de latossolo (menores que 6,5), colunas de argissolo e areia (menores que 7,5) e colunas de TM e TPI (pH entre 6,7 a 7,9), estes resultados indicam menor solubilidade de Al como também a possibilidade de formação de complexos de Al com os compostos orgânicos presentes na solução do solo.

Sódio (Na):

Para as colunas de areia com aplicação de CHL (Figura 20a), as maiores concentrações ocorreram no primeiro evento de lixiviação (132 mL). As concentrações

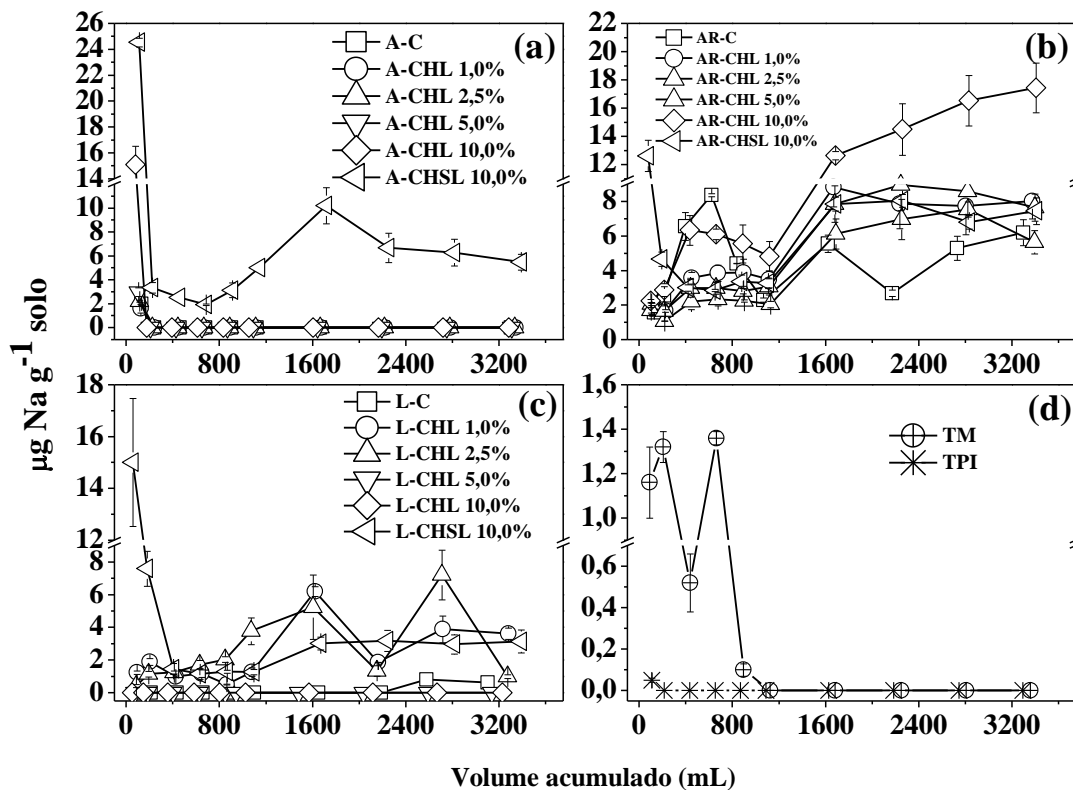
foram de A-C ($2,0 \pm 0,11 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 1,0% ($1,6 \pm 0,35 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 2,5% ($2,2 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$), A-CHL 5,0% ($3,0 \pm 0,36 \mu\text{g g}^{-1}$) e A-CHL 10% ($15,1 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$). Para coluna com aplicação de 10,0% CHSL foi observado variação de concentração durante todo o período do experimento, sendo que a concentração máxima e mínima foi de 24,5 a $1,93 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Para as colunas de argissolo (Figura 20b), maiores concentrações quando comparada as colunas de latossolo e areia foram observadas. Nas colunas de argissolo com aplicação de CH, ocorreram variações nas concentrações diárias durante todo o período. As concentrações máximas e mínimas foram de AR-C (8,4 a $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 1,0% (3,9 a $1,7 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 2,5% (7,5 a $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 5,0% (8,9 a $1,7 \mu\text{g g}^{-1}$), AR-CHL 10% (17,4 a $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$), exceto par AR-CHSL 10% que apresentou maior concentração no primeiro evento de lixiviação (78 mL) ($12,63 \pm 1,10 \mu\text{g g}^{-1}$) e após apresentou variação entre 8,05 e $2,85 \mu\text{g g}^{-1}$.

As colunas de Latossolo (Figura 20c) e coluna controle L-C apresentaram até 20º evento de lixiviação, concentrações abaixo do LQ (LQ= $0,01 \text{ mg L}^{-1}$), após a concentração variou de 0,8 a $0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ para L-CHL 5,0% e para o L-CHL 10,0% as concentrações ficaram abaixo do LD As concentrações máximas e mínimas para as demais colunas foram de L-CHL 1,0% (6,19 a $0,51 \mu\text{g g}^{-1}$), L-CHL 2,5% (7,22 a $0,42 \mu\text{g g}^{-1}$) e L-CHSL 10,0% ($15,0$ a $1,28 \mu\text{g g}^{-1}$).

Para as colunas de solos antropogênicos (Figura 20d), as maiores concentrações liberadas ocorreram até 10º evento de lixiviação (1125 mL) para a TM, após as concentrações foram abaixo do LQ Para TPI, as concentrações durante todo o período foram abaixo do LQ

Figura 20. Concentração de Na ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) liberados em experimentos de colunas contendo (a) areia, (b) argissolo e em (c) latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL e (d) colunas de TM e TPI (sem adição de CH) em função do volume acumulado



5.2.1.6 Contribuição de nutrientes do CH nos lixiviados das colunas de solo.

A contribuição de nitrato, ortofosfato, sulfato, COT e metais advinda do carvão hidrotérmico no lixiviado, em função das taxas aplicadas nas colunas de solo, foi determinada. Esta contribuição foi calculada em relação ao volume acumulado e normalizadas em função da coluna controle de cada solo (sem adição de CH), durante o período de estudo. Os valores foram calculados de acordo com a equação 1 (LAIRD et al., 2010).

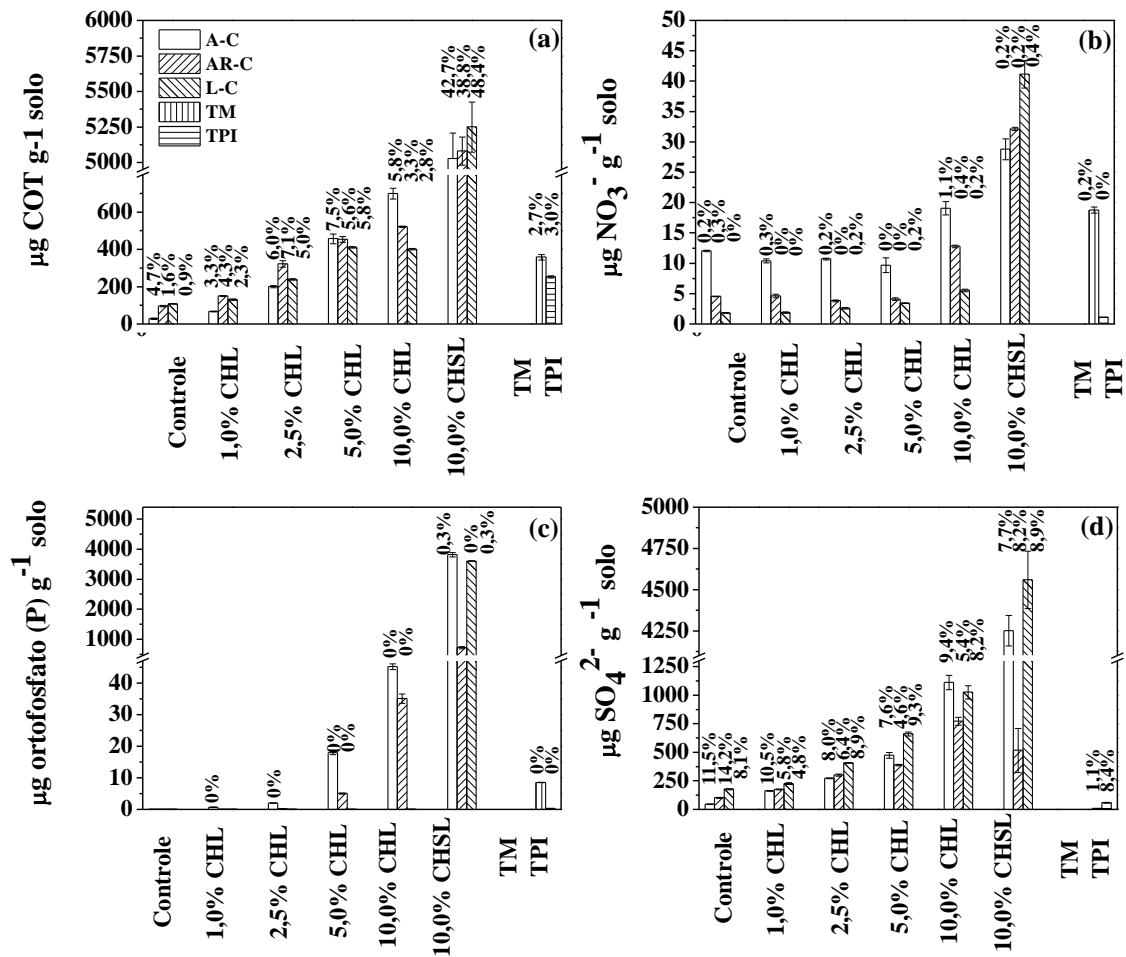
$$\%L = \frac{m_{XCCH} - m_{XCO}}{m_{XCHC}} \times 100 \quad (1)$$

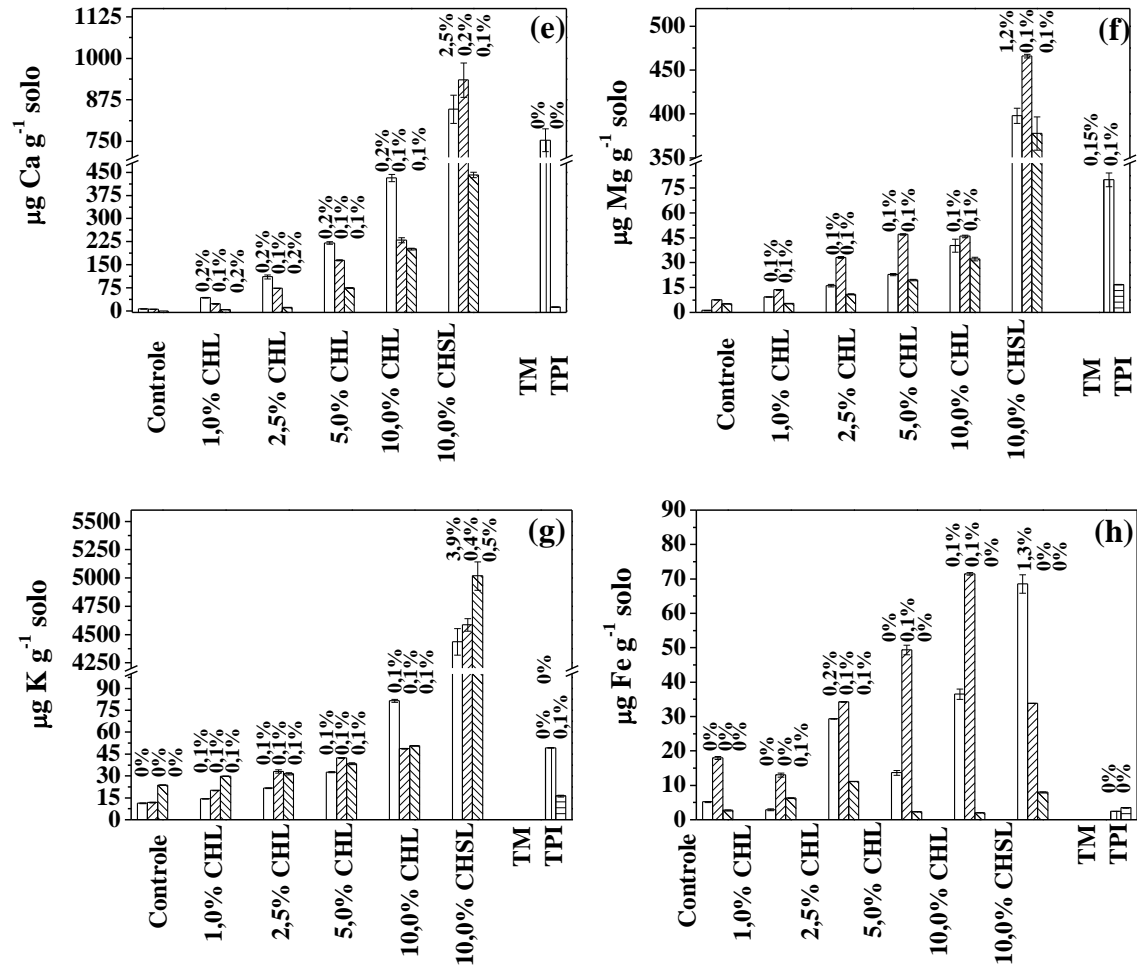
Onde %L é a porcentagem de liberação do parâmetro (x) para coluna (C); m_{XCCH} é a massa do parâmetro (x) que foi lixiviado na coluna (C), quando (CH) indica a adição

de *carvão hidrotérmico*; m_{XCO} representa a massa média do parâmetro (x) que foi lixiviado na coluna controle (sem adição CH) (CO), m_{XCHC} é a massa do parâmetro (x) no (CH) que foi adicionado a coluna (C).

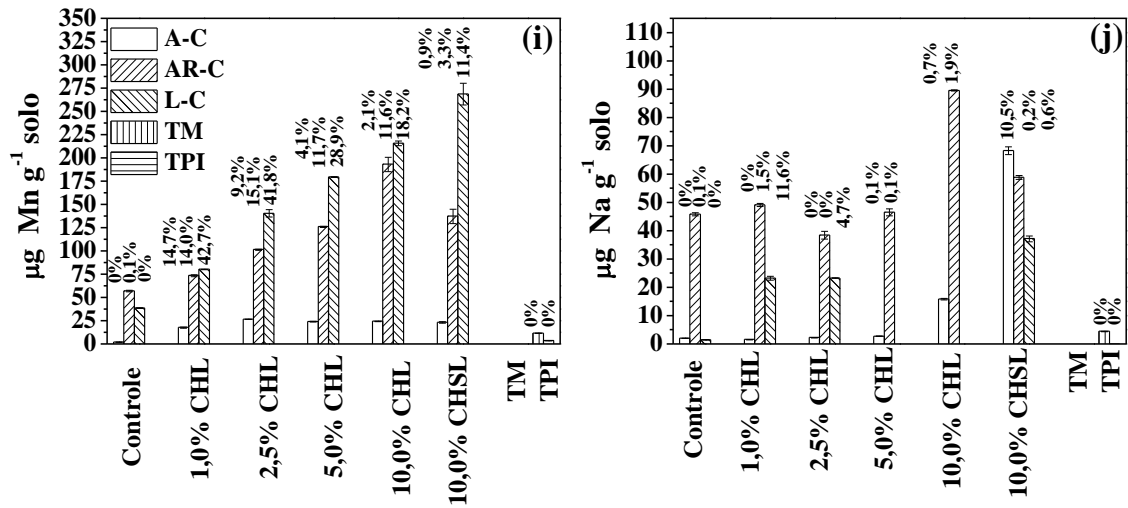
A Figura 21 apresenta as concentrações acumuladas que foram liberadas durante o período de 30 dias, em função das taxas aplicadas de CHL e CHSL, bem como as porcentagens de liberação normalizadas em função da coluna controle e referente ao que o CH possui inicialmente (equação 1).

Figura 21. Concentrações liberadas ($\mu\text{g g}^{-1}$) de COT, NO_3^- , ortofosfato (P), SO_4^{2-} , Ca, Mg, K, Fe, Mn, Na em relação à concentração total presente no carvão hidrotérmico adicionado e das porcentagens liberadas referente a cada uma das taxas aplicadas.





Taxas de CH %



Taxas de CH %

Liberação COT: Na Figura 21a, maiores liberações foram observadas para aplicação 10% de CHSL nas colunas de areia, argissolo e latossolo, a qual apresentou aumento de 13 vezes nas concentrações de COT do lixiviado quando comparado as colunas contendo a mesma taxa de 10% de CHL. Desta maneira, o uso do CHSL terá maior contribuição de COT que o CHL quando aplicado ao solo. Além disso, do ponto de vista industrial requererá menor uso de água. Entretanto, estudos recentes mostraram que o CH apresenta grandes quantidades de compostos orgânicos que podem ser nocivos às plantas. (SILVA, 2018; LARANJA, 2018). Entre as taxas aplicadas de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve uma liberação crescente de COT para as colunas de areia e argissolo. No latossolo, a liberação é crescente até a taxa de 5,0%. Ao comparar os tipos de solo, é possível observar que nas colunas de areia os valores de concentrações acumuladas e liberadas de COT são maiores, seguidos das colunas de argissolo, quando comparada com as colunas de latossolo. Os menores valores de COT para argissolo e latossolo indicaram que estes solos retêm parte do carbono que está sendo liberado do carvão hidrotérmico, o que pode ser explicado em função do teor de argila que é maior no latossolo do que no argissolo (Tabela 3). Vale ressaltar que a liberação de COT nas colunas de TM e TPI foi semelhante à concentração observada quando CHL foi aplicado na taxa de 2,5% para a coluna de argissolo e latossolo, respectivamente. Ao se avaliar as porcentagens de liberação de COT referente à concentração inicial presente no CH é possível verificar que o melhor aproveitamento em questão de disponibilidade de COT foi observado na taxa de 5,0% de CHL para as colunas de areia (7,5%), de 2,5% para as colunas de argissolo (7,1%) e de 5,0% para as colunas de latossolo (5,8%).

