



## Carbono orgânico dissolvido de solos contrastantes em resposta à adição de biocarvão<sup>(1)</sup>

Letícia de Pierri<sup>(2)</sup>; Jussara Borges Regitano<sup>(3)</sup>; Carlos Eduardo Pellegrino Cerri<sup>(4)</sup>; Rafaela Feola Conz<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Parte do trabalho de tese da primeira autora, financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP);

<sup>(2)</sup> Doutoranda em Solos e Nutrição de Plantas; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (USP/ESALQ); Piracicaba, São Paulo; leticiapierr@usp.br; <sup>(3)</sup> Professora Doutora; USP/ESALQ; regitano@usp.br; <sup>(4)</sup> Professor Doutor; USP/ESALQ; cepcerri@usp.br; <sup>(5)</sup> Mestre em Solos e Nutrição de Plantas; USP/ESALQ; rafafc2@yahoo.com.br.

**RESUMO:** Estudos têm relatado que a adição de biocarvão ao solo possui vantagens agrícolas e ambientais. Frequentemente é citada a indisponibilização de elementos tóxicos e pesticidas e isto pode estar relacionado à atuação do biocarvão na fração mais solúvel da matéria orgânica do solo (MOS). A magnitude deste efeito pode variar em função das características do biocarvão e do próprio solo. O objetivo do trabalho foi verificar a influência de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise nos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) de solos contrastantes. Três solos (arenoso, argiloso e argilo-arenoso) e dezesseis biocarvões (palha de cana-de-açúcar, palha de arroz, dejetos de galinha e serragem, sob as temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C) foram estudados através de experimento em DIC e esquema fatorial, com três repetições e um tratamento controle adicional. Os tratamentos foram submetidos à extração com água ultrapura após agitação por 24 horas e o COD foi quantificado por analisador TOC após filtragem em membranas de fibra de vidro (malha < 0,7 µm). O biocarvão de dejetos de galinha pirolisado a 350 °C promoveu aumento dos teores de COD nos solos argiloso e argilo-arenoso da ordem de duas vezes, porém não diferiu do controle para o solo arenoso. Concluiu-se que biocarvões provenientes de matérias-primas mais lábeis e pirolisados a temperaturas mais baixas disponibilizam COD no curto prazo de tempo em solos com teores de C nativo inicialmente mais elevados e isso pode implicar na mobilidade de moléculas orgânicas sintéticas e elementos tóxicos.

**Termos de indexação:** *Biochar*. Sorção.

### INTRODUÇÃO

O biocarvão, biomassa pirolisada em ambiente com ausência de oxigênio, tem sido utilizado como condicionador de solos em função dos vários benefícios agrícolas e ambientais associados ao seu uso (Kookana et al., 2011). Dentre essas vantagens, cita-se a melhora das características químicas, físicas e biológicas do solo (Glaser et al., 2002), como elevação da CTC e do pH, disponibilização de

nutrientes, complexação de xenobióticos e de elementos tóxicos, estímulo ao metabolismo microbiano e aumento da capacidade de retenção de água (Glaser et al., 2002; Jien & Wang, 2013; Lucchini et al., 2014). Aliado a isso, estudos apontam que o biocarvão pode atuar na mitigação dos gases do efeito estufa, por representar um material mais estável e de decomposição mais lenta em relação à biomassa fresca, além de aparentemente atuar no sequestro de N<sub>2</sub>O (Cayuela et al., 2013).

Grande parte das funções acima citadas está associada à elevada reatividade, área superficial específica e microporosidade encontradas nos biocarvões (Kookana et al., 2011). Contudo, algumas de suas propriedades, como a capacidade de atuar na dinâmica de metais pesados e pesticidas, por exemplo, podem estar relacionadas à atuação do biocarvão sobre a fração mais solúvel da MOS. O COD representa a fração mais móvel e biodisponível da MOS, sendo definida como a MO que permanece em solução após filtragem em malha de 0,45 µm (Smebye et al., 2015).

Estudos têm demonstrado que o biocarvão pode atuar tanto liberando COD para a solução do solo (Lin et al., 2012a; Uchimiya et al., 2013) quanto retendo o COD nativo do mesmo (Kasozi et al., 2010; Lu et al., 2014). As diferenças observadas parecem estar associadas ao tempo de avaliação (Zimmerman et al., 2011), ao teor inicial de carbono (C) do solo (Lu et al., 2014) (que por sua vez, está relacionado a características intrínsecas tais como granulometria e manejo do solo) e ao potencial de elevação do pH da solução em função da presença de cinzas no biocarvão (Smebye et al., 2015).

