

# **Efeito da aplicação de *biochar* de *Arundo donax* L. nas propriedades de um Arenossolo e no crescimento de plantas de alface**

**João Miguel Fernandes Mourato**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Agronómica**

Orientadores: Professor Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro  
Professor Doutor Nuno Renato da Silva Cortez

**Júri:**

Presidente: Doutora Maria do Rosário da Conceição Cameira, Professora associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutor Nuno Renato da Silva Cortez, Professor auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Elisabete Tavares Lacerda de Figueiredo Oliveira, Professora auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Paula Maria da Luz Figueiredo de Alvarenga, Professora auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa



## Agradecimentos

Ao concluir este trabalho, não podia deixar de expressar a minha gratidão a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a sua elaboração:

Aos meus orientadores, Professor Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro e Professor Doutor Nuno Renato da Silva Cortez por todos os conselhos, pelo apoio, disponibilidade e paciência que tiveram em orientar este trabalho, bem como todo o incentivo, transmissão de conhecimento e interesse demonstrado ao longo da sua realização.

À Professora Doutora Erika da Silva dos Santos e ao Doutor Diego Arán Ferreiro pelos conselhos, interesse demonstrado e transmissão de conhecimento durante a fase inicial deste trabalho.

Ao Engenheiro Miguel Bruno de Oliveira Martins, ao Engenheiro Paulo Jorge Pires Marques, à Assistente Técnica Maria João Novo e ao Senhor Felício José pelo imprescindível apoio, disponibilidade, paciência e orientação ao longo da realização deste trabalho.

Ao Instituto Superior de Agronomia pela cedência do material e instalações indispensáveis para a realização de todo o trabalho de investigação.



## Resumo

A agricultura intensiva é marcada pelo uso de grandes quantidades de *inputs*, causando uma enorme pressão sobre os ecossistemas, afetando negativamente a fertilidade do solo.

A aplicação de *biochar*, resultante da pirólise de biomassa, em solos agrícolas é hoje em dia discutida na comunidade científica como uma estratégia *win-win* na sequestração de carbono, melhoria na fertilidade e mitigação das emissões de CO<sub>2</sub>, pela sua resistência à decomposição.

Assim, este estudo investiga o efeito da aplicação de *biochar* (obtido a partir de uma espécie invasora – *A. donax*) nas propriedades de um solo de baixa fertilidade e no crescimento de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.) nele cultivadas.

Para tal, foi realizado um ensaio em vasos com um Arenossolo éutrico, tendo-se aplicado cinco doses de *biochar*, equivalentes a: 0 t/ha (controlo), 20 t/ha, 40 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha. Em cada vaso cultivou-se uma planta de alface durante 9 semanas.

A aplicação de *biochar* originou efeitos significativos nas propriedades do solo, nomeadamente, o aumento do pH, da matéria orgânica, da capacidade de troca catiónica (CTC) e dos macronutrientes extraíveis (K e P). Em contrapartida, observou-se uma diminuição da disponibilidade dos micronutrientes (Fe, Cu, Mn, Zn e B extraíveis). Observou-se, também, um aumento da retenção de água no solo a -33 kPa e a -1500 kPa, com aplicações crescentes de *biochar*.

Relativamente às plantas, o aumento da dose de *biochar* originou aumentos muito significativos de produção (aumentos de 129% a 228%, face ao controlo, nas doses 20 e 160 t/ha, respetivamente), bem como a diminuição significativa do teor de metais potencialmente tóxicos nos tecidos das plantas (Cr, Ni e Cd).

A dose de 160 t/ha não apresentou efeitos negativos visíveis nas plantas, originando a maior produção e o maior teor de matéria orgânica no solo.

**Palavras-chave:** *biochar*, pirólise, Arenossolo éutrico, *Lactuca sativa*.

## Abstract

Intensive agriculture is marked by the use of large amounts of inputs, causing enormous pressure on ecosystems, negatively affecting soil fertility.

The application of biochar, resulting from biomass pyrolysis, in agricultural soils is nowadays discussed in the scientific community as a win-win strategy in carbon sequestration, improvement in fertility and mitigation of CO<sub>2</sub> emissions, due to its resistance to decomposition.

Thus, this study investigates the effect of the application of biochar (obtained from an invasive species - *A. donax*) on the properties of a low fertility soil and on the growth of lettuce (*Lactuca sativa* L.) plants.

With this purpose, a pot experiment was conducted using an Eutric Arenosol, and five doses of biochar were applied, equivalent to: 0 t/ha (control), 20 t/ha, 40 t/ha, 80 t/ha and 160 t/ha. A lettuce plant was grown in each pot for 9 weeks.

The application of biochar caused significant effects on soil properties, namely an increase in pH, organic matter, cation exchange capacity (CEC) and extractable macronutrients (K and P). On the other hand, a decrease in the availability of micronutrients (extractable Fe, Cu, Mn, Zn and B) was observed. An increase in soil water retention at -33 kPa and -1500 kPa was also observed with increasing applications of biochar.