Liberação de nitrato (NO_3^-): Na Figura 21b, as concentrações acumuladas de liberação para nitrato em todas as colunas com aplicação de 10,0% de CHSL apresentaram aumento de até 7,3 vezes em relação às colunas contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. Para as colunas de areia e argissolo, a liberação de nitrato diminuiu com o aumento das taxas aplicadas (2,5, 5,0 e 10,0%) para CHL, entretanto para as colunas de latossolo a liberação foi crescente com o aumento das taxas. A concentração acumulada de nitrato para a coluna de latossolo contendo taxa de aplicação de 1,0% de CHL foi semelhante à coluna controle (L-C). Ao comparar os tipos de solo é possível observar nas colunas de areia os valores das concentrações acumuladas e liberadas de nitrato são maiores, seguido das colunas de argissolo e latossolo. Porém, para a taxa aplicada de 10,0% de CHSL, maior concentração foi observada para latossolo seguido de argissolo e areia. A liberação de nitrato nas colunas de TM e TPI foi semelhante à

concentração observada quando CHL foi aplicado na taxa de 10,0% para a coluna de areia, e 1,0% para a coluna de latossolo, respectivamente. Ao se avaliar as porcentagens de liberação de nitrato referente à concentração inicial presente no CH, é possível verificar que o melhor aproveitamento em questão de disponibilidade de nitrato foi observado na taxa de 1,0% de CHL para as colunas de areia.

Portanto, maior retenção e/ou imobilização de nitrato foram observados nos lixiviados das colunas de argissolo e latossolo e principalmente no CH. Este comportamento também foi observado por BENTO et al., (2019). A baixa liberação de nitrato no lixiviado das colunas de solo com adição de CH permitiu inferir que a maior parte do nutriente ficou imobilizado no CH. As concentrações acumuladas de nitrato para os solos antropogênicos foram semelhantes às concentrações acumuladas para as colunas de areia e latossolo contendo 10,0% e 1,0% de CHL, respectivamente. Algumas hipóteses permitem explicar o comportamento observado, a destacar a rápida perda de nitrato nos primeiros eventos de lixiviação, a qual pode ter ocorrido em razão do íon NO_3^- ser fracamente retido nas cargas elétricas negativas dos colóides do solo, apresentando grande mobilidade (PRATIWI et al., 2016). Além disso, o C presente no CH (Tabela 2) liberado durante o período de 30 dias (Figura 21a) acarreta no incremento de matéria orgânica no solo e com o auxílio de microorganismos age imobilizando N (JASSAL et al., 2015; LENKA et al., 2012). Alguns autores também relataram o efeito da imobilização ou adsorção de nitrato no solo.(DEENIK et al., 2010; KAMEYAMA et al., 2012)

Liberação de Ortofosfato: Na Figura 21c, as concentrações acumuladas e liberadas de ortofosfato para todas as colunas de solos contendo 10,0% de CHSL foram maiores em relação a mesma taxa de 10,0% de CHL. Deste modo, fica evidente que a etapa de lavagem do CH influenciou na liberação de ortofosfato. Entre as taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve liberação crescente de ortofosfato para as colunas de areia e para as colunas de argissolo com aplicação de 5,0 e 10,0%. Pois, para as colunas de latossolo com aplicação de CHL, os valores das concentrações acumuladas foram menores em relação aos da coluna sem adição de CH (L-C), dessa forma não apresentando liberação de ortofosfato. Com isso, ao se comparar os tipos de solo foi possível observar que para as colunas de areia os valores das concentrações acumuladas foram maiores em relação às colunas de argissolo. Deste modo, podemos inferir que as colunas de latossolo retiveram todo o ortofosfato liberado do CHL independente da taxa de carvão empregada. Baixa liberação de ortofosfato foi observada

nas colunas de TPI. Na TM a liberação foi semelhante à concentração observada quando CHL foi aplicado na taxa de 5,0% para a coluna de argissolo.

Liberação de Sulfato: Na Figura 21d, as concentrações acumuladas e liberadas de sulfato para colunas de areia e latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL foram aproximadamente 7 vezes maiores em comparação com as colunas contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Por outro lado, maior concentração acumulada e liberada é observada para coluna de argissolo com aplicação de 10,0% de CHL em relação à coluna com mesma taxa de aplicação de 10,0% de CHSL. Entre as taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) houve uma liberação crescente para as colunas de areia, argissolo e latossolo. Ao comparar os tipos de solo, é possível observar que nas colunas de latossolo os valores das concentrações acumuladas e liberadas de sulfato foram maiores quando comparadas às colunas de areia e argissolo para as taxas de aplicação de CHL (1,0% e 2,5%) e para a taxa de 10,0% de CHSL. Entretanto, na taxa de 10,0% de CHL a coluna de areia apresentou maior concentração acumulada e liberada, seguida de latossolo e argissolo.

Em relação aos solos antropogênicos as concentrações acumuladas de sulfato foram baixas em relação aos solos controle e àqueles com adição de CH. Ao avaliar as porcentagens de liberação de sulfato (Figura 21d) é possível verificar que o melhor aproveitamento de disponibilidade de sulfato foi observado nas taxas de CHL de 1,0% para a coluna de areia (10,6%), de 2,5% para a coluna de argissolo (6,6%) e de 10,0% para coluna de latossolo (9,8%). Vale destacar que as hipóteses para explicar a liberação de sulfato se fundamentam na capacidade de mineralização do S, no qual é mediada pela atividade microbiana (ERNANI, 2016), bem como o efeito de colóides inorgânicos e teor de argila e de óxido de Fe e Al (CASAGRANDE et al., 2003; RHEINHEIMER et al., 2005)

Liberação de Ca, Mg e K: Na (Figura 21e, f e g), as concentrações acumuladas e liberadas para Ca, Mg e K em todas as colunas com aplicação de 10,0% de CHSL apresentaram aumento de aproximadamente 4, 11 e 99 vezes em relação às colunas contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. Entre as taxas aplicadas de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) ocorreram liberações crescentes para de Ca, Mg e K em todas as colunas de solo. Ao comparar os tipos de solos, para o Ca os valores das concentrações acumuladas e liberadas foram maiores para as colunas de areia, seguidas das colunas de argissolo e latossolo. Para o Mg, foram maiores para as colunas de argissolo, seguidas das colunas de areia e latossolo. Para o K, foram maiores para as colunas de areia e

argissolo, seguidas de latossolo. Para as colunas de solos antropogênicos, a concentração acumulada para o Ca na TM foi maior quando comparado às taxas de aplicação de CHL para as colunas de areia, argissolo e latossolo e aplicação de 10,0% de CHSL para coluna de Latossolo, e menor em relação às colunas de 10,0% de CHSL para areia e argissolo. Em relação ao Mg, a concentração foi maior quando comparado às taxas aplicadas CHL para todos os solos, e menores em relação as colunas de solos com aplicações de CHSL. Para o K, foram semelhantes às taxas de 10,0% de CHL para as colunas de argissolo e latossolo. A concentração acumulada de Ca na TPI foi semelhante às taxas aplicadas de CHL de 1,0 e 2,5% para colunas de latossolo. Em relação ao Mg, foi semelhante à taxa de 5,0% para coluna de latossolo. Para o K, foi semelhante à taxa de 1,0% para areia.

Liberação de Fe: Na Figura 21h, as concentrações acumuladas e liberadas de Fe para colunas de areia e latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL foram aproximadamente 4 vezes maiores em comparação com as colunas contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Comportamento adverso foi observado na coluna de argissolo contendo 10,0% de CHL, no qual foi 2 vezes maior em relação à coluna com a mesma taxa de aplicação de 10,0% de CHSL. Entre as taxas de CHL, (1,0; 2,5 e 10,0%), (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) e (1,0 e 2,5%) houve uma liberação crescente de Fe para as colunas de areia, argissolo e latossolo, respectivamente. Ao comparar os tipos de solo é possível observar que nas colunas de argissolo os valores das concentrações acumuladas de Fe foram maiores quando comparadas às colunas de areia e latossolo. Para as colunas de solos antropogênicos TM e TPI as concentrações acumuladas e liberadas de Fe foram semelhantes às concentrações observadas quando CHL foram aplicados nas taxas de 1,0; 5,0 e 10,0% para as colunas de areia e latossolo, respectivamente. Ao avaliar as porcentagens de liberação de Fe (Figura 21h) é possível verificar que o melhor aproveitamento em questão da disponibilidade de Fe foi observado nas taxas 2,5% de CHL e 10,0% CHSL para a coluna de areia (0,2% e 1,3%).

Liberação de Mn: Na Figura 21i observa-se que a maior concentração acumulada e liberada de Mn foi para coluna de latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL, no qual foi de aproximadamente 1,2 vezes maior em comparação com a coluna contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Comportamento adverso, foi observado para as colunas de areia e argissolo contendo 10,0% de CHL, apresentando concentração acumulada e liberada de até 1,4 vezes maior em comparação a coluna de 10,0% de CHSL. Entre as taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0; e 10,0%) para as colunas de argissolo e

latossolo ocorreu aumento na concentração acumulada de Mn, sendo que as maiores liberações ocorreram nas taxas de 1,0% e 2,5% de CHL para colunas de areia, argissolo e latossolo. Ao comparar os tipos de solo, é possível observar que nas colunas de latossolo os valores das concentrações acumuladas e liberadas de Mn foram maiores quando comparadas às colunas de argissolo e areia. Para as colunas de solos antropogênicos (TM e TPI) baixas concentrações acumuladas e liberadas de Mn foram observadas em relação às colunas com aplicação de CH. Ao avaliar as porcentagens de liberação de Mn (Figura 21i) foi possível verificar que o melhor aproveitamento em questão da disponibilidade de Mn foi observado nas taxas de CHL de 1,0% para a coluna de areia (14,7%), de 1,0 e 2,5% para a coluna de argissolo (14,0% e 15,1%) e para coluna de latossolo (42,7% e 41,8%).

Liberação de (Na): Na Figura 21j, as concentrações acumuladas e liberadas de Na para as colunas de areia e latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL foram 37 vezes maiores quando comparado com as colunas contendo a mesma taxa de 10,0% de CHL. Comportamento adverso, foi observado para a coluna de argissolo contendo 10,0% de CHL, apresentando maior concentração acumulada e liberada de até 1,4 vezes em relação à coluna de 10,0% de CHSL. Entre as taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0; e 10,0%) para coluna de areia e argissolo, e para coluna de latossolo (1,0 e 2,5%) ocorreu decréscimo de liberação de Na. Ao comparar os tipos de solo, é possível observar que nas colunas de argissolo e latossolo os valores das concentrações acumuladas de Na foram maiores quando comparadas às colunas de areia. Para as colunas de solos antropogênicos, a TM apresentou baixa concentração acumulada e liberada de Na, já para a TPI não apresentou liberação. A liberação de Na observada para coluna de TM foi um pouco maior e com maior proximidade em relação à taxa de aplicação de 5,0% de CHL para coluna de areia. Ao avaliar as porcentagens de liberação de Na (Figura 21j) foi possível verificar que a maior liberação de Na foi observada nas taxas de CHL de 10,0% para a coluna de areia (0,7%) e de (1,0% e 2,5%) para a coluna de latossolo (11,6% e 4,7%).

5.2.2 - Fracionamento do solo nas colunas

5.2.2.1 Comportamento de Carbono Orgânico, nutrientes (NO_3^- , SO_4^{2-} , fósforo assimilável (P), macronutrientes, micronutrientes), Al e Na nas diferentes frações de solo (20 cm de altura).

No APÊNDICE 1A-1M são apresentados as concentrações (mg kg^{-1}) de carbono orgânico e nutrientes nas frações dos solos (0-5 cm), (5-10 cm), (10-15 cm) e (15-20 cm) nos 20 cm de altura nas colunas de areia, argissolo e latossolo sem e com aplicação das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e taxa de 10,0% de CHSL e para as colunas TM e TPI sem aplicação de CH.

Os resultados demonstraram que entre as frações analisadas, as concentrações de carbono orgânico e nutrientes apresentaram pequenas variações entre as taxas aplicadas de CHL. Dentre eles, foi observado aumento na concentração de fósforo assimilável (P) com o aumento das taxas aplicadas de CHL. Como também, foi verificado que a aplicação de CHSL proporcionou um aumento de concentração de P em até 50%, 1,5% e 10% para as colunas de areia, argissolo e latossolo, respectivamente, quando comparada a mesma taxa de aplicação de CHL.

5.2.2.2-Contribuição de nutrientes do CH nas frações das colunas de solo.

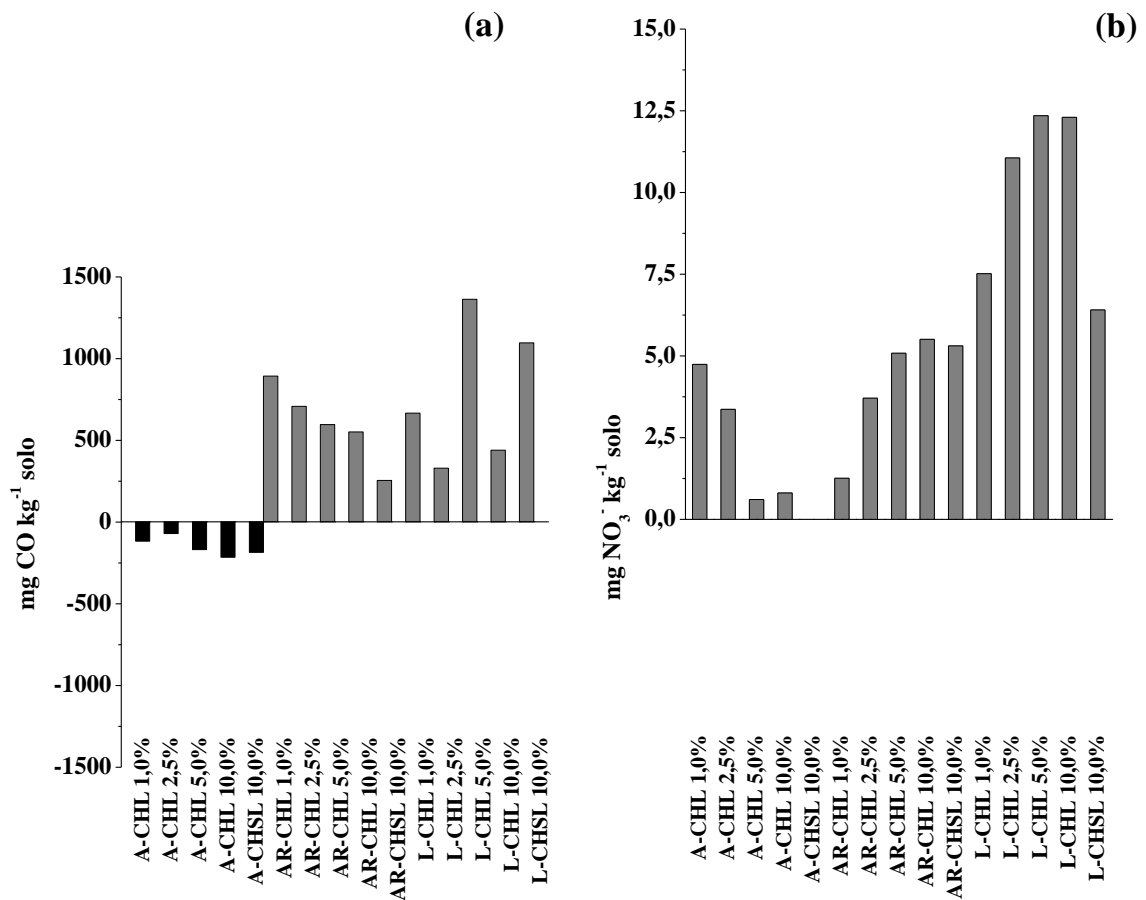
A contribuição de nutrientes advindo do CH aplicado nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram determinadas após o experimento de liberação. Esta contribuição foi calculada pela diferença da concentração do nutriente presente em 20 cm da coluna de solo com aplicação de CHL nas taxas de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% e 10,0% de CHSL subtraída a concentração de nutriente presente em 20 cm das colunas de solo (areia, argissolo e latossolo) sem aplicação de CH (colunas controle), conforme a equação (2) abaixo:

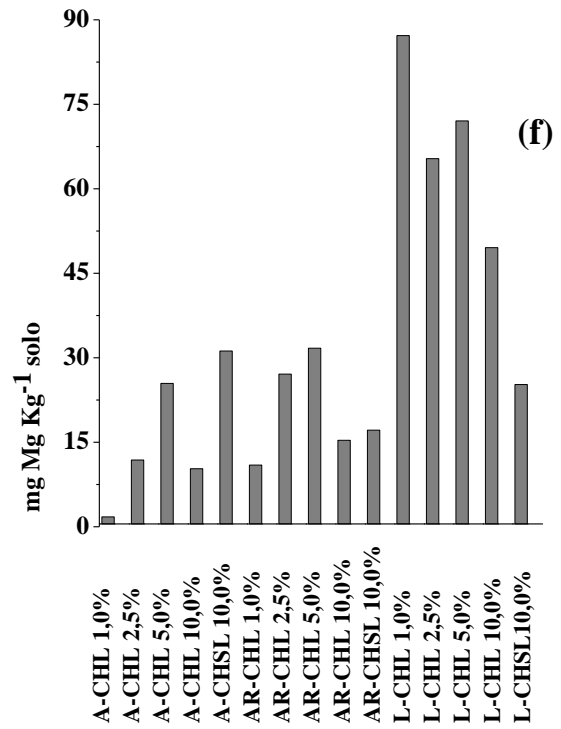
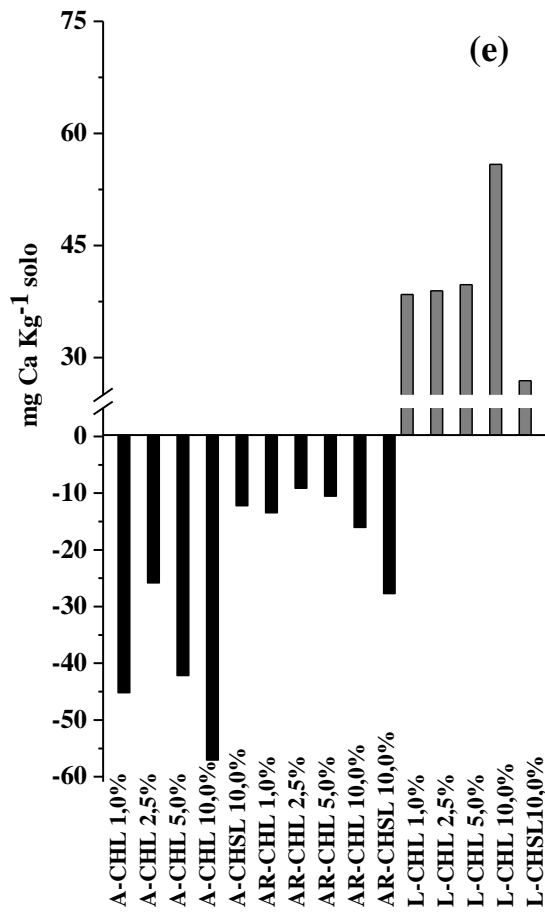
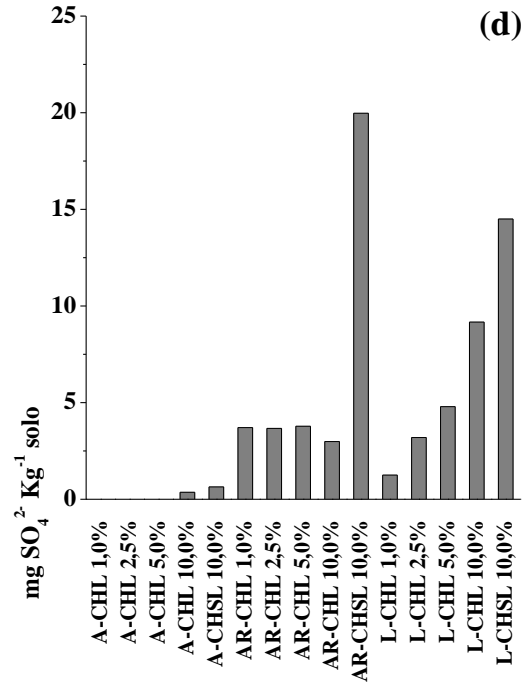
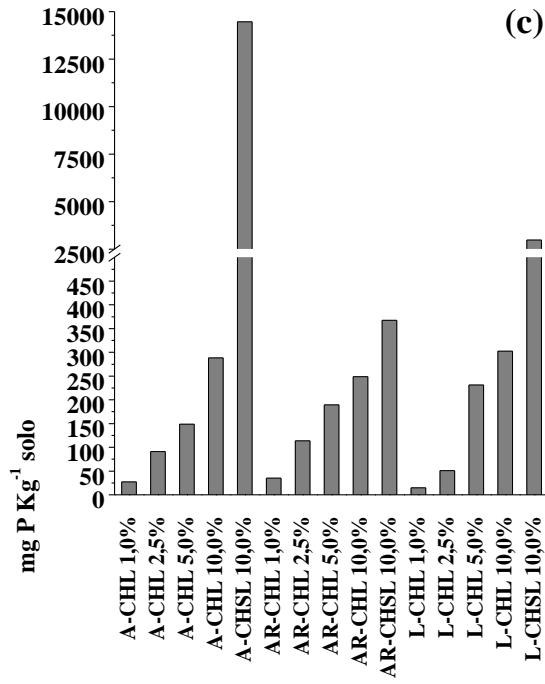
$$C_i = \text{Conc.}_{XCCH} - \text{Conc.}_{XCO} \quad (2)$$

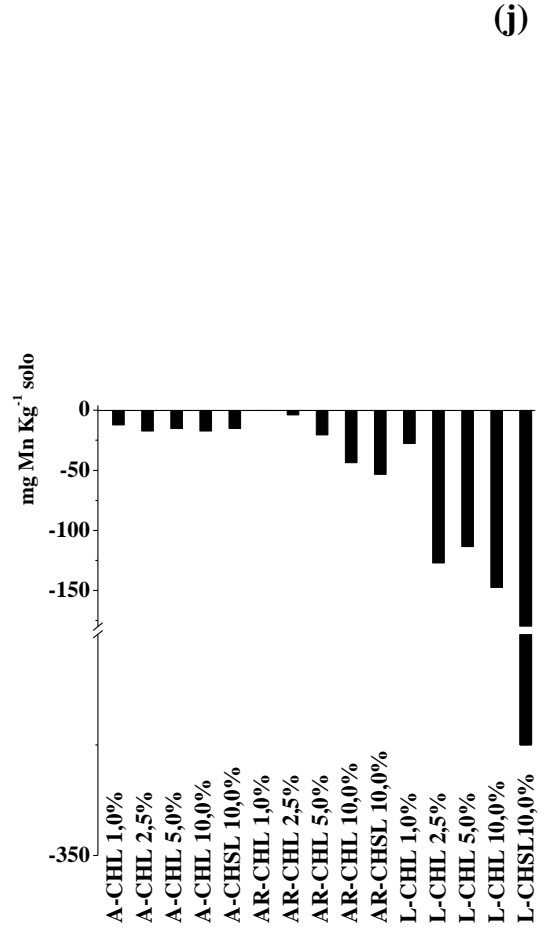
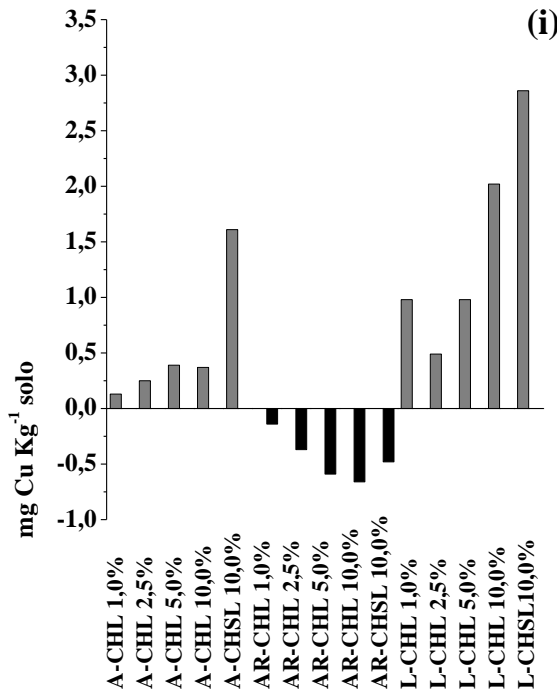
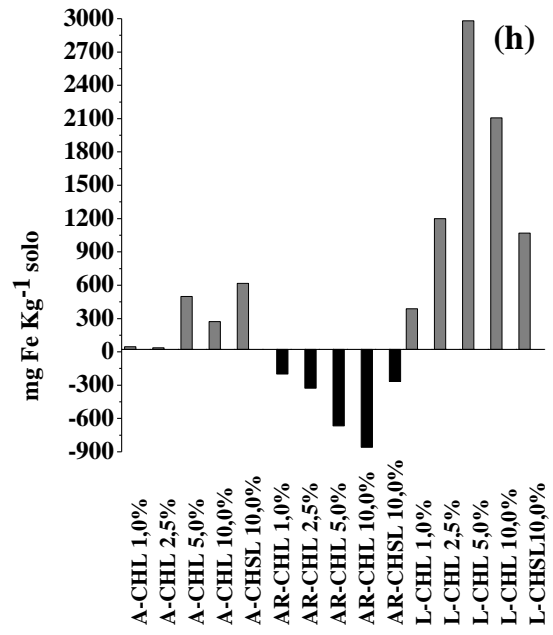
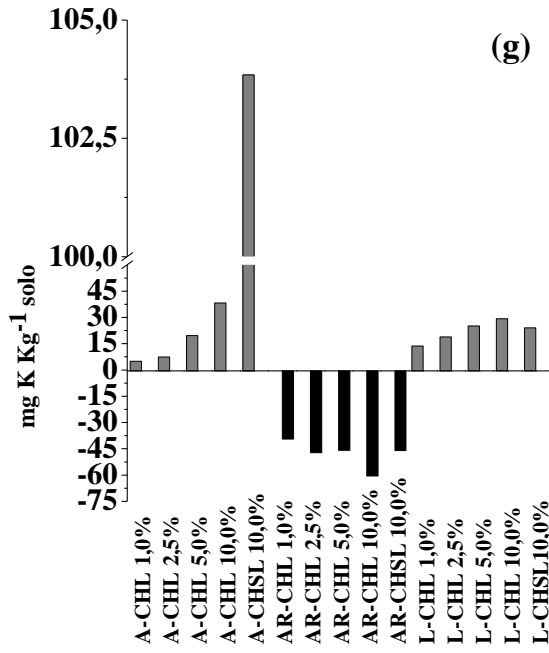
Onde C_i é a diferença da concentração do nutriente; Conc._{XCCH} é a concentração do nutriente (x) que foi incorporado (20 cm) na coluna (c), quando (CH) indica a adição de *carvão hidrotérmico*; Conc._{XCO} representa a concentração do nutriente (x) presente (20 cm) na coluna controle (sem adição CH).

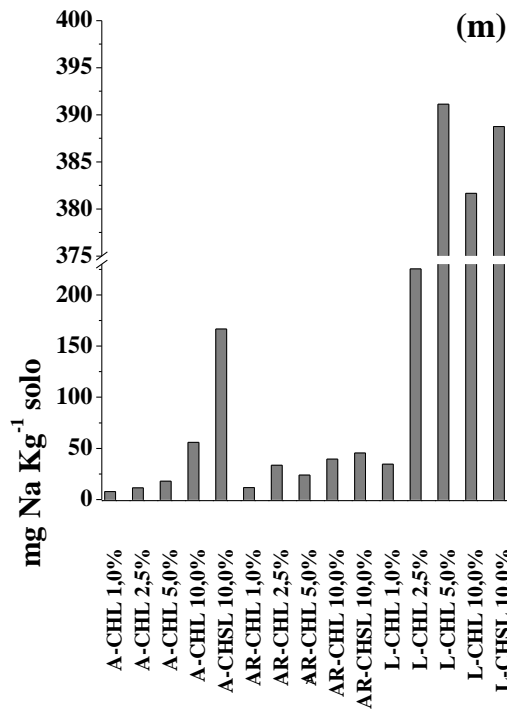
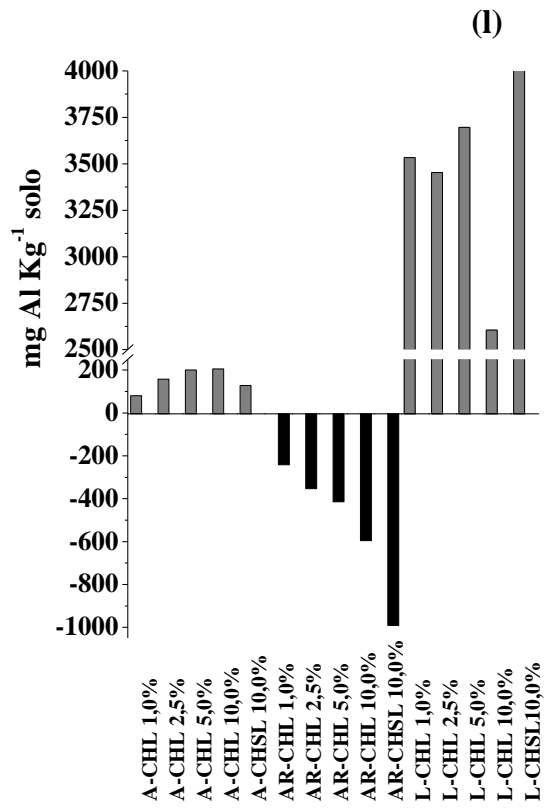
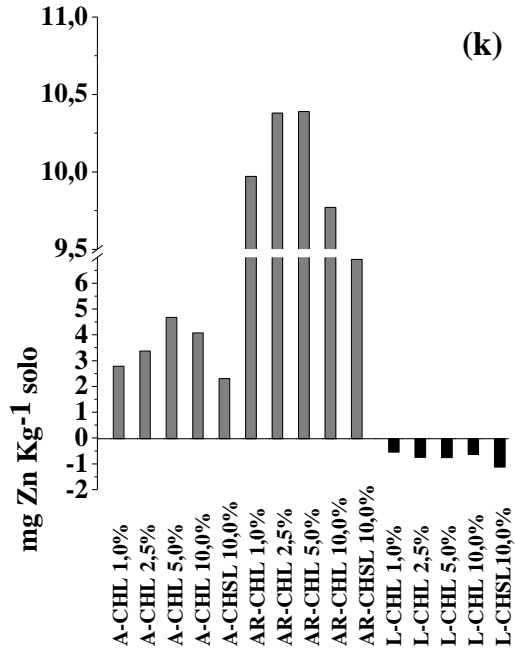
A Figura 22 apresenta os gráficos da contribuição de nutrientes (incorporação) em mg Kg^{-1} para as diferentes taxas de carvão hidrotérmico aplicadas nas colunas de areia, argissolo e latossolo, após os experimentos de lixiviação de 30 dias.

Figura 22. Concentrações (mg kg^{-1}) de (a) CO , (b) NO_3^- , (c) fósforo assimilável (P), (d) SO_4^{2-} , (e) Ca, (f) Mg, (g) K, (h) Fe, (i) Cu, (j) Mn, (k) Zn, (l) Al e (m) Na que foram incorporados às colunas de solo com a aplicação de diferentes taxas de carvão hidrotérmico lavado (CHL) e carvão hidrotérmico sem lavar (CHSL), após experimento de liberação.









Taxas de CH

Incorporação de CO: A concentração de CO no solo foi calculada pelo teor de matéria orgânica nas frações do solo pelo método gravimétrico, que por sua vez foi multiplicada pelo fator Van Bemmelen. Segundo (PRIBYL, 2010) o fator de Van Bemmelen é fundamentado por trabalhos do século XIX e XX e aceito pela comunidade científica. Considerado como um fator universal para converter carbono orgânico do solo em matéria orgânica do solo, o fator de 1.724 é baseado no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58 % de carbono ($CO = MO \times 0,58$).

Na Figura 22a, entre as taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0; 10,0%), para as colunas de areia, não foram observadas incorporação de CO no solo. Para as colunas de argissolo e latossolo foram observados a incorporação de CO, apresentando variações nas concentrações com o aumento das taxas de aplicação de CH. Os valores máximos e mínimos para as colunas de argissolo e latossolo foram de 893 mg Kg⁻¹ e 255 mg Kg⁻¹ e 1363 mg Kg⁻¹ e 331 mg Kg⁻¹, respectivamente. Para a aplicação de 10,0% de CHSL, foi observada incorporação de CO (255 mg Kg⁻¹) na coluna de argissolo e (1096 mg Kg⁻¹) para coluna de latossolo, já para a coluna de areia não houve incorporação de CO.

Além disso, esses resultados são concordantes quando comparados com a maior liberação de COT no lixiviado (Figura 21a). Como já era esperado, a areia não apresenta características químicas que possam contribuir para a retenção matéria orgânica. Para o lixiviado das colunas de argissolo (figura 21a), comportamento adverso foi observado, para o qual houve maior liberação de COT com o aumento das taxas de aplicação de CH. Nas colunas de latossolo foram observadas baixas concentrações liberadas de COT no lixiviado (Figura 21a), indicando menor perda por lixiviação.

Para as colunas de solos antropogênicos, após o experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para CO na TM foi de 8416 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 3132 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. As concentrações de CO para solos antropogênicos foram superiores às concentrações encontradas com aplicação das taxas de CO para as colunas de areia, argissolo e latossolo.

Quando comparados os resultados obtidos, observa-se, que as concentrações de COT no lixiviado foram menores para latossolo e argissolo, o que torna evidente a incorporação de CO nos respectivos solos. Assim, é possível inferir que solos que apresentam maior teor de argila como o latossolo (51%) proporcionam maior proteção coloidal ao carbono orgânico e menor degradação ao material orgânico (WENDLING et al., 2005) em relação ao argissolo que apresenta menor teor de argila (7,4%) e maior

teor de areia (88%). O carbono orgânico do solo é dependente da textura e das partículas finas (silte e argila) no solo (ANGERS et al., 2011).

Por isso, o aumento no teor de CO nos solos, poderá trazer benefícios do ponto de vista agrícola e ambiental, proporcionando aumento da retenção de carbono, maior retenção e disponibilidades de nutrientes e menores perdas por lixiviação, características estas que são importantes para a qualidade do solo (MAIA, 2010).

Similarmente, Bento et al (2019) observaram aumento no teor de Matéria Volátil (MV) nas frações de latossolo com aplicação de 4% (m/m) de carvão hidrotérmico (bagaço de cana e vinhaça) após experimento de liberação em colunas de solo, durante o período de 30 dias. O aumento de MV está relacionado à menor concentração de COT encontrada no lixiviado, no qual, os autores acreditam que os compostos orgânicos presentes no CH ficaram retidos na fração argila do latossolo.

Estudos realizados por Bargmann et al. (2014b), mostraram que a aplicação de carvão hidrotérmico em Cambissolo proporcionou o aumento do teor de carbono orgânico e observaram aumento do crescimento microbiano.

Deenik e Cooney (2016) verificaram que a aplicação de 2,5% (m/m) de biochar de espiga de milho num latossolo ao longo de 5 semanas de um ciclo de milho, proporcionou aumento superior a duas vezes o teor de C do latossolo em relação ao solo sem aplicação do biochar.

Incorporação de nitrato (NO_3^-): Como pode ser observado na Figura 22b, para as colunas de areia as concentrações diminuíram com o aumento das taxas de CHL (1,0; 2,5; 5,0%) . Comportamento adverso foi observado para as colunas de argissolo e latossolo, cujas concentrações acumuladas foram crescentes para as diferentes aplicações, respectivamente, com exceção para L-CHSL 10,0% que foi observada redução do valor incorporado. Este comportamento, possivelmente se deve ao baixo valor de pH e à presença de óxidos de Fe, Al e Mn (DICK et al., 2009; DYNIA, J.F.; CAMARGO, 1999). A concentração máxima de nitrato incorporada foi em torno de 12 mg Kg^{-1} para L-CHL 5,0 e 10,0%, já para o argissolo com as mesmas adições a concentração foi reduzida pela metade, em torno de 6 mg Kg^{-1} . Ao comparar os dois tipos de solos foi observado aumento na incorporação de NO_3^- nas colunas de latossolo.

Para as colunas de solos antropogênicos, após o experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para NO_3^- na TM foi de 6,53 mg Kg^{-1} e de 3,63 mg Kg^{-1} para TPI, gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. As colunas de argissolo com aplicação de 5,0 e 10,0% de CHL apresentaram

semelhança com a concentração encontrada para TM, já para as colunas de latossolo maiores concentrações de nitrato foram encontradas quando comparadas às TM e TPI.