A matéria-prima e as condições de pirólise, especialmente no que diz respeito à temperatura, influenciam grandemente as características do biocarvão resultante (Glaser et al., 2002; Kookana et al., 2011; McBeath et al., 2014), podendo refletir, portanto, em suas propriedades no solo e nos teores de COD presentes no biocarvão e no solo (Lin et al., 2012b).

O objetivo do trabalho foi verificar a influência de biocarvões produzidos a partir de diferentes



matérias-primas e temperaturas de pirólise nos teores de COD de solos contrastantes.

## MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi delineado em blocos ao acaso e em esquema fatorial 3 x 17, com três repetições. Os tratamentos se constituíram de uma combinação de três solos, cujas classes texturais são areia franca, argiloso e argilo-arenoso, e dezesseis biocarvões, variando em matéria-prima e temperatura de pirólise (palha de cana-de-açúcar, palha de arroz, dejetos de galinha e serragem, sob as temperaturas de 350, 450, 550 e 650°C), com um tratamento controle adicional (sem adição de biocarvão). A faixa de temperatura estudada (de 350 a 650°C) reflete as principais temperaturas adotadas para o processo de pirólise da biomassa e as matérias-primas foram escolhidas utilizando-se como critério o contraste dos resíduos em relação à sua composição e em função da expressividade desses materiais na produção agrícola e animal. Os solos utilizados no experimento foram coletados de áreas de plantio de cana-de-açúcar (camada 0-10 cm), sendo os solos areia franca e argiloso representativos de plantios convencionais de cana no município de Piracicaba/SP e o solo argilo-arenoso proveniente de um plantio de cana com manejo orgânico, no município de Sertãozinho/SP.

A caracterização dos biocarvões pode ser obtida em Conz (2015) e a granulometria e características químicas iniciais dos solos podem ser observados na tabela 1.

**Tabela 1.** Granulometria e caracterização química inicial de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) provenientes de plantios de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

atributos	areia franca	argiloso	argilo-arenoso
<sup>(1)</sup> areia total	888	84	476
silte	10	360	68
argila	101	556	456
<sup>(2)</sup> pH	6,0	5,9	6,3
<sup>(3)</sup> H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	13,2	27,7	20,2
Al <sup>3+</sup>	1,7	1,7	2,2
K <sup>+</sup>	1,0	5,6	7,4
Ca <sup>2+</sup>	28,3	24,4	38,4
Mg <sup>2+</sup>	13,6	18,5	12,8
<sup>(4)</sup> P	22,3	10,7	61,2
<sup>(5)</sup> C-org	3,8	12,1	16,3
<sup>(6)</sup> C-BMS	0,19	0,37	0,49
<sup>(7)</sup> C total	5,0	15,3	16,3

<sup>(1)</sup>granulometria determinada por densímetro de Buoyoucos; <sup>(2)</sup>pH em CaCl<sub>2</sub>; <sup>(3)</sup>acidez potencial determinada por SMP, atributos químicos determinados segundo metodologia de Raij et al. (2001); <sup>(4)</sup>P-resina; <sup>(5)</sup>C-org: Walkley-Black, titulado com sulfato ferroso amoniacal; <sup>(6)</sup>C-BMS: carbono da biomassa microbiana do solo (metodologia da fumação-extração); <sup>(7)</sup>C total determinado por combustão seca.

O experimento foi conduzido adicionando-se 38,4 mg de cada biocarvão e 5 g de cada solo (dose equivalente a 10 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão) a balões de erlenmeyer, que permaneceram sob agitação com 100 mL de água ultrapura (0,055 µS cm<sup>-1</sup>) a 142 rpm durante 24 horas. O sobrenadante foi centrifugado (6.000 rpm), filtrado em membranas de fibra de vidro previamente calcinadas (malha < 0,7 µm) e analisado quanto ao teor de COD por analisador TOC (5000 A – Shimadzu, Infra-Vermelho não dispersivo) após purga com HCl 2N.

Procedeu-se o teste de Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias (p > 0,05) e os resultados foram submetidos à análise de variância. Quando encontrada significância, procedeu-se a comparação das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas através do software estatístico R<sup>®</sup>, versão 2.15.1.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve interação entre os fatores avaliados (Tabela 2). Em relação ao tratamento controle, nenhum dos biocarvões causou modificação nas concentrações de COD do solo arenoso, porém os biocarvões de dejetos de galinha promoveram aumento na concentração de COD na ordem de aproximadamente duas vezes para os solos argiloso e argilo-arenoso (Tabela 2).