Regarding the plants, the increase in biochar dose led to very significant increases in production (129% and 228% increases, compared to the control, at doses of 20 and 160 t/ha, respectively), as well as a significant decrease in the content of potentially toxic metals in plant tissue (Cr, Ni and Cd).

The 160 t/ha dose showed no visible negative effects on the plants, resulting in the highest yield and organic matter content in the soil.

**Keywords:** *biochar*, pyrolysis, Eutric Arenosol, *Lactuca sativa*.



# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Índice</b>	<b>viii</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Índice de Quadros</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Siglas</b>	<b>xiv</b>
<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Justificação da pertinência do estudo e Enquadramento	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura da Dissertação	2
<b>2. Estado da arte</b>	<b>4</b>
2.1. O <i>biochar</i> e o contexto ambiental global	4
2.1.1. A situação ambiental global	4
2.1.2. Origem do <i>biochar</i>	5
2.1.3. O que é o <i>biochar</i> ?	6
2.2. Pirólise	7
2.2.1. O processo de conversão térmica da matéria-prima	7
2.2.2. Efeito da biomassa nas propriedades do <i>biochar</i>	9
2.2.3. A pirólise e utilização de <i>A. donax</i>	10
2.2.4. Impacto da temperatura e tempo de produção do <i>biochar</i>	11
2.3. Efeito do <i>biochar</i> no solo	12
2.3.1. Propriedades físicas e químicas	12
2.3.2. Retenção de nutrientes	15
2.3.3. Comunidades do solo	16
2.4. Efeito das proporções de <i>biochar</i> na produtividade das culturas	17
<b>3. Materiais e métodos</b>	<b>20</b>
3.1. Produção de <i>biochar</i>	20

3.2.	Solo	23
3.3.	Delineamento experimental	25
3.4.	Processo de colheita: planta e solo	27
3.5.	Análise laboratorial: <i>biochar</i>	29
3.6.	Análise laboratorial: planta	31
3.7.	Análise laboratorial: solo	32
3.8.	Análise estatística	34
<b>4.</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>36</b>
4.1.	Rendimento e caracterização do <i>biochar</i>	36
4.2.	Efeito do <i>biochar</i> nas características do solo	38
4.2.1.	pH, condutividade elétrica e matéria orgânica	38
4.2.2.	Fósforo e potássio extraíveis	41
4.2.3.	Complexo de troca	42
4.2.4.	Micronutrientes extraíveis	44
4.2.5.	Água no solo	45
4.3.	Efeito do <i>biochar</i> nas plantas	48
4.3.1.	Crescimento das plantas e níveis de clorofila	48
4.3.2.	Concentração de macronutrientes e sódio	51
4.3.3.	Concentração de micronutrientes	54
4.3.4.	Concentração de metais potencialmente tóxicos	55
<b>5.</b>	<b>Conclusões</b>	<b>58</b>
<b>6.</b>	<b>Referências</b>	<b>60</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - À esquerda terra preta, no centro terra mulata e a direita latossolo de uma zona central da Amazônia. Todos os três solos têm texturas semelhantes. Fonte: Brewer (2012). 6	
<b>Figura 2</b> - Efeito da temperatura da pirólise no rendimento da produção de biochar. Fonte: Liu et al. (2017).....	12
<b>Figura 3</b> - Efeito do tempo de pirólise no rendimento da produção de biochar. Fonte: Liu et al. (2017).....	12
<b>Figura 4</b> - Potenciais impactos da aplicação de biochar no sistema solo-planta. Adaptado de Waters et al. (2011).....	14
<b>Figura 5</b> - Possíveis efeitos do biochar na retenção de nutrientes no solo e absorção de nutrientes por parte das plantas. Adaptado de Gunarathne et al. (2017).....	16
<b>Figura 6</b> – A. donax após corte com serra de mão (< 40 cm de comprimento). .....	21
<b>Figura 7</b> - Lascas de A. donax obtidas após secagem, trituração e crivagem com malha de 20 mm. ....	22
<b>Figura 8</b> - Colocação de 6 pacotes de alumínio (lote) (6 x 100 g) na mufla para produção de biochar. ....	22
<b>Figura 9</b> - Arrefecimento dos pacotes de alumínio de um lote após produção de biochar em mufla. ....	22
<b>Figura 10</b> - Perspetiva dos vasos com solo mais biochar (160 t/ha).....	26
<b>Figura 11</b> – Plantas de alface após transplantação para os 20 vasos.....	26
<b>Figura 12</b> - Perspetiva geral do crescimento das plantas após 9 semanas de ensaio. ....	27
<b>Figura 13</b> - Perspetiva do crescimento das 5 doses anteriormente à colheita (à esquerda 0 t/ha e à direita 160 t/ha).....	28
<b>Figura 14</b> - Perspetiva das raízes das 5 doses de biochar (à esquerda 0 t/ha e à direita 160 t/ha).....	28
<b>Figura 15</b> - Valores médios do rendimento de produção de <i>biochar</i> (%) para os 11 lotes produzidos em mufla (600 g biomassa/lote) e média aritmética geral.....	36
<b>Figura 16</b> – Valores médios do pH do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de <i>biochar</i> aplicadas. Valores médios de pH seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). ....	38
<b>Figura 17</b> - Valores médios de matéria orgânica do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de <i>biochar</i> aplicadas. Equação e reta ajustada para os valores médios de matéria orgânica ( $R^2 = 0.9987$ ). Valores de matéria orgânica em $g\ kg^{-1}$ no solo. Valores médios de matéria orgânica seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). ....	40
<b>Figura 18</b> - Demonstração da evolução do teor de água ( $\Theta$ ) retido nas amostras de solo para as diferentes doses de biochar aplicadas, à capacidade de campo ( $\Theta_{cc}$ ) e ao nível do	