Como discutido anteriormente no item 5.2.1.4, a liberação do íon nitrato pode ser influenciada pelo pH, cargas elétricas, textura do solo, como também depender de processos químicos, físicos e biológicos do CH com o solo e pela presença de outros ânions no solo. Observa-se que, nos resultados obtidos pelo experimento de liberação em colunas, ocorreu baixa liberação de nitrato nos lixiviados e baixa incorporação nas colunas de areia, latossolo e argissolo.

A baixa incorporação de nitrato nas colunas de solos pode resultar da adsorção eletrostática em solos ricos em cargas variáveis (óxidos de Fe, Al e Mn) que apresentam maior número de sítios de interação com o material orgânico (DICK, et al., 2009; DYNIA, J.F.; CAMARGO, 1999; ERNANI, 2016) presentes no latossolos e argissolos.

Alcântara e Camargo (2005) verificaram em seu trabalho que a lixiviação de nitrato é influenciada pelas cargas elétricas do solo, por isso se o solo apresentar muita carga positiva a lixiviação é dificultada e possivelmente ocorrerá a adsorção do mesmo no solo e indisponibilizá-lo para as plantas.

Libutti et al. (2016) avaliaram o efeito da aplicação de biochar (1200°C, lascas de madeira) nas taxas de 0, 2, 4 e 8 % em estudos de sorção em um solo argiloso. Os autores observaram maior retenção de nitrato, quando aplicado menores taxas de biochar (2 e 4%), indicando ser uma opção eficaz para mitigar a lixiviação de nitrato como também melhorar a eficiência da utilização de N para uma produção agrícola sustentável.

Incorporação de Fósforo assimilável (P): A figura 22c mostra o comportamento de P com o aumento das taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) nas colunas de areia, argissolo e latossolo. Como pode ser observado, as incorporações de P foram crescentes com o aumento das taxas aplicadas. Os maiores valores foram observados para a aplicação de 10,0% CHSL, onde o aumento foi aproximadamente de 50 vezes para areia, 1,5 para argissolo e 10 vezes para latossolo quando comparado às colunas contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. Os valores máximos e mínimos das concentrações para colunas de areia, argissolo e latossolo foram de: 14458 a 27,1 mg Kg⁻¹, 367 a 35,26 mg Kg⁻¹ e 2969 a 14,96 mg Kg⁻¹, respectivamente.

Para as colunas de solos antropogênicos, após o experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20 cm) para P na TM foi de 740 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 95,48 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice

2A. A concentração acumulada para TM e TPI não apresentaram concentrações semelhantes às colunas de areia, argissolo e latossolo para nenhuma das aplicações com CH.

Com a aplicação de CH, observa-se baixa incorporação de P assimilável para as colunas de latossolo e argissolo. Uma vez que, as formas em que o fósforo (P) é encontrado no solo podem estar na fase sólida e líquida, adsorvido ou precipitado. Por isso, tanto na fase sólida quanto na fase líquida (solução do solo), existe um equilíbrio entre o P adsorvido e o P na solução (PAVINATO; ROSOLEM, 2008; DONAGEMMA et al,2008).

A solubilidade do P é influenciada com o aumento do pH, pois irá proporcionar o aumento das cargas elétricas negativas, a decomposição da matéria orgânica e a concentração de ânions. Como também irá diminuir a solubilidade de compostos de Fe e Al e conseqüentemente a concentração do P na solução do solo. (ERNANI, 2016; JAIN, A.;BALASUBRAMANIAN, R.;SRINIVASAN, 2016)

Além da influência do pH na precipitação do fósforo, este também pode ser fortemente adsorvido (retido) pela alta reatividade da superfície dos minerais de argila por adsorção específica e por precipitação com óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn, resultando em fosfatos de baixa solubilidade. Este comportamento é muito comum em solos ácidos, como o latossolo (ERNANI,2016; PAVINATO; ROSOLEM, 2008, MOTTA et al., 2002).

Dessa forma, ao avaliar as características químicas dos solos neste estudo, maiores concentrações de Fe, Al e Mn foram observadas para latossolo seguido de argissolo e baixas concentrações para areia, o que contribuiu na incorporação de P no solo.

Woiciechowski (2018) avaliaram o efeito da incorporação de biochar de madeira no plantio de *Eucalyptus benthamii* em cambissolo (textura muito argilosa) com aplicação de 4 doses de biochar (0, 10, 20 e 40 t/ ha) após período de 60 e 180 dias. Os resultados mostraram que a aplicação de 40 t/ha após 180 dias proporcionou o aumento da concentração de P no solo.

MADARI et al. (2006) avaliaram o efeito da aplicação de carvão de eucalipto (*Eucaliptos sp.*) produzido a 400°C em latossolo. O experimento foi conduzido em vasos, em uma casa de vegetação, sendo aplicado 10,5 g do carvão para cada kg de solo, durante 28 dias. Os resultados mostraram aumento no teor de fósforo disponível (P) e (K) no solo. Os autores sugerem que o aumento de (P) possivelmente ocorreu através da

ligação orgânica (com diferentes formas da MO) do (P) liberado pelo carvão com o solo.

Incorporação de Sulfato (SO_4^{2-}): Como pode ser observado na figura 22d, para as diferentes taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) nas colunas de areia, somente a aplicação de 10,0% apresentou incorporação de SO_4^{2-} . Para as colunas de argissolo foi observado aumento de incorporação somente para o CHSL. Já para as colunas de latossolo a incorporação foi crescente com o aumento das taxas de CHL, com valor máximo e mínimo de 14,5 a 1,25 mg Kg^{-1} . Os maiores valores foram observados para a aplicação de 10,0% CHSL, onde o aumento foi aproximadamente de 1,8 vezes em relação a areia, 6,7 para argissolo e 1,6 vezes para latossolo quando comparado às colunas contendo a mesma taxa de aplicação de CHL.

Para as colunas de solos antropogênicos, após o experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para SO_4^{2-} na TM foi de 2,9 mg Kg^{-1} e para TPI foi de 0,65 mg Kg^{-1} , gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. A concentração acumulada para TM foi semelhante à concentração para coluna de latossolo com aplicação de 10,0% de CHSL.

O íon sulfato apresentou incorporação nas colunas de latossolo e argissolo, como também maiores liberações no lixiviado (Figura 21d) para colunas de areia, argissolo e latossolo. Dessa forma, segundo dados da literatura (ZHAO et al., 2011; CASAGRANDE et al., 2012; BRADY; WEIL, 2013; ERNANI, 2016;), o íon sulfato se liga eletrostaticamente aos componentes sólidos (óxidos de Fe e Al, e minerais de argila) do solo em baixos valores de pH.

Poucos trabalhos na literatura, são encontrados para avaliar os efeitos do uso de biochar no aumento de enxofre no solo. Uchimiya et al. (2010), avaliaram a aplicação de biochar derivado da casca de noz pecã (450 °C, 4 h) misturados com solo referência San Joaquin A (2609a) na proporção de 0, 5, 10 e 20% (m/m) por agitação em reator durante 24 h a 70 rpm. Os resultados mostraram que a aplicação de 20% de biochar apresentou um aumento de 7 vezes na concentração enxofre total em comparação com o solo sem aplicação de biochar, indicando que a maioria do enxofre no solo é insolúvel sob as condições experimentais realizadas.

Zhao et al. (2011), produziu biochar a partir de palha *Brassica campestris L.* (600 °C por 6 h) e investigou a partir de experimentos de sorção em batelada durante 16 h, o efeito de sorção de SO_4^{2-} nas amostras de biochar, solo e mistura de biochar mais solo, utilizando 0,1 g (1:9 m/m) com 20 mL de solução de SO_4^{2-} . Os resultados

mostraram que o mecanismo de sorção de SO_4^{2-} no biochar ocorreu por interação eletrostática, para solo e biochar mais solo, ocorreram tanto interações eletrostáticas como a formação de CaSO_4 pouco solúvel.

Incorporação de Ca: Como pode ser observado na Figura 22e, para as diferentes taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%), somente para as colunas de latossolo foram observadas incorporações de Ca. As concentrações foram crescentes com as taxas de aplicação de CHL e os valores máximos e mínimos foram de 55,85 a 35,43 mg Kg^{-1} . Entre a taxa de aplicação de 10% para CHSL a concentração foi menor (26,92 mg Kg^{-1}) em relação à mesma taxa com aplicação de CHL (55,85 mg Kg^{-1}). Para as colunas de areia e argissolo não apresentaram incorporação de Ca, mas apresentaram maiores liberações nas colunas de areia e menores para o latossolo, como discutidas no item 5.2.1.5.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Ca na TM foi de 6188 mg Kg^{-1} e para TPI foi de 283 mg Kg^{-1} , gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. As concentrações de Ca encontradas nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram menores quando comparadas às colunas de solos antropogênicos.

Incorporação de Mg: Na Figura 22f são apresentados os comportamentos de incorporação de Mg com as diferentes taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) nas colunas de areia, argissolo e latossolo. Observa-se que ocorreu incorporação de Mg para todos tratamentos, entretanto maiores incorporações foram observadas para o latossolo. Os valores máximos e mínimos para as colunas de areia, argissolo e latossolo foram de 31,19 e 1,73 mg Kg^{-1} ; 31,72 e 10,94 mg Kg^{-1} e 87,2 e 25,27 mg Kg^{-1} , respectivamente.

O Mg além de participar do complexo de troca no solo pode ser adsorvido eletrostaticamente como discutido no item 5.2.1.5. A solubilidade do Mg pode ser influenciada pelo pH, pois acima de 5,5 a solubilidade aumenta (BRADY.; WEIL, 2013; ERNANI, 2016).

Diante deste contexto, foi observado nas colunas de latossolo, que ocorreu maior incorporação de Mg em relação a coluna de argissolo, além disso, também foi observado uma redução de incorporação de Mg e diminuição do pH com o aumento das taxas de aplicação de CH nas colunas de latossolo. Este comportamento possivelmente foi influenciado pelas características do latossolo como maior teor de argila, óxidos de Fe e Al e matéria orgânica (MALAVOLTA, 1976; ERNANI, 2016) Estes resultados

corroboram com as concentrações de Mg no lixiviado (Figura 21f), onde maiores liberações ocorreram para colunas de argissolo, areia e menor liberação para às colunas de latossolo.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Mg na TM foi de 221 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 69,5 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. A concentração acumulada para TM foi semelhante à concentração encontrada na taxa de aplicação de 2,5 e 5,0% de CHL para coluna de latossolo.

Incorporação de K: A Figura 22g, mostra o comportamento do K nas colunas de areia, latossolo e argissolo para as diferentes taxas de aplicação de CHL (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%). Para as colunas de areia e latossolo a concentração de K foi de forma geral crescente com o aumento das taxas aplicadas. Os valores máximos e mínimos para as colunas de areia foram 103,84 e 5,02 mg Kg⁻¹ e para latossolo foi 29,22 e 13,67 mg Kg⁻¹. Entretanto comportamento oposto foi observado para as diferentes taxas aplicadas nas colunas de argissolo. O maior valor incorporado foi observado para a coluna de areia com aplicação de 10,0% de CHSL, sendo 2,7 vezes maior à coluna com a mesma taxa de aplicação de CHL. Colunas de argissolo apresentam concentração negativa, indicando que não houve incorporação de K.

Dentre os solos, maiores incorporações foram observadas para colunas de areia e latossolo. Estes resultados corroboram com as concentrações de K no lixiviado (Figura 21g), onde maiores liberações ocorreram para colunas de areia e argissolo e menor liberação para as colunas de latossolo.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para K na TM foi de 647 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 54 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2.

As concentrações de K encontradas nas colunas de areia e latossolo não apresentam semelhanças em relação às concentrações das colunas de solos antropogênicos.

Incorporação de Fe: Na Figura 22h pode ser observado o comportamento de Fe total nas colunas de areia, latossolo e argissolo para as diferentes taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%). Para as colunas de areia e latossolo ocorreu incorporação de Fe, onde os valores máximos e mínimos foram de 617 e 45,56 mg Kg⁻¹ e 2980 e 388 mg Kg⁻¹, respectivamente. O maior valor encontrado para as colunas de areia foi para a aplicação de 10,0% CHSL, onde o aumento foi de aproximadamente de 2,3 vezes em

relação à coluna contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. Para as colunas de latossolo, foi observado comportamento inverso, onde a concentração de Fe para a coluna contendo 10,0% de CHSL foi metade das colunas contendo a mesma quantidade de CHL. As colunas de argissolo apresentaram concentração negativa, indicando que não houve incorporação de Fe do solo, o que corrobora com os resultados obtidos de lixiviação para colunas de argissolo, (Figura 21h), sendo observada maior porcentagem de liberação em relação aos demais solos, indicando maior perda de Fe no lixiviado.

A solubilidade do Fe no solo é controlada por reações de adsorção específica, oxi-redução e hidrólise, como também é influenciado pelo pH, pois a solubilidade diminui a níveis próximos de pH 6,0 a 7,0 e aumenta em solos ácidos. (CAMARGO, 1991; ERNANI, 2016).

Dessa forma, nas colunas de argissolo, a não incorporação de Fe está relacionado ao baixo teor de argila e matéria orgânica, como também apresentar valor de pH acima de 6,0 com aplicação de CH.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para K na TM foi de 16756,8 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 10752,4 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2.

Incorporação de Cu: O comportamento de liberação Cu para as taxas de aplicação de CH de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% nas colunas de areia, latossolo e argissolo são apresentados na Figura 22i. Para as colunas de areia e latossolo ocorreu a incorporação de Cu e o comportamento foi crescente com o aumento das taxas adicionadas. Os valores máximos e mínimos foram de 1,61 e 0,13 mg Kg⁻¹ para as colunas de areia e 2,86 a 0,49 mg Kg⁻¹ para as colunas de latossolo.

Os maiores valores foram observados para a aplicação de 10,0% CHSL, onde o aumento foi de aproximadamente de 4 vezes para a areia e 3 vezes para latossolo comparado à coluna contendo a mesma taxa de aplicação de CHL. As colunas de argissolo apresentaram concentrações negativas, indicando que não houve incorporação de Cu.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Cu na TM foi de 21,06 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 7,87 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2. As concentrações de Cu encontradas nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram menores em relação às concentrações das colunas de solos antropogênicos.

A aplicação de CH nos solos apresentou maior incorporação de Cu para as colunas de latossolo. Pois, no solo, o Cu é adsorvido por meio do mecanismo adsorção específica e a sua disponibilidade nos diferentes constituintes do solo, pode ser influenciado pela matéria orgânica, óxidos de Mn, Fe e Al e pH (CAMARGO, 1991; BRADL, 2004;).

Incorporação de Mn: A incorporação de Mn nos diferentes solos pode ser observada na Figura 22j. A aplicação de CH nas colunas de areia, argissolo e latossolo não proporcionaram incorporação de tal elemento no solo. Maiores perdas de Mn por lixiviação foram observadas com o aumento das taxas de aplicação para as colunas de latossolo seguida de argissolo e areia.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Mn na TM foi de 813 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 169 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2.

Segundo Camargo (1991) e Bradl (2004) a solubilidade e a sorção de Mn no solo pode ser influenciada por vários fatores tais como: pH, pela precipitação com óxidos de Fe, reações de oxidação e redução por meio de processos químicos, físicos e biológicos.

Incorporação de Zn: A Figura 22k mostra que para as taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) nas colunas de areia e argissolo ocorreram a incorporação de Zn. Entretanto, comportamento contrário foi observado para o latossolo. Os valores máximos e mínimos foram de 4,67 e 2,03 mg Kg⁻¹ para as colunas de areia e 10,39 e 6,92 mg Kg⁻¹ para as colunas de argissolo. Para as colunas de areia e argissolo contendo 10% de CHL, foram observados comportamento inverso em relação a taxa de 10,0% de CHSL, apresentando aumento na concentração de Zn de 2,0 e 1,4 vezes, respectivamente. As colunas de latossolo apresentaram concentrações negativas, indicando que não houve incorporação de Zn.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Zn na TM foi de 10,91 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 33,52 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2A.

As concentrações de Zn encontradas nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram menores em relação às concentrações das colunas de TPI. Já as concentrações para as colunas de argissolo com aplicação das taxas de 2,5 e 5,0% apresentaram concentrações semelhantes à concentração acumulada para TM.

No solo, a adsorção do Zn é influenciada por diversos fatores como matéria orgânica, pH, CTC e do tipo de solo. (BRADL, 2004). Dentro deste contexto, o latossolo não apresentou incorporação de Zn, o que pode ter sido influenciado pelo alto teor de argila 51% em relação ao argissolo que apresentou 7,4% e seu pH no valor 4,3.

Incorporação de Al: As colunas de areia e latossolo apresentaram incorporação crescente de Al a partir das diferentes taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%). Entretanto, para o argissolo o comportamento contrário foi observado. Os valores máximos e mínimos das concentrações foram, respectivamente de 205 e 80,1 mg Kg⁻¹ para as colunas de areia e 3695 e 2605 mg Kg⁻¹ para as colunas de latossolo. As colunas de argissolo apresentaram concentrações negativas, indicando que não houve incorporação de Al.

O maior valor incorporado foi observado para a aplicação de 10,0% CHSL que apresentou aumento de aproximadamente de 1,7 vezes para latossolo em relação à coluna contendo a mesma taxa de aplicação de CHL.

Maiores incorporações de Al foram observadas para as colunas de latossolo, já no lixiviado não foi observado liberação de Al.

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Al foram de 60346,7 mg Kg⁻¹ para a TM e de 16362,2 mg Kg⁻¹ para TPI, gráficos podem ser consultados no apêndice 2A. As concentrações de Al encontradas nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram menores em relação às concentrações das colunas de solos antropogênicos.

Incorporação de Na: A partir da Figura 22m, observa-se que para todas as taxas de aplicação de CH (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0%) as colunas de areia, argissolo e latossolo, de forma geral, apresentaram tendência de aumento de incorporação de Na. Incorporações maiores foram observadas para as colunas de latossolo, onde os valores máximos e mínimos foram de 391,12 a 34,66, respectivamente. Para as colunas de areia, os maiores valores observados foram para a aplicação de 10,0% CHSL, onde o aumento foi de aproximadamente de 3,0 vezes, se comparado em relação a mesma aplicação de 10,0% de CHL e 1,0 vez para colunas de latossolo. No lixiviado, maiores liberações foram observadas para as colunas de argissolo, latossolo e areia (Figura 21j)

Para as colunas de solos antropogênicos, após experimento de liberação de 30 dias, a concentração acumulada das frações de solo (20cm) para Na na TM foi de 344 mg Kg⁻¹ e para TPI foi de 224 mg Kg⁻¹, gráficos podem ser consultados no apêndice 2.