Apesar de os solos argiloso e argilo-arenoso apresentarem concentrações iniciais de C orgânico e total cerca de 3 vezes superiores ao solo arenoso (Tabela 1), não se observou diferença no teor natural de COD entre os três solos no tratamento controle (Tabela 2). Para os solos argiloso e argilo-arenoso, a adição dos biocarvões promoveu aumento significativo do COD, excetuando-se os biocarvão de palha de arroz 350°C e aos biocarvões de palha de cana-de-açúcar pirolisados a 350, 450 e 550°C, que proporcionaram os mesmos teores nos três tipos de solo (Tabela 2).

O biocarvão de dejetos de galinha, sobretudo aquele que sofreu pirólise à menor temperatura (350 °C), promoveu aumento nos teores de COD em relação ao solo sem aplicação de biocarvão, provavelmente em função de representar a matéria-prima menos recalcitrante (Conz, 2015). Além disso, a pirólise remove oxigênio e hidrogênio da biomassa e, portanto, espera-se que o biocarvão resultante se torne cada vez mais hidrofóbico (e, portanto, menos solúvel) à medida que aumenta a temperatura (Uchimiya et al., 2013). Resultados semelhantes foram obtidos por Lin et al. (2012b), que relataram que temperaturas baixas de pirólise produzem biocarvões contendo maior proporção de C lábil e material volátil em comparação à biocarvões produzidos a elevadas temperaturas.



**Tabela 2.** Carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) em função da aplicação de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise.

Tratamentos	T <sup>o</sup> C	areia franca argiloso argilo-arenoso					
		mg L <sup>-1</sup>					
( <sup>1</sup> )Controle		9,5	Aa	10,4	Ab	12,5	Ab
PC		9,3	Aa	12,6	Ab	12,8	Ab
PA	350	8,6	Aa	12,5	Ab	11,4	Ab
DG		10,1	Ba	22,9	Aa	20,8	Aa
SE		7,7	Ba	11,4	ABb	13,1	Ab
PC		8,7	Aa	13,0	Ab	12,6	Ab
PA	450	9,3	Ba	11,6	Bb	16,8	Aab
DG		9,6	Ca	21,3	Aa	15,5	Bab
SE		8,0	Ba	10,2	ABb	14,2	Ab
PC		8,6	Aa	12,8	Ab	12,0	Ab
PA	550	8,1	Ba	12,9	Ab	14,4	Aab
DG		8,6	Ca	21,7	Aa	15,4	Bab
SE		7,9	Ba	10,1	Bb	15,9	Aab
PC		8,6	Ba	13,3	Ab	14,0	Ab
PA	650	8,2	Ba	12,6	Ab	12,2	ABb
DG		8,3	Ba	20,2	Aa	16,6	Aab
SE		7,9	Ba	11,8	ABb	12,8	Ab

(<sup>1</sup>)controle: solo sem adição de biocarvão; PC: palha de cana-de-açúcar, PA: palha de arroz, DG: dejetos de galinha, SE: serragem; valores seguidos de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem estatisticamente (Tukey,  $p < 0,05$ ).

Estes resultados estão em concordância com trabalhos prévios (Lin et al., 2012a; Smebye et al., 2015), que também relataram aumento do COD do solo em função da aplicação de biocarvão. No entanto, Lu et al. (2014) observaram diminuição do COD nativo do solo devido à retenção deste composto à superfície e microporos do biocarvão.

Uma das causas citadas para as divergências na literatura no que diz respeito à liberação ou retenção do COD pelos biocarvões está na elevação do pH do solo pela atuação das cinzas (Smebye et al., 2015). O aumento do pH pode ocasionar maior disponibilização de COD tanto por aumentar a solubilidade das moléculas orgânicas (uma vez que resulta na desprotonação de ácidos fracos e, assim, na elevação da densidade de cargas e na hidrofobicidade da molécula) quanto por promover elevação da CTC de solos altamente intemperizados, o que resulta no aumento das cargas negativas do solo e na dessorção da MO solúvel. Desta forma, processos como ativação química por soluções salinas ou lavagem do biocarvão com água para a remoção das cinzas (Kasozzi et al., 2010) podem ser a causa para a não observação da liberação do COD em alguns trabalhos.