coeficiente de emurchecimento ( $\Theta_{CE}$ ). Valores em  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  por  $\text{cm}^3$  de solo. Valores médios de teor  $\text{H}_2\text{O}$  à mesma pressão, seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). .....45

**Figura 19** - Valores médios de teor de água utilizável ( $\Theta_{\text{utilizável}}$ ) pelas plantas retido nas amostras de solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  por  $\text{cm}^3$  de solo. Valores médios de teor de água utilizável seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). .....46

**Figura 20** - Valores médios em gramas, da biomassa da parte aérea fresca (BAF) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios de BAF seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). .....48

**Figura 21** - Valores médios em gramas, da biomassa da parte aérea seca (BAS) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios de BAS seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ). .....49

# Índice de Quadros

<b>Quadro 1</b> - Características granulométricas e texturais do solo utilizado no ensaio experimental .....	23
<b>Quadro 2</b> - Propriedades químicas do solo original utilizado no ensaio experimental. Resultados expressos à matéria seca .....	24
<b>Quadro 3</b> - Dados relativos às diferentes doses de biochar aplicadas .....	26
<b>Quadro 4</b> - Propriedades físico-químicas do <i>biochar</i> utilizado no ensaio experimental. Resultados expressos à matéria original. Valores de concentração limite do parâmetro adaptados de IBI (2015) .....	37
<b>Quadro 5</b> - Valores médios da CE do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em $\text{mS cm}^{-1}$ . Valores médios de CE seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	39
<b>Quadro 6</b> - Valores médios de fósforo e potássio extraíveis do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	41
<b>Quadro 7</b> - Valores médios dos parâmetros do complexo de troca do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ . Valores médios em cada parâmetro seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	42
<b>Quadro 8</b> - Valores médios da relação entre parâmetros do complexo de troca do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	43
<b>Quadro 9</b> - Valores médios dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e B) extraíveis do solo no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Valores médios de cada micronutriente seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	44
<b>Quadro 10</b> - Valores médios em gramas, da biomassa da raiz fresca (BRF) e da biomassa da raiz seca (BRS) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	50
<b>Quadro 11</b> - Valores médios da leitura SPAD nas folhas das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores médios de SPAD seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	51
<b>Quadro 12</b> - Valores médios dos macronutrientes (N, P, K, Mg, Ca e S) totais e sódio total das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em gramas de nutriente por kg de matéria seca ( $\text{g kg}^{-1}$ ). Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ) .....	52

**Quadro 13** - Valores médios dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e B) totais das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg de matéria seca ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Valores médios do micronutriente seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).....54

**Quadro 14** - Valores médios dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Cr, Ni e Cd) totais das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de biochar aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg de matéria seca ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).....55

## Lista de Siglas

**CEN** - *European Committee for Standardization*

**EBC** – *European Biochar Certification*

**ECOSOC** - *Economic and Social Council*

**EDTA** - *Ácido etilendiamino tetra-acético*

**IBI** – *International Biochar Initiative*

**IPCC** - *Intergovernmental Panel on Climate Change*

**IUSS** – *International Union of Soil Sciences*

**SPAD** - *Soil and Plant Analyzer Development*

**UN** – *Nações Unidas*

**WRB** – *Word Reference Base*

# 1. Introdução

## 1.1. Justificação da pertinência do estudo e Enquadramento

Em setembro de 2015, 193 países das Nações Unidas estabeleceram 17 objetivos de desenvolvimento sustentável, entre eles, o segundo objetivo, que declara o fim da fome a nível mundial até 2030.

Para atingir o segundo objetivo até 2030, criaram-se dois objetivos específicos, diminuir o desperdício de alimentos e ajudar agricultores locais. Para cumprir estes objetivos, é essencial transformar os sistemas agrícolas e de alimentos e apoiar o desenvolvimento rural em países com populações mais vulneráveis (ECOSOC UN, 2019). Segundo a ECOSOC UN (2019) existiam em 2017, mais de 820 milhões de pessoas subnutridas ao redor do mundo.