As concentrações de Na encontradas nas colunas de areia, argissolo e latossolo foram menores em relação às concentrações das colunas de TPI. Já a concentração para coluna de latossolo com aplicação de 2,5% de CHL, o valor foi semelhante à concentração acumulada para TM.

Recentemente, muitos estudos (BIEDERMAN; HARPOLE, 2013; GLASER et al., 2002; LIBRA et al, 2011; MAIA; MADARI; NOVOTNY, 2011; LIANG et al., 2006; LEHMANN et al., 2006; SPOKAS; 2010; MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013; KAMBOO; DUTTA, 2015) têm sido conduzidos com aplicação de biochar em solos como um meio de sequestrar carbono e como uma alternativa para melhorar a fertilidade do solo. Porém, mecanismos de interação do biochar com o solo ainda não são bem compreendidos, em virtude das diferentes características do biochar produzidos proveniente de diferentes fontes de biomassa e das condições de processo utilizadas.

Dessa forma, na literatura Malavolta,(1976) e Ernani, (2016), foi verificado que algumas características dos solos como argilominerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn contribuem com as cargas elétricas positivas e negativas que podem influenciar na retenção de cátions como Ca, K, Mg, Fe, Cu Zn, Mn, Na e Al. Uma vez que, os cátions adsorvidos na fase sólida estão em equilíbrio dinâmico com os que estão na solução do solo (BRADY; WEIL, 2013; MARIA et al., 1993).

Neste contexto Brady; Weil (2013); Ernani (2016); mostram alguns mecanismos que explicam o retenção de cátions no solo:

1) No complexo de esfera externa ou adsorção eletrostática, as moléculas de água presentes na solução do solo hidratam os cátions e ânions presentes na solução. Dessa forma, as moléculas de água formam ligações entre o cátion adsorvido e a superfície coloidal negativamente carregada, dificultando a aproximação do íon na superfície coloidal. Além disso, o íon fica fracamente retido (adsorção eletrostática), sendo facilmente substituído por cátions de cargas semelhantes. Dentre os cátions se destaca: Ca, Mg, K e Al, Na.

2) No complexo de esfera interna, ocorrem ligações diretas entre o íon adsorvido e os átomos de superfície coloidal. Neste tipo de adsorção as ligações são fortes e dificulta a substituição por outros íons. Dentre os cátions se destaca: Fe, Cu, Zn, Mn.

Neste trabalho, foram encontradas maiores incorporações de cátions no latossolo e argissolo, apresentando variação com o aumento das taxas de CH aplicada. Dessa forma, foi possível verificar que as características dos solos influenciam tanto na

incorporação como na liberação de nutrientes no solo. Inferindo que o latossolo possui as características descritas acima, que contribuem para a maior retenção.

6 CONCLUSÃO

Os experimentos de liberação em colunas de solo durante período de 30 dias, mostraram que a aplicação de carvão hidrotérmico sem lavar (CHSL) em solo aumentou as concentrações de COT, SO_4^{2-} , NO_3^- Ca, Mg, K e Mn nos lixiviados das colunas de areia, latossolo e argissolo, bem como proporcionou maior retenção de P, Cu, Fe, Zn, Al e Na nas colunas latossolo, argissolo e areia. Para o carvão hidrotérmico lavado (CHL), a aplicação de taxas de 2,5; 5,0 e 10,0% proporcionou o aumento das concentrações de COT e SO_4^{2-} e para as taxas de 1,0 e 2,5 % o aumento das concentrações para Ca, Mg, K, Fe, Mn e Na, nos lixiviados das colunas de areia, latossolo e argissolo. Além disso, foi observado que os solos contribuíram com o aumento das concentrações de SO_4^{2-} , Mg, K, Fe, Mn e Na nos lixiviados. Com a crescente taxa de aplicação de CHL nas colunas de latossolo, areia e argissolo, maior retenção de P, Fe e Cu foi observado, já para os demais nutrientes, Na e Al ocorreu menor retenção, na qual apresentaram variações nas concentrações durante o período.

O efeito da aplicação de diferentes taxas de CHL em solos de baixa fertilidade como argissolo e latossolo proporcionou aumento nas concentrações de nutrientes, indicando que o CH apresenta um potencial para melhoria nas propriedades desses solos, mas não por um período tão longo quanto ao observado para os solos antropogênicos.

Solos antropogênicos amazônicos apresentaram baixas concentrações de nutrientes no lixiviado, sendo que estas concentrações apresentaram valores constantes ou o sistema atingiu o equilíbrio ao final de 30 dias de experimento. A Terra Mulata apresentou maiores concentrações de nutrientes em relação a Terra Preta de Índio, a depender do local de coleta, como também das características químicas do solo.

O carvão hidrotérmico (CH) ao ser comparado com o uso do biochar no solo, apresenta elevado teor de carbono com estruturas em diferentes formas orgânicas de carbono, incorporação de P e nutrientes. Dessa forma, o CH poderá proporcionar a melhoria da qualidade do solo, aumentando a probabilidade de adsorção de nutrientes pelas raízes das plantas e diminuindo a necessidade da aplicação de fertilizante no solo.

Da mesma forma, ao comparar o carvão hidrotérmico produzido neste trabalho, com os dados na literatura, ficou evidenciado algumas características em comum, como baixo valor de pH, alto teor de cinzas e C e baixo teor de O e H. Além disso, a aplicação de CHL pode ser uma estratégia para contribuir com o sequestro de C no solo e reduzir problemas de lixiviação de nutrientes como NO_3^- e K^+ , desta forma mitigando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

O CH pode ser aplicado em solos com baixa fertilidade (argissolo e latossolo), sendo que é possível ajustar a dose aplicada em função do tipo de solo e da cultura a ser plantada, entretanto a liberação e a incorporação dos nutrientes podem ocorrer por diferentes mecanismos que ainda não são bem compreendidos. Portanto, estudos mais aprofundados relacionados aos mecanismos de interação entre o CH e o solo é de grande importância, além disso, como as propriedades do CH podem mudar com o envelhecimento após ser adicionado ao solo, sugere-se a realização de estudos mais prolongados.

REFERÊNCIAS

- ABEL, S.; PETERS, A.; TRINKS, S.; SCHONSKY, H.; FACKLAM, M.; WESSOLEK, G. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, v. 202/203, p. 183–191, 2013.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Adsorção de nitrato em solos com cargas variáveis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 4, p. 369-376, 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC, 2005.
- ANGERS, D. A. et al. Estimating and mapping the carbon saturation deficit of French agricultural topsoils. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 4, p. 448–452, 2011.
- ASTM International (ASTM). **Method D2974-14**: standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils. West Conshohocken, 2014.
- ASTM International (ASTM). **Method D1762-84**: standard test method for chemical analysis of wood. West Conshohocken, 2007.
- ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 337, p. 1–18, 2010.
- BARGMANN, I.; RILLING, M. C.; KRUSE, A.; GREEF, J.; KÜCKE, M. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, n. 177, p. 48–58, 2014a.
- BARGMANN, I.; MARTENS, R.; RILLING, M. C.; KRUSE, A.; KÜCKE, M. Hydrochar amendment promotes microbial immobilization of mineral nitrogen. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 177, n. 1, p. 59–67, 2014b.
- BASSO, D.; CASTELLO, D.; BARATIERI, M.; FIORI, L. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Progress report and prospects. *In*: 21 EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION, June, 2013, Copenhagen **Conference proceedings**, p. 1478–1487.
- BENTO, L. R. CASTRO, A. J. R.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C.; MELO, C. A. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, v. 334, p. 24–32, 2019.
- BIANCHI, S. R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa**. Dissertação Mestrado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BIEDERMAN, L. A.; HARPOLE, W. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. **Global Change Biology: bioenergy**, v. 5, p. 202–214, 2013.

BITTENCOURT, A. J. Avaliação de surtos e medidas de controle ambiental de *Stomoxys calcitrans*: (Diptera: Muscidae) na Região Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Medicina Veterinária = Brazilian Journal of Veterinary Medicine**, Rio de Janeiro, v. 34, p. 73-82, 2012.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1–18, 2004.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed. Porto Alegre. Bookman, 2013.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Concentração de cátions presentes no lixiviado de solos tratados com vinhaça. **Engenharia Agrícola Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 773–781, 2007.

BUSH, D.; GLASER, B. Stability of co-composted hydrochar and biochar under field conditions in a temperate soil. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 31, p. 251-258, 2015.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; & VALADARES, J. A. S. **Métodos de análise química mineralógica e física do solo do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986. (Boletim Técnico, 106, ed. rev. atual.)

CAMARGO, O. A. Reações e interações de micronutrientes no solo. *In*: **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos, 1991. p. 242–272.

CANÇADO, P. H. D. FERREIRA, T.; PIRANDA, E. M.; SOARES, C. O. Sugarcane stems as larval habitat for the stable fly (*Stomoxys calcitrans*) in sugarcane plantations. **Pesquisa Veterinária Brasileira Brazilian Journal of Veterinary Research**, Rio de Janeiro, v. 33, n. 6, p. 741–744, 2013.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, New York, v. 2012, p 1-15, 2012.

CAO, T.; MENG, J.; LIANG, H.; YANG, X.; CHEN, W. Can biochar provide ammonium and nitrate to poor soils: soil column incubation. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Valdivia, v. 17, n. 2, p. 253-265, 2017.

CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; BORGES, M. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 51-59, 2003.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEOROLÓGICAS (CIIAGRO). **CIIAGRO Online**, [S. l],[s. d.]. Disponível em: <http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/MenuBH.htm>. Acesso em: 10 ago. 2016.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. **Waste Management**, Elmsford, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola: P4.231**. São Paulo, 2015. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/P4.231_Vinha%C3%A7a_-Crit%C3%A9rios-e-procedimentos-para-aplica%C3%A7%C3%A3o-no-solo-agr%C3%ADcola-3%C2%AA-Ed-2%C2%AA-VERS%C3%83O.pdf. Acesso em: 08 mar. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: safra 2017/2018: - quarto levantamento**. Brasília, [s. d.]. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 1 ago. 2018a.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Série histórica de produção de etanol total**. Brasília, [s. d.]. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=20>. Acesso em: 1 ago. 2018b.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (terra preta). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 37, p. 91-98, 2007.

DEENIK, J. L.; COONEY, M. J. The potential benefits and limitations of corn cob and sewage sludge biochars in an infertile oxisol. **Sustainability**, New Rochelle, v. 8, p. 131, 2016.

DENEVAN, W. As origens agrícolas da terra mulata na Amazônia. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2010. p. 83–87.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKNOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: **Química e mineralogia do solo: -parte II: aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v. 2, p. 685.

DING, L.; ZOU, B.; YANNAN, L.; LIU, H.; WANG, Z.; ZHAO, C.; SU, Y.; GUO, Y. The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 423, p. 104–111, 2013.

DYNIA, J.F.; CAMARGO, O. A. . Retenção De Nitrato Num Solo De Carga. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v. 34, n. 1, p. 141–144, 1999.

DOELSCH, E.; MASON, A.; CAZEVIEILLE, P.; CONDOM, N. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic ou anaerobic incubation. **Waste Management**, Elmsford, v. 29, p. 1929-1935, 2009.

DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; ALVAREZ, V. H.; KER, J. C.; FONTES, M. P. F. Fósforo Remanescente em argila e silte retirados de latossolos após pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira. Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1785-1791, 2008.

EBC,2015 European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar’ Eur. Biochar Found. (EBC), Arbaz, Switzerland (2015), pp. 1-22.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. (Documento, 1).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas**. Documento 2. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro e classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006.

EMBRAPA. Embrapa Gado de Corte. **Surtos da mosca-dos-estábulos, *Stomoxys calcitrans*, em Mato Grosso do Sul**: novo problema para as cadeias produtivas da carne e sucroalcooleira. Campo Grande, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro,-2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(USEPA). **Method 9045D**: - 1 soil and waste pH: revision 4. Washington, 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(USEPA). **Method 3010A**: acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy: revision 1. Washington, 1992.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(USEPA). **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges and soils: revision 2. Washington, 1996.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. 2. ed. Lages, 2016.

FALCÃO, N. P. S.; MOREIRA, A.; COMERFORD, N. B. A fertilidade dos solos de terra preta de índio da Amazônia central. *In*: TEIXEIRA, W. G.; KERN. D. C.;

- MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: - sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2010. p. 190–201.
- FANG, J., CHEN, J.; ZIMMERMAN, A. R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 267, p. 253–259, 2015.
- FANG, J.; ZHAN, L.; SIK OK, Y.; GAO, B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 57, p. 15–21, 2018.
- FERRARESE, R. F. M. S. **Caracterização do aporte de poluentes oriundos da atividade sucroalcooleira para a atmosfera, água, solo e sedimento**. 2011. Dissertação Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2011.
- FREGOLENTE, L. G.; MIGUEL, T. B. A. R.; MIGUEL, E. C.; MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C. Toxicity evaluation of process water from hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products. **Environmental Science and Pollution Research**. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1771-2> Heidelberg, v. 25, p. 1-11, 2018.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION(FAO). **Food outlook biannual report on global food markets**. Rome, July 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/3/ca0239en/CA0239EN.pdf>. Acesso em: 5 set. 2018.
- FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. **Journal of Environmental Science and Health: part A: environmental science and engineering**, New York, v. 52, n. 11, p. 1063-1072, 2017.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Chichester, v. 4, p. 160–177, 2010.
- GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: – a review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 35, p. 219–230, 2002.
- GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Royal Society of London. Philosophical Transactions B: biological sciences**, London, v. 362, n. 1478, p. 187–196, 2007.
- GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of anthropogenic dark earths in central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 82, n. 1, p. 39-51, 2012.

GRONWALD, M.; DON, A.; TIEMEYER, B.; HELFRICH, M. Effects of fresh and aged chars from pyrolysis and hydrothermal carbonization on nutrient sorption in agricultural soils. **Soil**, Goettingen, v. 1, p. 475–489, 2015.

HANKE, D.; MELO, V. F.; DIECKOW, J.; DICK, D. P.; BOGNOLA, I. A. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1611–1622, 2015.

HASSINK, J.; WHITMORE, A.; KUBÁT, J. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. **European Journal of Agronomy**, v. 7, p. 189–199, 1997.

IBI, 2015. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, v. 1.1. Int. Biochar Initiat. 1–47. doi:<http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>. 22.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE, Canandaigua, NY. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar/>. Acesso em 19 de abr. 2019.

INTERNATIONAL BIOCHAR INICIATIVE – IBI. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar/>. Acesso em 13 de abr. 2019.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 283, p. 789–805, 2016.

JASSAL, R. S.; JOHNSON, M. S.; MOLODVSKAYA, M.; ANDREW BLACK, T.; JOLLYMORE, A.; SVEISON, K. Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality. **Journal of Environmental Management**, London, v. 152, p. 140–144, 2015.

JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C.H.; HOOK, J.; VANZWIETEN, L.; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B.P.; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; SMERNIK, R. J.; AMONETTE, J. E.; An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Austrália, v. 48, p. 501-515, 2010.

KAMBOO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 45, p. 359–378, 2015.

KAMEYAMA, K.; MIYAMOTO, T.; SHIONO, T.; SHINOGLI, Y.; **Journal. Environment. Quality**, Madison, v.41, p. 1131-1137, 2012.

KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; SOMBROEK, W.; KERN, D. C.; CUNHA, T. J. F. Classification of amazonian dark earths and ancient anthropic soils. *In*: LEHMANN, J. et al. (Ed.). **Amazonian dark earth**: origin, properties, management. Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, p. 77-104, 2003.

KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; KERN, D.C.; CUNHA, T. J. Classificação da Terras Pretas de índio e outros solos antrópicos antigos. In: AMAZONAS., E. DA U. F. DO (Ed.). **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e uso deste conhecimento na Criação de Novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2010. p. 87–103.

KANTHLE, A. K.; LENKA, N. K.; LENKA, S.; TEDIA, K. Biochar impact on nitrate leaching as influenced by native soil organic carbon in an Inceptisol of central India **Soil Tillage Research**, v.157, p. 65-72, 2016.

KERN, D. C. **Caracterização pedológica de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná, Pará**. Dissertação Mestrado- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

KERN, D. C.; KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; DENEVAN, W. M.; COSTA, M. L.; FRAZÃO, F. J. L.; SOMBROEK, W. As terras pretas de índio na Amazônia: evolução: o conhecimento em terra preta de índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: — sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Editora da Universidade Federal do Amazonas, 2010. p. 73–82.

KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Chapter three: - biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances Agronomy**, Madison, v. 112, p. 103-143, 2011.

KUMAR, M.; OYEDUN, A. O.; KUMAR, A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 81, p. 1742–1770, 2018.

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica**: - ciências agrárias e biológicas, Chapadinha, v. 5, n. 3, p. 16–29, 2011.

LAIRD, D.; FLEMING, P.; WANG, B.; HORTON, R.; KARLEN, D. Biochar impact on nutrient leaching from a midwestern agricultural soil. **Geoderma**: an international journal of soil science, Amsterdam, v. 158, n. 3/4, p. 436–442, 2010.

LARANJA, M. J. **Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis nos produtos obtidos do processo de carbonização hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça**. 2018. Dissertação Mestrado, Instituto de Biociências e Letras, Departamento de Química e Ciências Ambientais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.

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

LEHMANN, J. et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, The Hague, v. 249, p. 343–357, 2003.

LEHMANN, J. A handful of Carbon. **Nature**, London, v. 447, n. 7141, p. 143–144, 2007.

LENKA, N. K.; DASS, A.; SUDHISHRI, S.; PATNAIL, U.S. Soil carbon sequestration and erosion control potential of hedgerows and grass filter strips in sloping agricultural lands of eastern India. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 158, p. 31–40, 2012.

LIANG, B.; J. LEHMANN, D.; SOLOMON, J.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, B.; O'NEILL, J. O.; SKJEMSTAD, J.; THIES, F. J.; LUIZÃO, J.; PETERSEN, and E. G. NEVES. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 5, p. 1719-1730, 2006.

LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M. M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals : a comparative review of the chemistry-, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, Abingdon, v. 2, n. 1, p. 89-124, 2011.

LIBUTTI, A. et al. Effect of biochar amendment on nitrate retention in a silty clay loam soil. **Italian Journal of Agronomy**, v. 11, n. 4, p. 273–276, 2016.

LOPES, A. S. **Manual internacional de fertilidade do solo**. 2. ed. Piracicaba: Potafos, 1998.

LORA, E. S. **Controle da poluição do ar na indústria açucareira**. Itajubá: Escola Federal de Engenharia, 2000. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/STAB_1_Electo_000fizwkyra02wyiv802hvm3jk6whttps.pdf. Acesso em: 12 fev. 2016.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental = Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering**, Campina Grande, v. 7, n. 3, p. 525–532, 2003.

MADARI, B. E.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; BENITES, V. M.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (terra preta de índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. *In*: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: — sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Editora da Universidade Federal do Amazonas, 2010. p. 173–189.

MADARI, B. E.; COSTA, A.R.; CASTRO, L.M.; SANTOS, J.L.S.; BENITES, V.M.; ROCHA, A.O.; MACHADO, P. L. O. DE A. **Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terra altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo**. Santo Antônio de Goiás, 2006. Disponível em: http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAF/25441/1/comt_125.pdf. Acesso em 08 Dez. 2018.

MAIA, C. M. B. D. F. Finos de carvão: fonte de carbono estável e condicionador de solos. **Embrapa Florestas**, 2010.

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

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**. São Paulo: 1976.

MALGHANI, S.; JÜSCHKE, E.; BAUMERT, J.; THUILLE, A.; ANTONIETTI, M.; TRUMBORE, S.; GLEIXNER, G. Carbon sequestration potential of hydrothermal carbonization char (hydrochar) in two contrasting soils; resulting of a 1-year field study. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 51, p. 123–134, 2015.

MARIA, I. C.; ROSSERTO, R.; AMBROSANO, E.J.; CASTRO, O. M. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio no movimetno de cátions em colunas de solo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, p. 87–98, 1993.

MELO, Camila de Almeida; BISINOTI, Márcia. Cristina; FERREIRA, Odair Pastor; MOREIRA, Altair Benedito; SANTANA, Rosana Lisboa; SOARES JUNIOR, Francisco Holanda. **Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar e produto obtido**. Depositante: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (São José do Rio Preto, SP). BR 1020160022215. Depósito: **1 de fevereiro de 2016**. Disponível em: <https://bv.fapesp.br/pt/papinuplítec/1091/processo-para-producao-de-fertilizante-organo-mineral-a-partir-da-carbonizacao-hidrotermica-da-vinha>. Acesso em: 12 fev. 2019.

MELO, C. A.; SOARES JUNIOR, F. H.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: an evaluation of nutrient contents and structural properties. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.

MOREIRA, S.G.; PROCHNOW, L.I.; KIEHL, J.C.; MATIN NETO, L.; PAULETTI, V. Formas Químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. *Revista Brasileira Ciência do Solo*. Viçosa, v. 30, p. 121-136, 2006.

MOTTA, P. E. F., CURI, N., SIQUEIRA, J. O., VAN RAIJ, B., FURTINI NETO, A. E., LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 349–359. 2002.

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

MUMME, J.; ECKERVOGT, L.; PIELERT, J.; DIAKITÉ, M.; RUPP, F.; KERN, J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 9255–9260, 2011.

NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, H. A.; GRIFFIN, G. J.; MUBARAK, N. M.; BHUTTO, A. W.; ABRO, R.; MAZARI, S. A.; SI ALI, B. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 73, p. 1289–1299, 2017.

NOVACANA.COM. **A produção de cana-de-açúcar no Brasil (e no mundo)**. Curitiba, [s. d.]. Disponível em: <https://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo/>. Acesso em: 6 mar. 2018.

NOVAK, J. M. et al. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. **Soil Science**, Madison, v. 174, n. 2, p. 105–112, 2009.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.

OLIVEIRA, J. R. C.; CORREA, J. R. V.; RODRIGUES, T. E. **Caracterização dos solos da Folha Itapacurá-Mirim, município de Trairão, Estado do Pará**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2002.

OLIVEIRA, N. C.; PASCHOAL, A. R.; PAULA, R. J.; CONSTANTINO, I. C.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FREGOLENTE, L. G.; SANTANA, A. M.; SOUSA, F. A.; FERREIRA, O. P.; PAULA, A. J.; Morphological analysis of soil particles at multiple length-scale reveals nutrient stocks of Amazonian Anthrosols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 311, n. 1, p. 58–66, 2018.

ORAM, N. L.; VAN DE VOORDE, T. F. J.; OUWEHAND, G. J.; BEZEMER, M.; MOMMER, L.; JEFFERY, S.; VAN GROENIGEN, J. W. Soil amendment with biochar increases the competitive ability of legumes via increased potassium availability. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 92–98, 2014.

PARAKNOWITSCH, J. P.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Carbon colloids prepared by HTC as efficient fuel for indirect carbon fuel cells. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 21, p. 1170–1172, 2009.

PARSONS, D. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, 2002.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 911–920, 2008.

PRATIWI, E. P. A.; HILLARY, A. K.; FUKUDA, T.; SHINOBI, Y. The effects of rice husk char on ammonium, nitrate and phosphate retention and leaching in loamy soil. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, v. 277, p. 61–68, 2016.

PRIBYL, D. W. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. **Geoderma**, Amsterdam, v. 156, n. 3–4, p. 75–83, 2010.

- RAIJ, B. VAN.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico, 1997. (Boletim técnico, 100).
- RHEINHEIMER, D. S.; ALVAREZ, J. W. R.; FILHO, B. D. O.; SILVA, L. S.; BORTOLUZZI, E. Resposta de culturas á aplicação de enxofre e a teores de sulfato num solo de textura arenosa sob plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, p. 562–569, 2005.
- RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 7887-7895, 2011.
- RILLIG, M. C.; WAGNER, M.; SALEM, M.; ANTUNES, P. M.; GEORGE, C.; RAMKE, H. G.; TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 45, p. 238–242, 2010.
- ROCHA, G. J. M.; MARTÍN, C.; SILVA, V. F. N.; GÓMEZ, E. O.; GONÇALVES, A. R. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, p. 447–452, 2012.
- RONQUIM, C. C. **Conceito de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, (Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 8)2010.
- RUMP, H. H.; KRIST, H. **Laboratory manual of the examination of water: wastewater and soil**. 2. ed. Ed. VCH, 1992.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry: - a european journal**, Weinheim, v. 15, p. 4195–4203, 2009.
- SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, = Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering**, Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.
- SILVA, C. C.; MELO, C. A.; SOARES JUNIOR, F. H.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 237, p. 213–221, 2017.
- SILVA, F. C. da. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

- SILVA, R.C.J. **Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da indústria sucroenergética.** Dissertação Mestrado, Instituto de Biociências e Letras, Departamento de Química e Ciências Ambientais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.
- SOMBROEK, W.; KERN, D.; RODRIGUES, T.; CRAVO, M. S.; CUNHA, T. J. F.; WOODS, W.; GLASER, B. Terra preta e terra mulata: suas potencialidades agrícolas, suas sustentabilidades e suas reproduções. *In*: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas.** Editora da ed. Manaus: 2010, p. 420.
- SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, Abingdon, v.1, p. 289–303, 2010.
- STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 41, p. 1301-1310, 2009.
- SUN, F.; LU, S. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 177, n. 1, p. 26–33, 2014.
- TEJADA, M.; GONGALEZ, J. L. Application of different organic wastes on soil properties and wheat yield. **Agronomy Journal**, Abingdon, v. 99, p. 1597 – 1606, 2007.
- TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas.** Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.
- TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, p. 103–116, 2010.
- TITIRICI, M. M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, London, v. 5, p. 6796–6822, 2012.
- TUSI, M. M.; BRANDALISE, M.; VERJÚLIO-SILVA, R. W. R.; CORREA, O. V.; VILALBA, J. C.; ANAISSI, F.J.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization using different carbon sources. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Colorado Springs, v. 175, p. 551-554, 2010.
- UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; KLASSON, T.; WARTELLE, L. H. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford v. 80, n. 8, p. 935–940, 2010.

UNICA- União da Indústria de Cana-de-açúcar. São Paulo, Brasil. Disponível em: <http://www.unica.com.br/mapa-da-producao/>. Acesso em 07 de maio. 2019.

EIA - U.S. Energy Information Administration. **Petroleum & others liquids: fuel ethanol plant production capacity**. Washington, 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/petroleum/ethanolcapacity/>. Acesso em: 25 jul. 2018.

VAN BEMMELEN, J. M. Über die bestimmung des wassers, des humus, des schwefels, der in den colloidalen silikaten gebundenen kieselsäure, des mangans u.s.w. im ackerboden. **Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen**, Berlin, v.37, p. 279-290, 1890. Disponível em: <http://edepot.wur.nl/211282>. Acesso em: 4 de Jun. 2016

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001.

VENDRAME, P. R. S. et al. Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na região do cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 6, p. 859–864, 2007.

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, A. C. M.; VAN DER VELDE M.; DIAFAS, I. **Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**: EUR 24099 EM OPOCE LB-NA-24099-EN-C. [S. l.]: European Communities, p. 149, 2009. Disponível em: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC55799>. Acesso em: 19 fev. 2019.

VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre a qualidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 2009, 33:743-755.

VITTI, G. C.; QUEIROZ, F. E. C.; OTTO, R.; QUINTINO, T. A. **Nutrição e adubação da cana-de-açúcar**. [S. l.], [s. n.], [s. d.]. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Nutricao+cana+GVitti_000fh3r3vz+p02wyiv80rn0etnmc6zamd.pdf. Acesso em: 25 ag. 2015

WANG, Y.; YIN, R.; LIU, R. Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Gangtok, v. 110, n. 1, p. 375–381, 2014.

WENDLING, B. et al. Carbono orgânico e estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho sob diferentes manejos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v. 40, n. 5, p. 487–494, 2005.

WENDLING, Grazieli Fentrin Dias. **Formas de alumínio em solo submetido a diferentes manejos e rotações de culturas**. Orientador: Danilo Rheinheimer dos Santos. 2012. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS. 2012.

WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZORECK, P.; GLASER, B. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization: what makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 54, p. 91–100, 2013.

WOICIECHOWSKI, THIAGO; LOMBARDI, KÁTIA CYLENE; GARCIA, FLÁVIO AUGUSTO DE OIVEIRA; GOMES, G. S. Eucalyptus benthamii. **Ciência Florestal**, Santa Maria- RS, v. 28, n. 4, p. 1455–1464, 2018.

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: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford, v. 89, n. 11, p. 1467–1471, 2012.

ZANUZO, L.; SAMPAIO, S. C. . Comportamento de cátions em solo cultivado com milho irrigado com água residuária de suinocultura. **Brazilian Journal of irrigation and drainage**, Botucatu, v. 17, n. 1, p. 56–70, 2012.

ZAPAROLLI, D. INDÚSTRIA PAPELEIRA Papel de bagaço e palha. **Revista Pesquisa FAPESP**, ed. 263, p. 68–71, 2018.

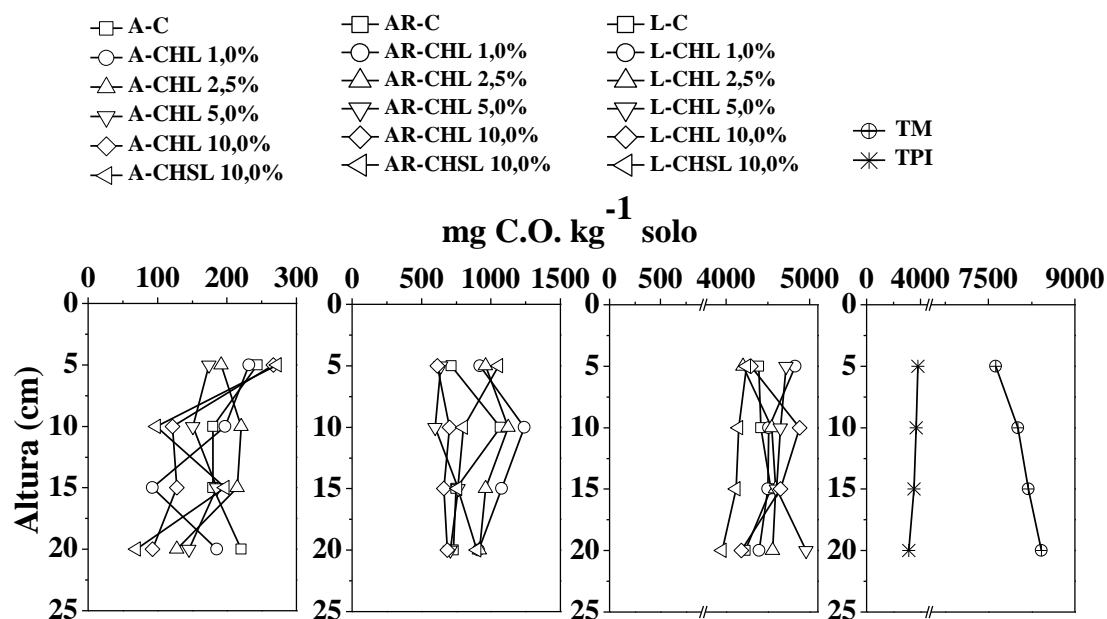
ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, 2019.

ZHAO, B. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Journal of Environmental Management**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 2011.

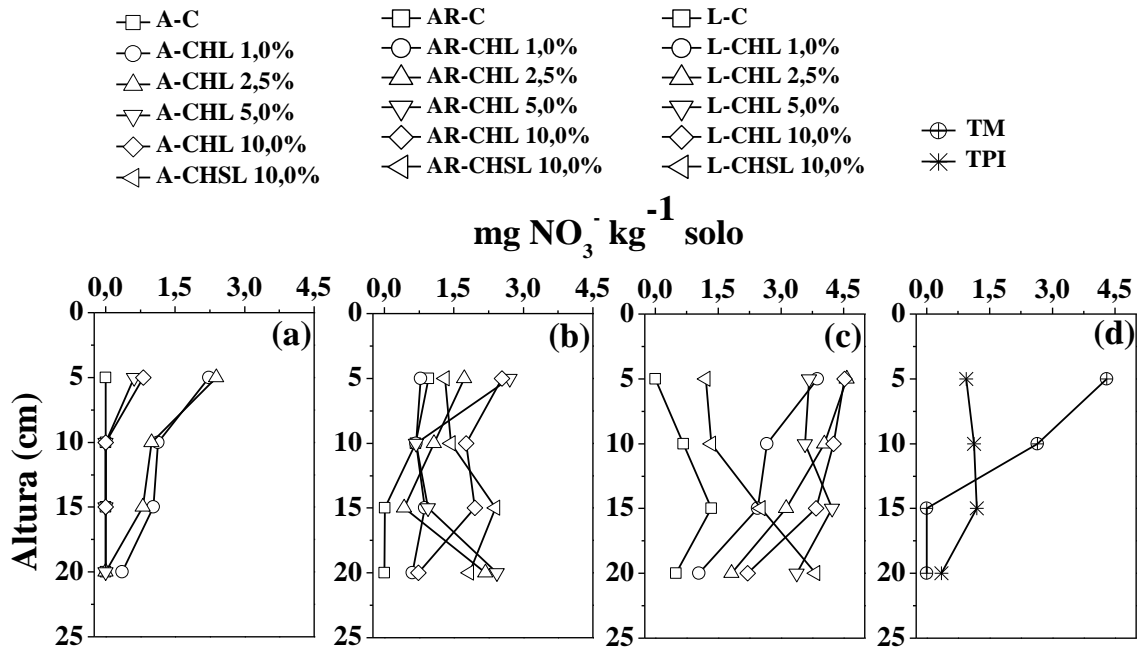
APÊNDICES

APÊNDICE A. APRESENTA CONCENTRAÇÃO (Mg Kg^{-1}) DE CO, (NO_3^-) , FÓSFORO ASSIMILÁVEL (P), (SO_4^{2-}) , MACRONUTRIENTES(Ca, Mg, K), MICRONUTRIENTES(Fe, Cu, Mn, Zn) E Al E Na PARA FRAÇÕES DE SOLOS (0-5 cm), (5-10 cm), (10-15 cm), (15 A 20 cm), EM 20 cm DE ALTURA NAS COLUNAS DE AREIA, ARGISSOLO E LATOSSOLO COM E SEM APLICAÇÃO DE CHL NAS TAXAS DE 1,0; 2,5; 5,0; 10% E 10,0% DE CHSL, PARA COLUNAS TM E TPI SEM APLICAÇÃO DE CH, APÓS EXPERIMENTO DE LIBERAÇÃO.