Zimmerman et al. (2011) sugerem ainda que o fator tempo deve ser analisado quanto ao aspecto da sorção/dessorção do COD pelos biocarvões. Segundo os autores, em curto prazo de tempo, a MOS pode estimular a co-mineralização dos componentes mais lábeis do biocarvão, enquanto

que em longo prazo, interações entre o solo e o biocarvão podem ser estabelecidas, ocasionando maior retenção e estoque do C em suas diversas formas.

Como este trabalho avaliou a liberação de COD dentro de um período de 24 h, observou-se que os biocarvões promoveram maior liberação do COD nativo do solo (Tabelas 1 e 2). O efeito estimulatório na mineralização do C nativo do solo pode ter ocorrido em função da aceleração do metabolismo microbiano em curto prazo (efeito *priming*) (Lin et al., 2012a), uma vez que o biocarvão leva à adição de nutrientes e do próprio substrato orgânico, ou mesmo por este representar um habitat mais favorável à microfauna edáfica (Zimmerman et al., 2011).

Apesar de representar uma pequena parcela do *pool* orgânico do solo, o COD pode influenciar, entre outros processos, na mobilidade de elementos potencialmente tóxicos e de pesticidas orgânicos. Este último se torna particularmente importante no caso de moléculas xenobióticas de elevada solubilidade, já que a presença de co-solventes pode aumentar ainda mais o risco potencial de lixiviação dessas moléculas até atingirem corpos d'água subsuperficiais, aumentando as chances de contaminação.

## CONCLUSÕES

Biocarvões provenientes de matérias-primas mais lábeis e pirolisados a temperaturas mais baixas (dejetos de galinha 350°C) disponibilizam COD em curto prazo de tempo em solos com teores de C nativo mais elevados;

A adição de biocarvão a solos com menores teores iniciais de C não promove aumento nas concentrações de COD em solução.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento desta pesquisa e pela bolsa de estudos à primeira autora.

## REFERÊNCIAS

CAYUELA, M.L.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; HANLEY, K.; ENDERS, A. & LEHMANN, J. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce  $\text{N}_2\text{O}$  emissions? *Nature – Scientific Reports*, 3: 1-7, 2013.

CONZ, R.F. Caracterização de matérias-primas e *biochar* para aplicação na agricultura [dissertação]. Piracicaba: São Paulo; 2015.

GLASER, B.; LEHMANN, J. & ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Soil Biology and Fertility of Soils*, 35: 219-230, 2002.



- JIEN, S.H. & WANG, C.S. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. *Catena*, 110: 225-233, 2013.
- KASOZI, G.N.; ZIMMERMAN, A.R.; NKEDI-KIZZA, P. & GAO, B. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environmental Science and Technology*, 44: 6189-6195, 2010.
- KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E. & SINGH, B. Biochar applications to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. In: SPARKS, D.L. *Advances in Agronomy*. 1. ed., v. 112. Newark: Elsevier, 2011. p. 103-143.
- LIN, Y.; MUNROE, P.; JOSEPH, S. & HENDERSON, R. Migration of dissolved organic carbon in biochars and biochar-mineral complexes. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47: 677-686, 2012a.
- LIN, Y.; MUNROE, P.; JOSEPH, S.; HENDERSON, R. & ZIOLKOWSKI, A. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, 87: 151-157, 2012b.
- LU, W.; DING, W.; ZHANG, J.; LI, Y.; LUO, J.; BOLAN, N. & XIE, Z. Biochar suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil: a negative priming effect. *Soil Biology & Biochemistry*, 76:12-21, 2014.
- LUCCHINI, P.; QUILLIAM, R.S.; DELUCA, T.H.; VAMERALI, T. & JONES, D.L. Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 184: 149-157, 2014.
- McBEATH, A.V.; SMERNIK, R.J.; KRULL, E.S. & LEHMANN, J. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: a solid-state <sup>13</sup>C NMR study. *Biomass and Bioenergy*, 60: 121-129, 2014.
- RAIJ, B. van.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. *Análise química do solo para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 285 p.
- SMEBYE, A.; ALLING, V.; VOGT, R.D.; GADMAR, T.C.; MULDER, J.; CORNELISSEN, G. & HALE, S.E. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. *Chemosphere*, in press, 2015.
- UCHIMIYA, M.; OHNO, T. & HE, Z. Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 84-94, 2013.
- ZIMMERMAN, A.R.; GAO, B. & AHN, M. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43: 1169-1179, 2011.