O décimo terceiro objetivo para o desenvolvimento sustentável tem como meta diminuir as emissões de CO<sub>2</sub>. Segundo o IPCC (2013), desde 1880 até 2012, o aumento da temperatura média global foi de aproximadamente 0,85 °C (combinação dos valores da superfície dos oceanos mais superfície terrestre), quase todo o planeta experienciou aquecimento à superfície no período de 1901 a 2012. As emissões globais de CO<sub>2</sub>, aumentaram mais de 40% desde o período pré-industrialização, devido principalmente às emissões provenientes de combustíveis fósseis, sendo que 30% das emissões antropogénicas de CO<sub>2</sub> foram absorvidas pelos oceanos, o que agravou o processo de acidificação (IPCC, 2013).

Para cumprir os dois objetivos acima referidos, é necessário encontrar soluções para transformar a agricultura a nível mundial, encontrando novas ideias que possam impactar os sistemas agrícolas atuais, tornando-os mais sustentáveis e menos poluentes.

A utilização de *biochar* como um corretivo do solo poderá ser um passo importante no sentido de cumprir os objetivos acima descritos bem como o objetivo do zero-desperdício. Existe uma grande diversidade de biomassa que pode ser utilizada na produção de *biochar*, o que permite o uso de matérias-primas locais por parte do agricultor.

O *biochar* é uma substância heterogénea rica em carbono e minerais. É produzido por termodecomposição de biomassa, em condições controladas e com tecnologia não poluente, podendo eventualmente tornar-se um corretor do solo (EBC, 2012). A elevada quantidade de carbono que é retido no processo de termodecomposição, permite diminuir emissões de CO<sub>2</sub>, pela fixação do carbono no material.

O estudo das propriedades e efeitos do *biochar* no solo e plantas poderá ser uma mais valia ao nível global, pelos potenciais efeitos que o *biochar* tem nos sistemas agrícolas e consequentemente no desenvolvimento sustentável e no combate à subnutrição mundial (13º e 2º objetivos das Nações Unidas para o desenvolvimento sustentável).

## 1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo responder à seguinte questão: quais os efeitos de curto-prazo da aplicação de *biochar* de *A. donax* nas propriedades de um solo de baixa fertilidade (Arenossolo eútrico) e no crescimento de plantas de alface?

O tema proposto tem, assim, os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o impacto da aplicação de *biochar* no teor de matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, a sua contribuição para o sequestro de carbono no solo;
- Avaliar o impacto da aplicação de *biochar* na retenção de água no solo;
- Avaliar o impacto da aplicação de *biochar* na disponibilidade de nutrientes vegetais no solo e, conseqüentemente, a sua contribuição para o aumento da fertilidade química do solo e para a redução do uso de adubos comerciais;
- Avaliar o efeito do *biochar* no crescimento e a na composição mineral de plantas de alface;
- Relacionar os principais efeitos do *biochar* no solo e plantas.

## 1.3. Estrutura da Dissertação

A dissertação inicia-se com uma pesquisa bibliográfica sobre os métodos e biomassa utilizados na obtenção de *biochar*, assim como os principais efeitos do *biochar* no solo e nas plantas. De uma forma geral, procurou-se recolher uma série de elementos que viabilizassem a proposta a desenvolver na componente prática da dissertação e que permitissem discutir os resultados obtidos. Numa segunda fase, foi elaborado um capítulo de materiais e métodos que demonstra como foi realizada a componente prática. Seguidamente, foi elaborado um capítulo de resultados e sua discussão, com o intuito de apresentar de forma explícita todos os resultados obtidos e confrontá-los com outros estudos realizados, a fim de responder aos objetivos e à questão expostos no capítulo introdutório. Finalmente, foi elaborado um capítulo de conclusão que visou realçar os principais resultados obtidos demonstrando a sua relevância para toda a comunidade.



## 2. Estado da arte

### 2.1. O *biochar* e o contexto ambiental global

#### 2.1.1. A situação ambiental global

Existe, hoje em dia, um aumento do consenso entre a comunidade científica que o aquecimento global causado pelos gases de efeito estufa é um dos maiores problemas ambientais a nível global. É estimado que a temperatura média global à superfície aumente cerca de 6 °C até 2100. Em adição ao aumento da temperatura global, os gases de efeito estufa podem aumentar a ocorrência de extremos na precipitação global, esperando-se maior precipitação em áreas com já alta precipitação e humidade, bem como maiores secas em áreas de climas áridos e desérticos. Além disso, a expansão das atividades de agricultura e indústrias poderão aumentar as deposições de azoto atmosférico, em níveis sem precedentes, o que transformará o impacto do clima. Estas mudanças globais no ambiente terão várias consequências sobre o funcionamento do ecossistema terrestre, particularmente para a agricultura e florestas (Singh *et al.* 2011). Assim, medidas sustentáveis terão de ser aplicadas para que possamos mitigar o impacto agrícola e florestal.