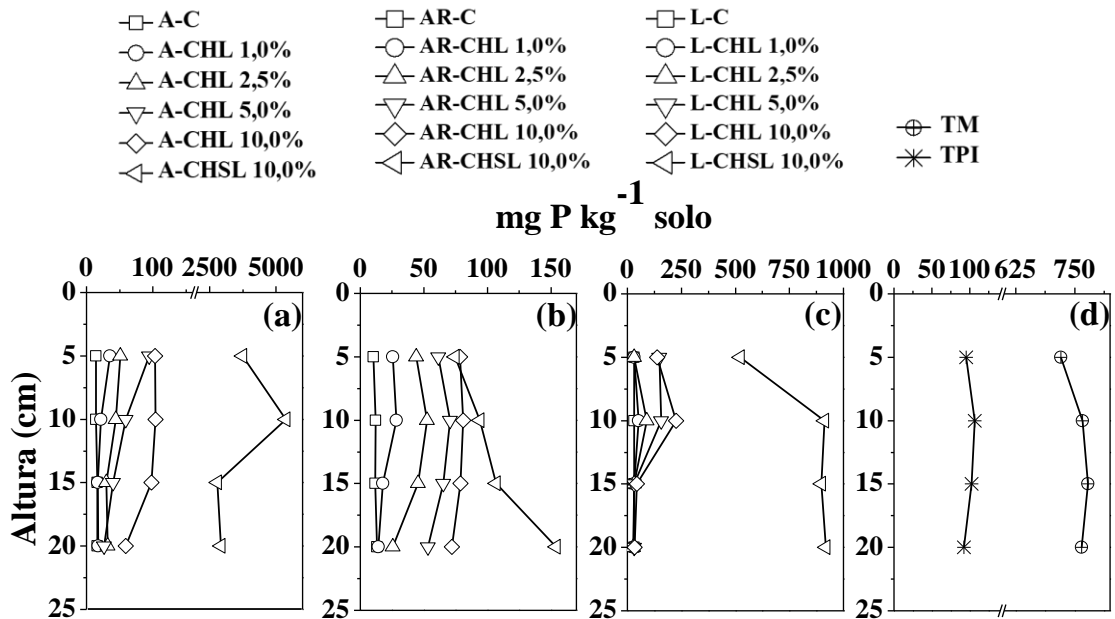
Apêndice A1. Concentração de Carbono orgânico (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



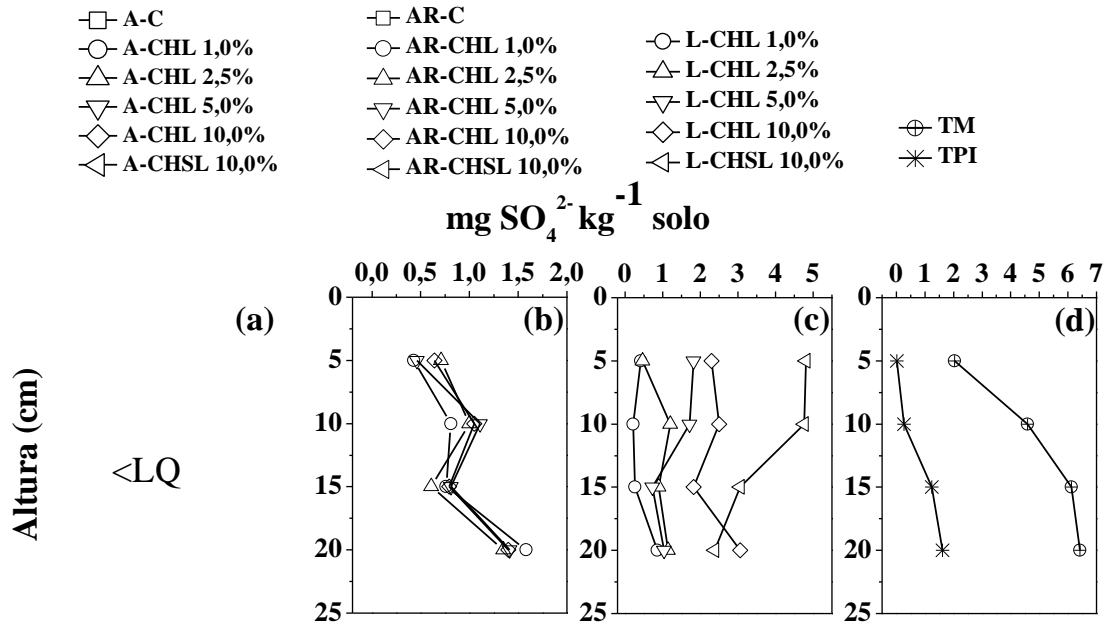
Apêndice A2. Concentração de nitrato (NO_3^-) (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



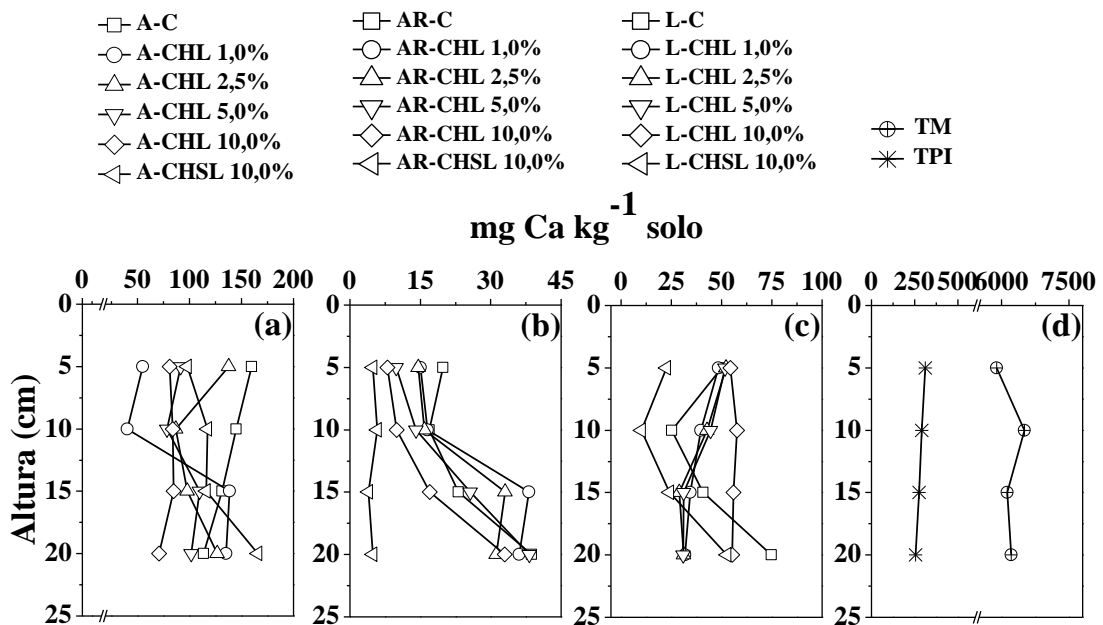
Apêndice A3. Concentração de fósforo assimilável (P) (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



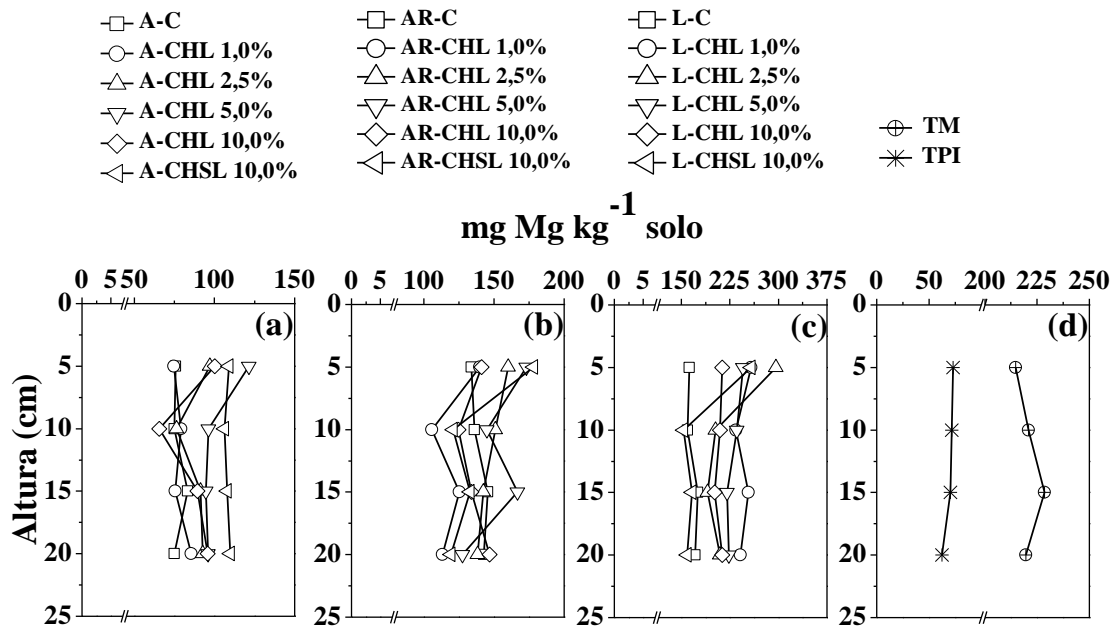
Apêndice A4. Concentração de sulfato (SO_4^{2-}) (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



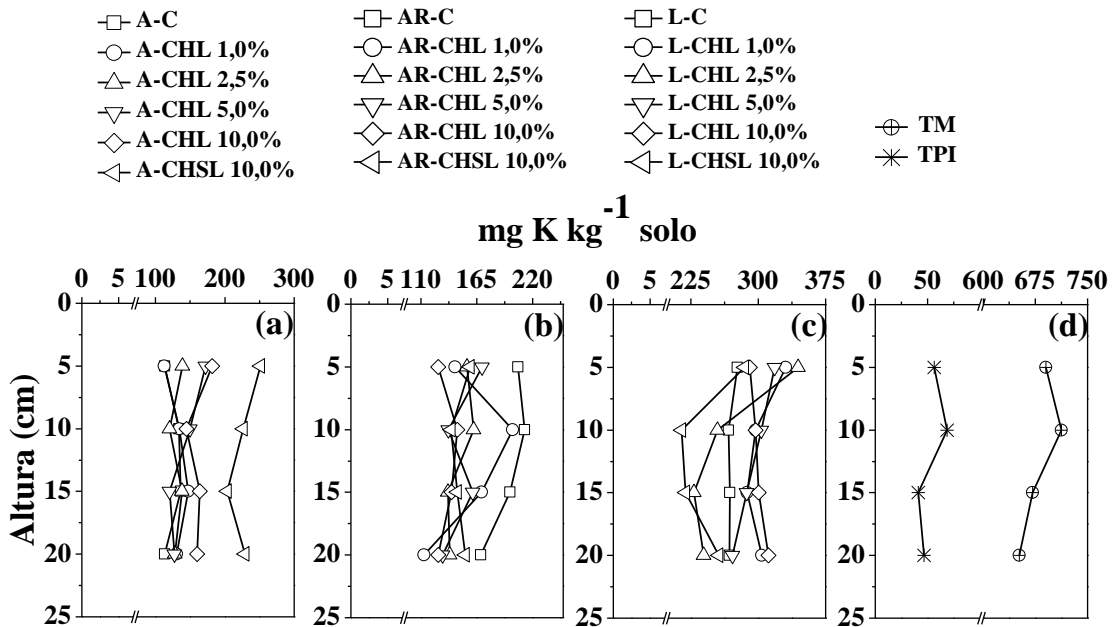
Apêndice A5. Concentração de Ca (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



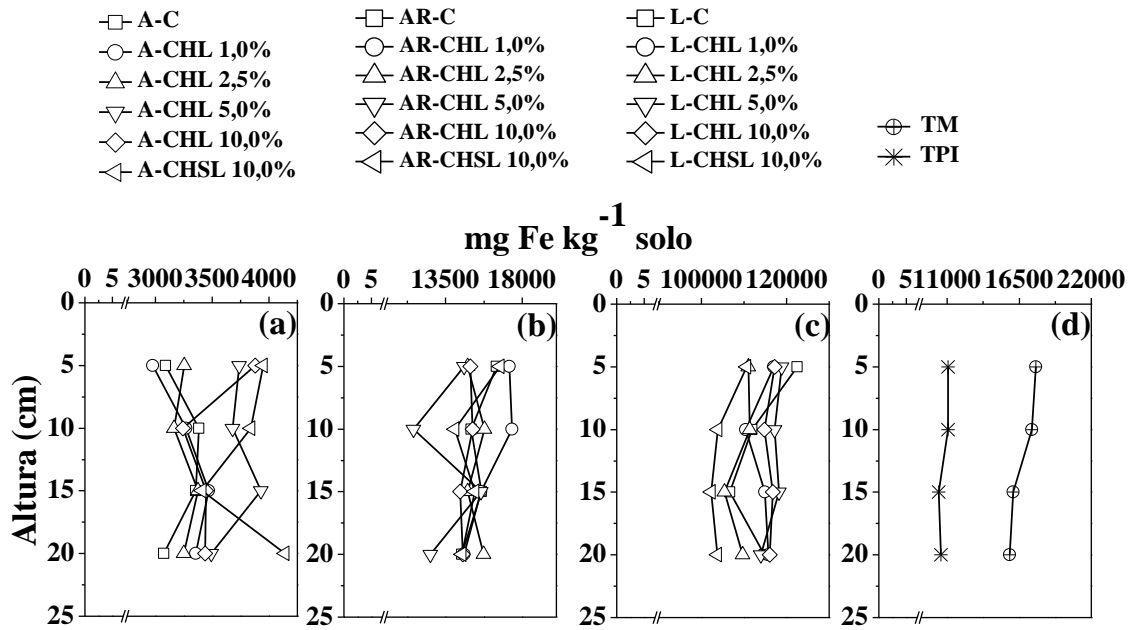
Apêndice A6. Concentração de Mg (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



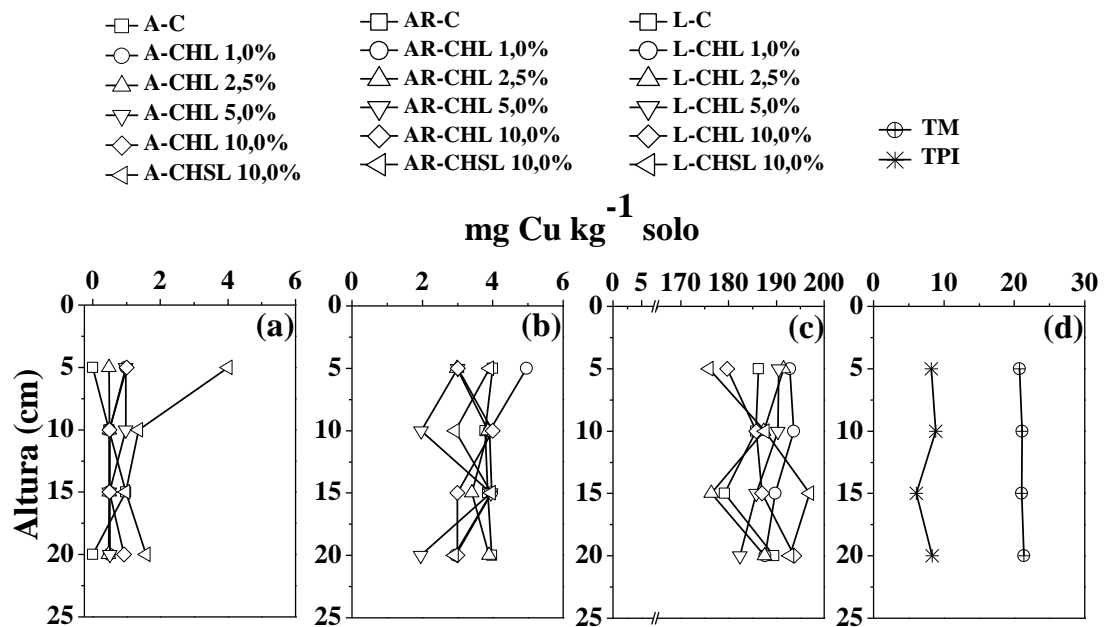
Apêndice A7. Concentração de K (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



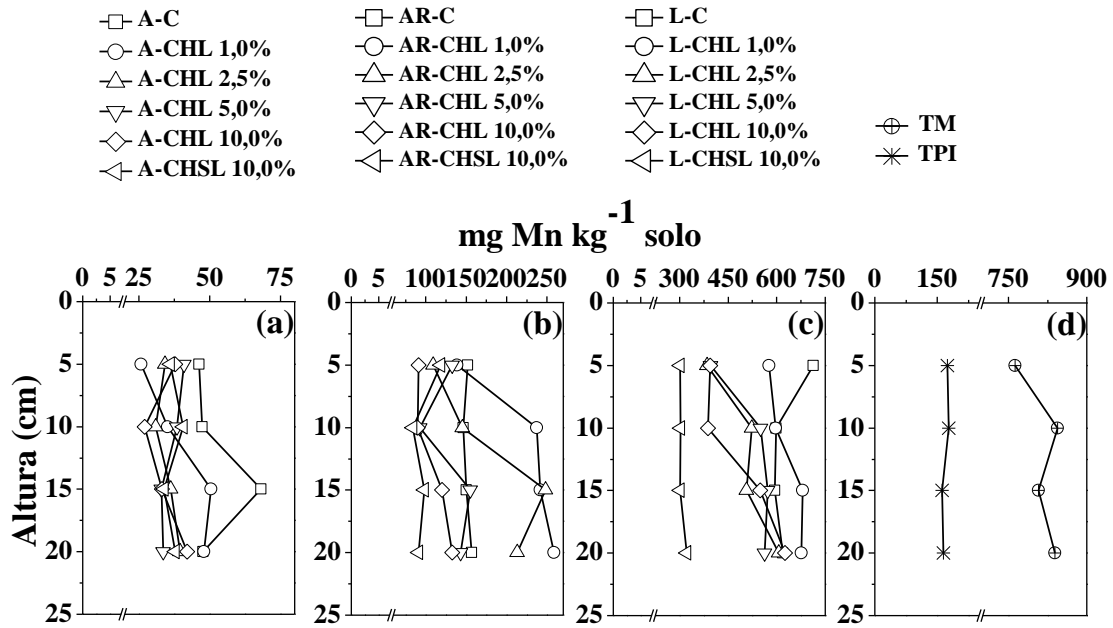
Apêndice A8. Concentração de Fe (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



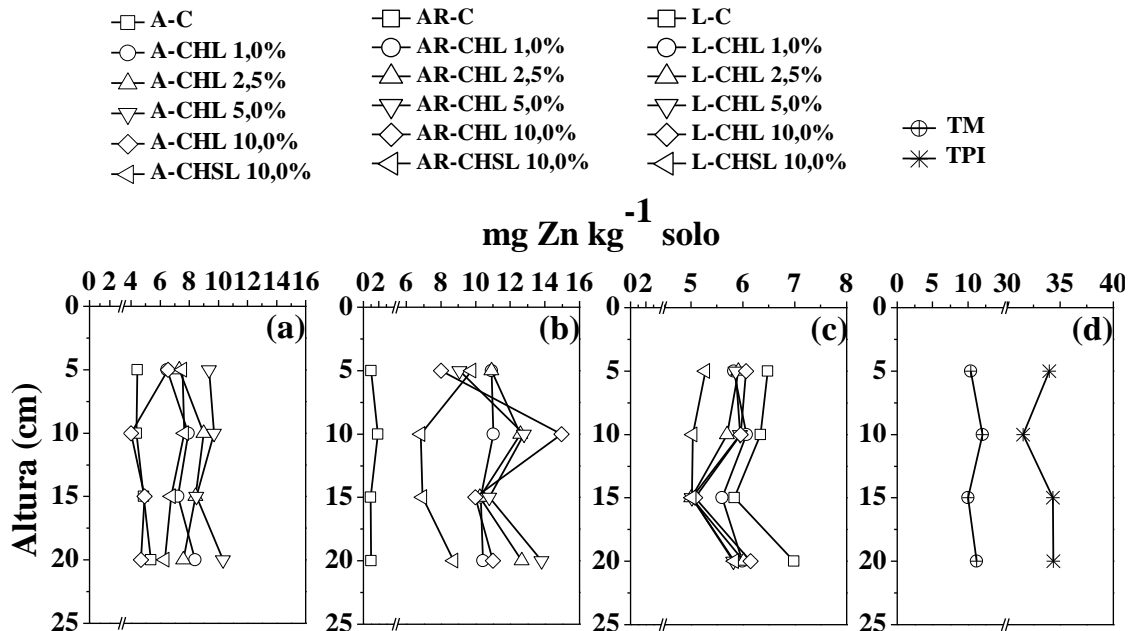
Apêndice A9. Concentração de Cu (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