O solo é um componente do ecossistema terrestre que suporta a vida na Terra, servindo como um meio tampão para as perturbações dos processos biogeoquímicos, de importância para as mudanças climáticas globais, atuando como uma fonte ou reserva para os gases de efeito estufa, e por isso, sustenta o bem-estar social, económico e ambiental do Homem. Muitas das capacidades dos ecossistemas providenciadas pelo solo dependem da matéria orgânica. É por isso crítico, que o solo seja manuseado de forma a aumentar a sua matéria orgânica, que, conseqüentemente, irá desacelerar a subida de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, melhorando a estrutura, diminuindo a erosão e a degradação do solo. Um solo saudável melhora a produtividade das plantas, promove a saúde das plantas, animais e pessoas, mantém a qualidade da água e ar, suporta uma grande diversidade de organismos e resiste ao stress humano e às perturbações climáticas, ou seja, resiste à degradação ambiental. Um solo saudável é um complexo vivo e dinâmico que é resiliente como resultado da sua capacidade para se auto-organizar (Singh *et al.* 2011).

Segundo Lehmann & Joseph (2009) os problemas globais como a pobreza, alterações climáticas, declínio da produção agrícola, falta de água, falta de fertilizantes e as consequências sociais e políticas levam a uma urgência pelo encontro de soluções que possam eliminar o problema no presente e no futuro próximo, que apenas poderão ser eliminadas pela implementação local por parte de diferentes entidades e grandes programas para que haja efeitos a nível global. Ainda referem, que apenas uma solução como o *biochar* não é suficiente necessitando que outras soluções tecnológicas estejam a ser desenvolvidas.

### 2.1.2. Origem do *biochar*

Segundo Rezende *et al.* (2011), a partir da década de 1870, geólogos viajaram pela Amazônia e observaram manchas profundas de solo escuro, muito fértil, que se diferenciava do resto da região, caracterizada por solos pobres. Os solos amazônicos são caracterizados pela sua acidez, pobreza em nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica e exibindo apenas uma camada superficial de matéria orgânica produzida pela floresta.

Rezende *et al.* (2011) mencionam a elevada quantidade de carbono nas manchas de solo escuro, bastante superior ao das terras vizinhas. Estas terras pertenciam às tribos indígenas que ocupavam esta região, denominando-se hoje em dia “terras pretas de índio da Amazônia”. É através da análise destas “terras” que se descobre a existência de biocarvão proveniente de ossos e outros vestígios da atividade humana.

O trabalho que começou a chamar a atenção internacional para as terras escuras da Amazônia e seu potencial foi o do cientista holandês, Wim Sombroek. No seu livro de 1966, *Amazon Soils*, ele descreveu e forneceu resultados de análises laboratoriais para os solos escuros do Planalto de Belterra (Sombroek, 1966). Sombroek também mapeou a distribuição de solos escuros ao longo dos penhascos do rio Tapajós. Introduziu o termo terra mulata ou solo castanho para descrever os solos com elevado nível de matéria orgânica, muitas vezes circundando solos de terra preta e, provavelmente, os locais da antiga agricultura nativa. Ao contrário dos solos de terra preta, que eram possivelmente zonas de eliminação de resíduos, as terras mulatas são ligeiramente mais claras na cor, contêm poucos artefactos, e têm concentrações mais baixas de nutrientes vegetais, parecendo resultado do cultivo semi-intensivo durante longos períodos de tempo, contendo resíduos agrícolas de queima a baixa temperatura (Brewer, 2012).

Nas quatro décadas seguintes, até à sua morte em 2003, Sombroek foi responsável por grandes quantidades de pesquisa sobre a terra preta e defendeu a criação de terra preta nova, para melhorar o stock de carbono no solo e a agricultura intensiva. Na Figura 1 é possível visualizar a diferença entre terra preta, terra mulata e um solo típico de floresta tropical (Brewer, 2012).



**Figura 1** - À esquerda terra preta, no centro terra mulata e a direita latossolo de uma zona central da Amazônia. Todos os três solos têm texturas semelhantes. Fonte: Brewer (2012).

Investigadores que dataram o carbono do carvão encontrado em solos de terra preta descobriram que estes tinham centenas a milhares de anos de idade, o que significa que o carbono removido da atmosfera por plantas há muito tempo tinha sido efetivamente sequestrado como um sólido estável. Numa altura em que vastas quantidades de financiamento da investigação estão a ser canalizadas para o desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de carbono, a estabilidade do carbono no solo tem um enorme significado e trouxe solos antropogénicos como a terra preta para a ribalta internacional por uma nova razão: uma forma de sequestrar o carbono e, assim, combater o aquecimento global (Lehmann *et al.* 2006).

### 2.1.3. O que é o *biochar*?

A definição de *biochar* segundo a IBI - *Biochar Standards* (IBI, 2015) é a seguinte: *biochar* é um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa num ambiente limitado em oxigénio. *Biochar* pode ser usado como um produto em si ou como um ingrediente dentro de um produto misturado, com uma gama de aplicações, como agente para a melhoria do solo, melhoria da eficiência no uso de recursos, remediação e/ou proteção contra a poluição ambiental, e como uma via para a mitigação de gases de efeito estufa (GEE).

A IBI - *Biochar Standards* fornece uma definição padronizada de *biochar* e das características do *biochar*, relacionadas ao uso de *biochar* como um corretor do solo, servindo como base para o IBI – *Biochar Certification Program*, destinando-se ao uso e adaptação às condições e regulamentos locais por qualquer nação ou região. Este documento não

prescreve os usos apropriados para materiais de *biochar*, nem fornece orientações sobre como o *biochar* pode ou deve ser usado (EBC, 2012).

A *Biochar Standards* foi criada, segundo a IBI (2015), para incentivar o desenvolvimento da indústria de *biochar*, padronizando as informações existentes sobre a caracterização dos tipos de *biochar* com a finalidade de alcançar níveis mais consistentes de qualidade, além de ser um auxílio aos fabricantes a fornecer informações credíveis sobre as suas propriedades. Esta iniciativa internacional é o organismo mais credível para definir e padronizar *biochar*, sendo hoje em dia utilizada voluntariamente como um suporte base para a produção e comercialização deste produto.

McLaughlin *et al.* (2009) referem que, sem o propósito de criar uma definição rígida, o *biochar* pode ser caracterizado amplamente como “biomassa termicamente modificada”. Esta descrição é mais um reconhecimento de como a vasta maioria do *biochar* existente nos solos foi formado, do que um requisito para qualificar um material como *biochar*. A modificação térmica da biomassa é significativa porque resulta numa propriedade fundamental – a capacidade de persistir no solo sem ser suscetível ao decaimento biológico. Aqueles autores referem ainda que a sua persistência faz com que o *biochar* seja um “catalisador” do solo, no sentido de facilitar reações benéficas à dinâmica do solo e não ser apenas uma matéria-prima consumível.

Porém, as características do *biochar* diferem consideravelmente, consoante a matéria-prima utilizada, as condições da termodecomposição (tempo, taxa de aquecimento e temperatura) e também os tratamentos que tenham sido feitos após a termodecomposição.

## 2.2. Pirólise

### 2.2.1. O processo de conversão térmica da matéria-prima

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica da matéria orgânica a elevadas temperaturas e em condições limitadas de oxigénio.

Fahmy *et al.* (2018) reportam que geralmente a pirólise de substâncias orgânicas produz compostos em três fases distintas:

- (1) Produz gases que incluem uma mistura de monóxido de carbono, hidrogénio, metano, gases de hidrocarbonetos de cadeia curta e/ou dióxido de carbono (industrialmente conhecido como *syngas*);
- (2) Produz produtos líquidos (conhecidos industrialmente como bio-óleo e alcatrão);
- (3) Produz resíduos sólidos ricos em carbono (conhecidos como carvão ou *biochar*).

Estes autores, referem que a pirólise leva à formação na sua maioria de resíduos sólidos de carbono, denominando a este processo de carbonização. A carbonização segundo

Fahmy *et al.* (2018) é definida como um processo de combustão incompleta da matéria orgânica, ou seja, o calor remove o hidrogénio e oxigénio, ficando principalmente carbono.

McLaughlin *et al.* (2009) referem que a modificação térmica específica que converte biomassa em *biochar* pode ser vista de duas perspetivas intimamente relacionadas, chamadas pirólise e carbonização. A perspetiva da pirólise foca-se na decomposição química que resulta na libertação de gases pirolíticos. A perspetiva da carbonização foca-se nas acumulações químicas dos átomos de carbono em estruturas sólidas. A maioria das reações da pirólise e carbonização acontecem entre as temperaturas de 200 °C e 500 °C, aproximadamente.

Os mesmos autores, afirmam que podemos pensar na pirólise e carbonização como processos químicos e físicos em simultâneo, que modificam a biomassa em gases pirolíticos e carvão, a temperaturas suficientes, geralmente acima dos 300 °C, e que a carbonização modifica as ligações químicas nos sólidos remanescentes, de forma a que seja menos provável o seu consumo pelos sistemas vivos. A modificação das ligações químicas consiste na desidratação, conversão das ligações alifáticas em ligações aromáticas e a consolidação das ligações aromáticas em complexos de grafeno locais. De certo modo, a carbonização converte a biomassa numa nova forma, denominada *biochar*, que é mais difícil de digerir para os microrganismos, especialmente se existirem outras fontes de biomassa não carbonizada disponível. Acrescentando que, a reação de carbonização aplica-se também para a conversão de derivados de madeira em *biochar*, onde os 3 maiores componentes da biomassa (hemicelulose, lenhina e celulose) são termicamente transformados, libertando-se uma mistura de gases dos constituintes da biomassa designados de “voláteis” e formando-se um complexo sólido rico em carbono, denominado carvão.