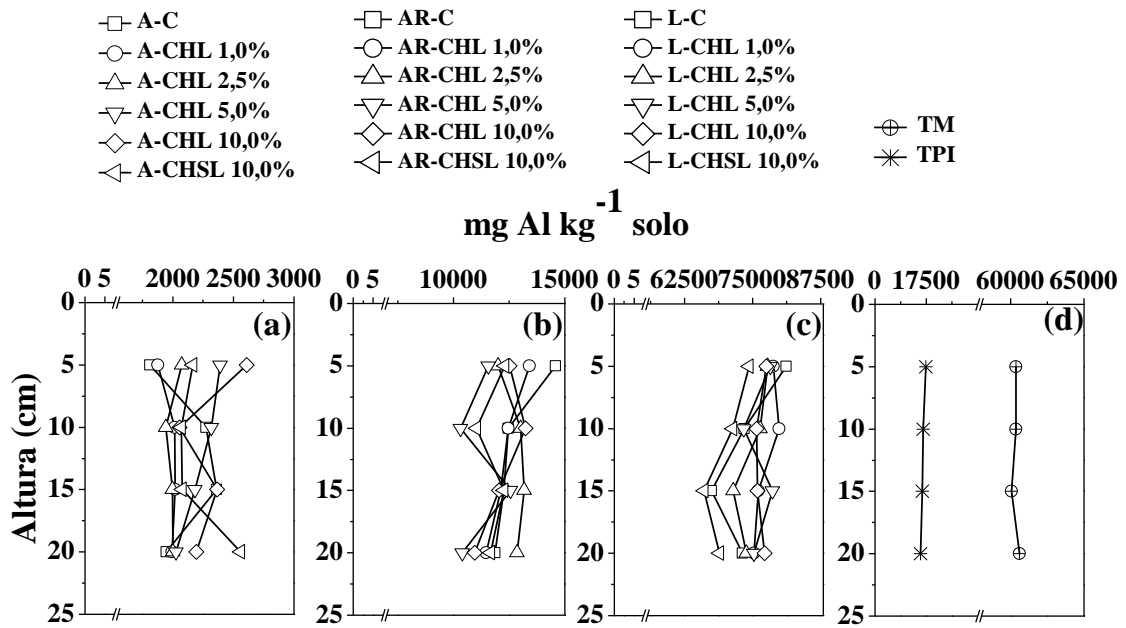
Apêndice A10. Concentração de Mn (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



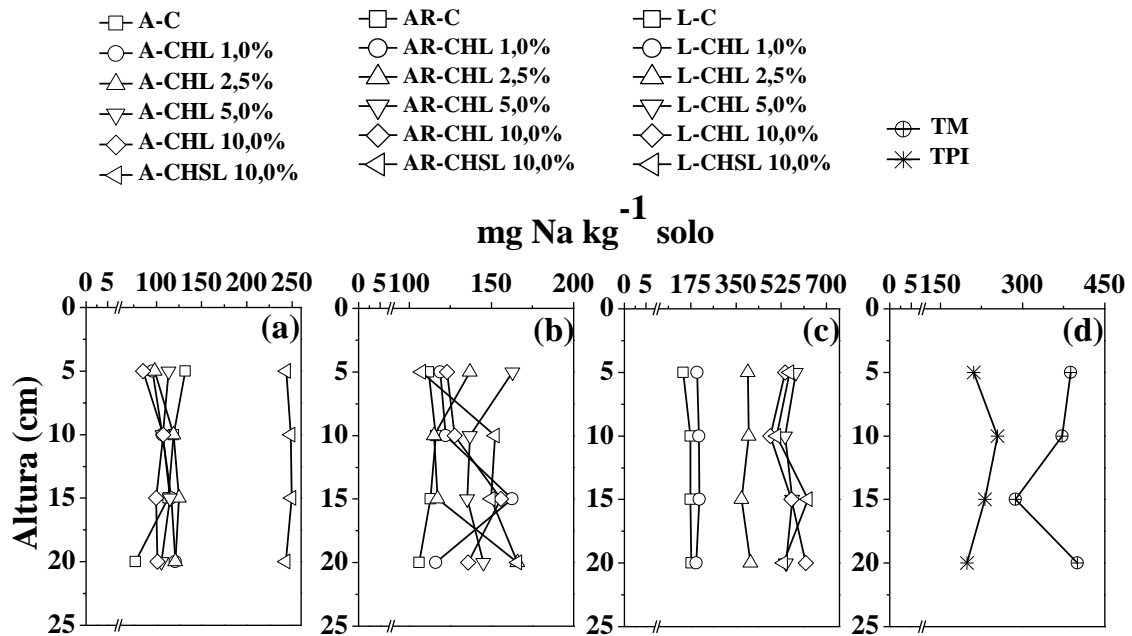
Apêndice A11. Concentração de Zn (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).



Apêndice A12. Concentração de Al (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).

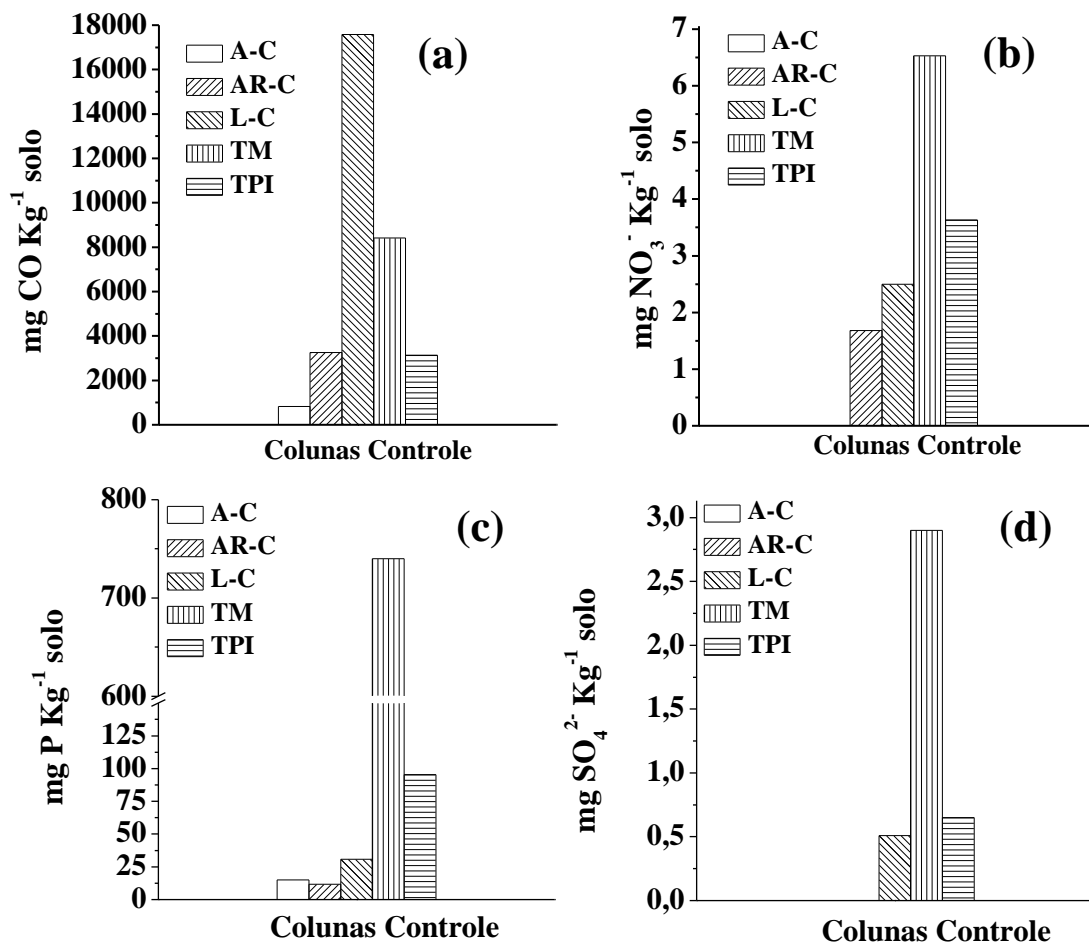


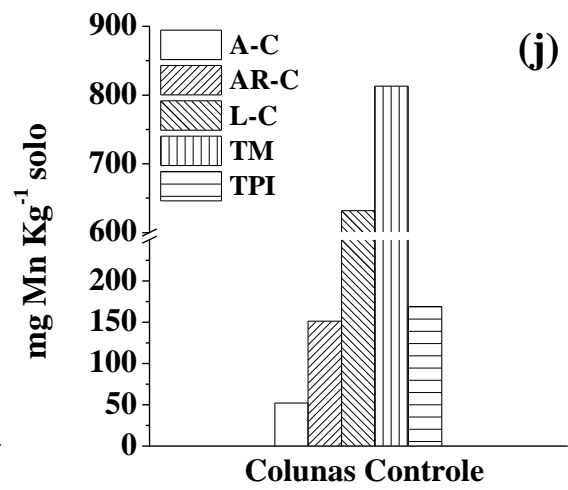
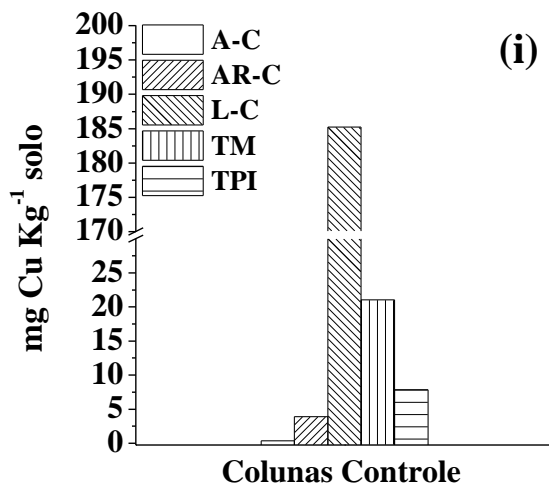
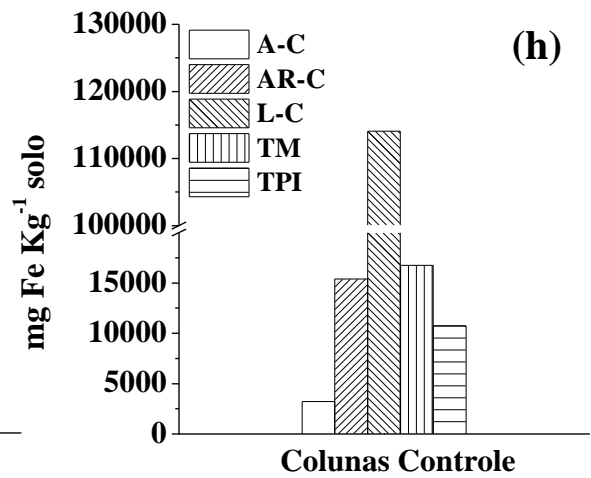
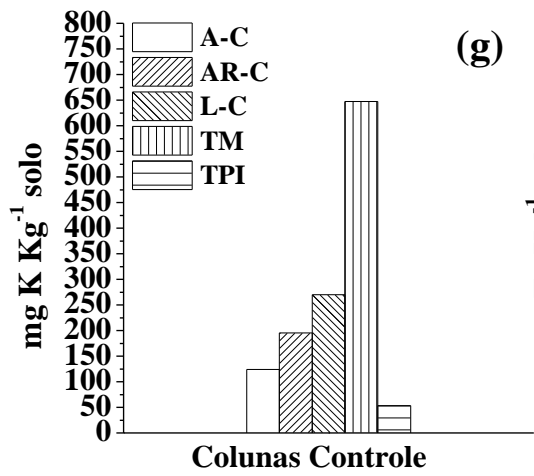
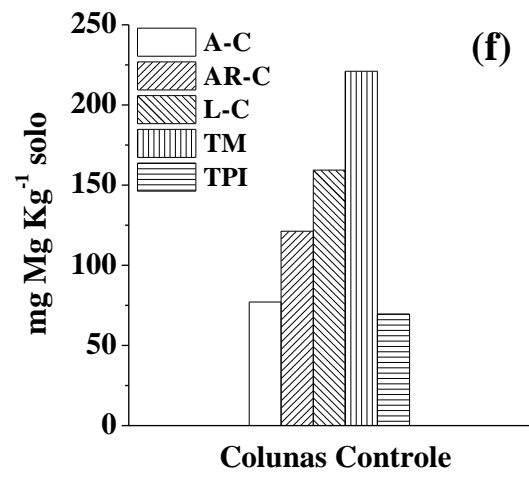
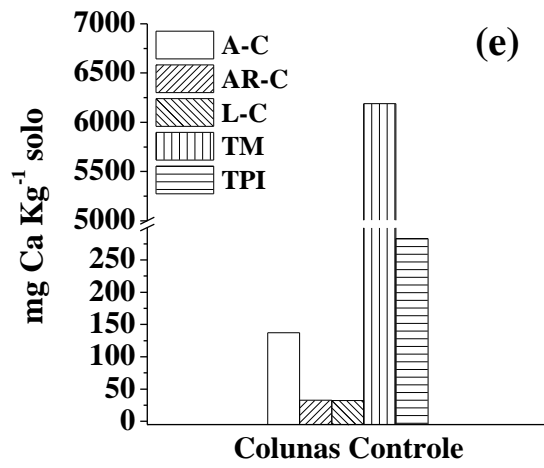
Apêndice A13. Concentração de Na (mg kg^{-1}) nas frações do solo (20 cm) para as colunas de (a)areia, (b)argissolo e (c)latossolo com e sem adição das taxas de 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0% de CHL e 10,0% de CHSL, (d)TM e TPI (sem adição de CH).

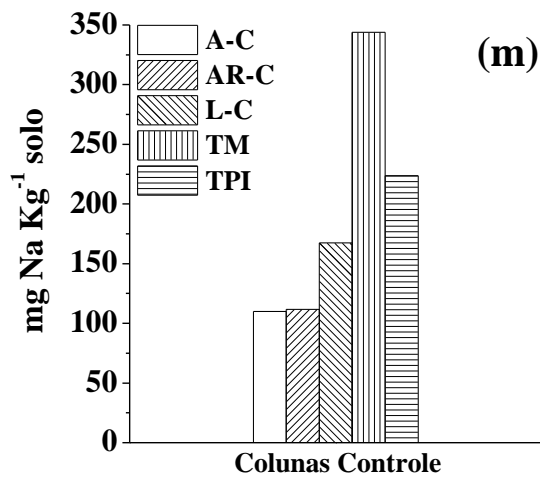
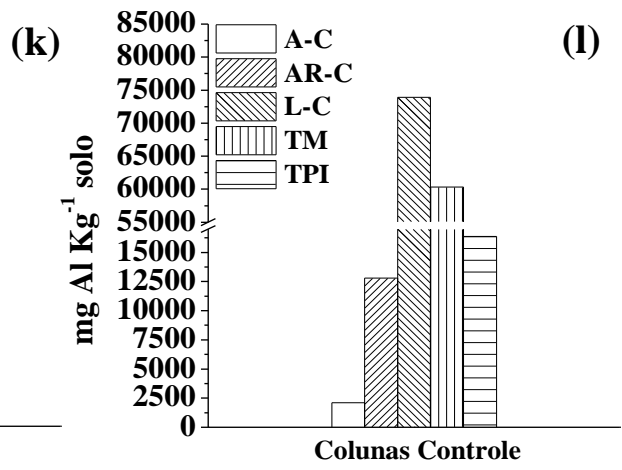
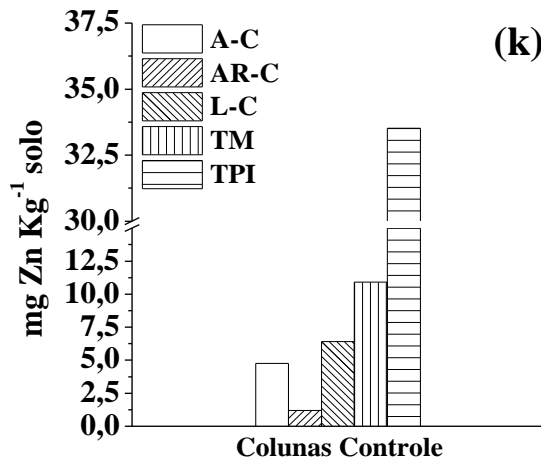


APÊNDICE B. APRESENTA CONCENTRAÇÃO (Mg Kg^{-1}) DE CO , (NO_3^-) , FÓSFORO ASSIMILÁVEL (P), (SO_4^{2-}) , MACRONUTRIENTES (Ca, Mg, K), MICRONUTRIENTES (Fe, Cu, Mn, Zn) E Al E Na EM 20 cm DE ALTURA NAS COLUNAS DE AREIA, ARGISSOLO, LATOSSOLO, TM E TPI SEM APLICAÇÃO DE CH, APÓS EXPERIMENTO DE LIBERAÇÃO.

APÊNDICE B1. Concentração (mg kg^{-1}) de (a) CO , (b) (NO_3^-) , (c) fósforo (P) assimilável (P), (d) (SO_4^{2-}) , macronutriente (e) Ca, (f) Mg, (g) K, micronutrientes (h) Fe, (i) Cu, (j) Mn, (k) Zn, (l) Al e (m) Na em 20 cm de altura nas colunas de areia, argissolo, latossolo, TM e TPI sem aplicação de CH, após experimento de liberação.







TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 17/06/2019



Assinatura do autor