Industrialmente, a pirólise pode ser dividida em três categorias diferentes, dependendo do tempo e temperatura do processo. Porém, não existem fronteiras rígidas delimitadas a separar estas categorias industriais (Fahmy *et al.* 2018).

De acordo com vários autores (Östman & Rydholm, 2002; ISO 5660-1, 2002; König, 2004; Tiilikkala *et al.* 2010) as categorias referidas são as seguintes:

- Pirólise lenta: é realizada durante um longo período de tempo que poderá chegar a alguns dias, sendo normalmente realizada a temperaturas que não excedem os 500 °C e com lento aquecimento, de 0,1 °C a 2 °C por segundo. *Biochar* e alcatrão representam a maioria do produto final, pois um longo tempo de residência de gases e outros produtos da pirólise, no conversor pirolítico, permite que aconteçam reações de repolimerização/recombinação. Porém, o tipo de biomassa utilizada determina o rácio *biochar*, alcatrão e gases produzidos. Novos exemplos de pirólise lenta, concentram-se na produção de *biochar*, ao mesmo tempo que produzem bio-óleo e biogás, sendo estes utilizados como fontes de energia para a pirólise.

- Pirólise instantânea: é baseada numa taxa de aquecimento que pode chegar aos  $2500\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , em que todo o processo poderá acabar em 0,1 a 0,5 segundos. O maior produto na pirólise instantânea é a fase líquida, isto é, o bio-óleo. Porém, o tipo de biomassa, é também um importante fator para se determinar o rácio das fases sólida, líquida e gasosa produzidas.

- Pirólise rápida: é relativamente semelhante a pirólise instantânea, mas conduzida a taxas de aquecimento mais lentas. Os componentes finais desta pirólise são a fase líquida e gasosa, isto é, bio-óleo e biogás. A pirólise rápida tipicamente envolve taxas altas de aquecimento ( $>10 - 200\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) e baixos tempos de combustão (0,5 - 10 s, tipicamente  $< 2$  s), e comparativamente à pirólise instantânea, é apenas um pouco mais lenta, resultando num menor rendimento em bio-óleo.

De todas as categorias estabelecidas industrialmente, a pirólise lenta é a que permite a maior produção de *biochar*, embora as temperaturas, tempos de combustão e taxas de aquecimento nem sempre sejam iguais.

### 2.2.2. Efeito da biomassa nas propriedades do *biochar*

Em anos recentes, estudos da pirólise de biomassa revelaram que as características resultantes do *biochar* podem variar significativamente, dependente do tipo de matéria-prima e das temperaturas de combustão (Sun *et al.* 2017). A composição da biomassa e as suas propriedades físico-químicas variam bastante entre espécies botânicas e mesmo dentro da espécie, dependem da parte da planta, das condições de crescimento e da altura da colheita (Sun *et al.* 2017). As propriedades do *biochar* variam, portanto, com a matéria-prima utilizada. Vários estudos compararam o rendimento e as propriedades do *biochar* produzido de diferentes matérias-primas, sugerindo que altos rendimentos de produção de *biochar* são geralmente obtidos de matéria-prima com alto valor de lenhina e conteúdo mineral (Demirbas, 2004; Demirbas, 2006; Lv *et al.* 2010; Nanda *et al.* 2013).

Nanda *et al.* (2013) reportaram que madeira de pinheiro contendo mais lenhina comparada a outras biomassas, teve alto rendimento de produção de *biochar* e a palha de trigo contendo o menor valor de lenhina teve o mais baixo rendimento de produção de *biochar*. Segundo Demirbas (2006), casca de noz contendo alto valor de lenhina comparado a madeira de carvalho e a palha de trigo teve maior rendimento de produção de *biochar*.

Segundo Vassilev *et al.* (2012), os resíduos de biomassa podem ser classificados em 5 categorias, consoante a sua origem: biomassa de madeiras, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, resíduos humanos e animais e biomassa de resíduos industriais (resíduos provenientes das matérias-primas utilizadas pela indústria, por exemplo, os resíduos de cana-de-açúcar das refinarias do açúcar ou resíduos de fábricas de processamento de alimentos entre outros).

Em contrapartida, *biochar* de matérias-primas de origens semelhantes poderá apresentar propriedades similares. Por exemplo, biomassa de madeiras ou de resíduos agrícolas, com elevados teores de carbono e oxigénio, irão dar origem a *biochar* mais rico em carbono do que lamas de tratamento de água residuais urbanas (Hossain *et al.* 2011) ou estrume de animais (Cao & Harris, 2010; Xu & Chen, 2013).

Um estudo realizado por Sun *et al.* (2017), em que se caracterizaram 60 tipos de resíduos de biomassa que se dividiam pelas 5 categorias definidas por Vassilev *et al.* (2012), reportou que a produção de *biochar* e a sua aplicabilidade no solo apresentaram grandes diferenças, consoante a categoria de biomassa que o originou. As características dos *biochar* das diferentes categorias variaram e a sua performance no solo teve também diferenças substanciais. O *biochar* proveniente de resíduos humanos, estrumes de animais e plantas aquáticas eram apropriados para a correção de solo ácidos devido ao elevado valor de pH, e podiam também melhorar a fertilidade do solo devido ao alto conteúdo de azoto e outros elementos minerais, porém, *biochar* proveniente de resíduos de podas e resíduos agrícolas apresentaram elevados valores de carbono e oxigénio sendo os mais adequados e com maior rendimento na produção de *biochar*.

Consequente da elevada variedade de biomassa que pode ser utilizada para a produção de *biochar*, existe a possibilidade destas serem contaminantes aquando da sua aplicação sob a forma de *biochar* no solo. Segundo Lehmann & Joseph (2009) é importante, por exemplo, no caso dos resíduos urbanos, existir um processo de escolha e remoção de vidros e metais, anteriormente a utilização destes resíduos para a produção de *biochar*. Para a EBC (2012) a utilização de *biochar* que não respeita normas de certificação com destino ao uso para produção agrícola poderá ter elevados riscos, pela sua entrada na cadeia alimentar humana e acumulação permanente em solos agrícolas e no ecossistema.

### 2.2.3. A pirólise e utilização de *A. donax*

*A. donax*, classificada como uma erva perene de grande porte, vulgarmente chamada de cana, reproduzindo-se unicamente por via vegetativa, por rizomas, apresentando taxas de crescimento muito elevadas, é considerada uma espécie invasora a nível mundial (<https://www.invasoras.pt/pt/planta-invasora/arundo-donax>). Os rizomas regeneram muito vigorosamente após corte, agravando assim os problemas de invasão, os fragmentos dos rizomas são transportados nos cursos de água e originam novos pontos de invasão, a grandes distâncias, quando ficam retidos nas margens, e podendo produzir largas quantidades de biomassa em condições adversas, como o caso de zonas marginais (solos degradados química e fisicamente), que limitam o crescimento de outras culturas (Fiorentino *et al.* 2017).

A biomassa da cana é constituída em 35%-50% por celulose, 25%-30% hemicelulose e 15%-30% lenhina (Shatalov & Pereira, 2013), podendo ser considerada como adequada para a produção de *biochar* (Chen *et al.* 2011).

Segundo Giudicianni *et al.* (2017), citado por Bonfante *et al.* (2017), a combustão direta não é o processo de conversão térmica mais adequado para esta espécie devido a alta quantidade de cinza produzida. Porém, conversões térmicas que operam a temperaturas baixas como o caso da pirólise e a torrefação podem ser consideradas (Scordia *et al.* 2016).

Por adição, Zheng *et al.* (2013) reportaram que a pirólise lenta de biomassa de *A. donax* a temperaturas menores que 400 °C produz *biochar* com alto valor de N, P e K bio disponível, sugerindo um bom potencial para a correção de solos. Adicionalmente, Roberts *et al.* (2010) caracterizam a *A. donax* como uma planta com rápido crescimento, boa resistência a secas e inundações, conseguindo produzir até 45 t/ha de biomassa e apresentando um ciclo de vida adequado para ser utilizada como matéria-prima para a produção de *biochar*.

#### 2.2.4. Impacto da temperatura e tempo de produção do *biochar*

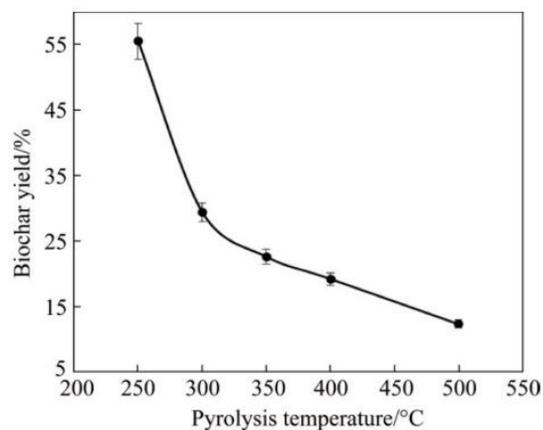
Como foi referido anteriormente, a temperatura e o tempo de combustão aplicado na pirólise tem consequências no rendimento e nas características do *biochar* produzido.

Zheng *et al.* (2013) estudaram o rendimento da produção de *biochar* de *A. donax* produzido em mufla tubular em vácuo para as temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C com um tempo de combustão de 2 h. Concluíram que, o rendimento da produção de *biochar* diminui com o aumento de temperatura da pirólise, de 44,4% da biomassa inicial a 300 °C até 30,6% a 600 °C. A quantidade de constituintes inorgânicos remanescentes no *biochar* durante a pirólise aumentou com o aumento de temperatura, em consistência com o aumento da quantidade de cinza. Além disso, o pH do *biochar* também exibiu uma correlação linear positiva com as temperaturas da pirólise, os valores de pH e cinza estavam positivamente correlacionados, referindo que, os minerais eram a causa principal do pH alcalino inerente a cada *biochar*.

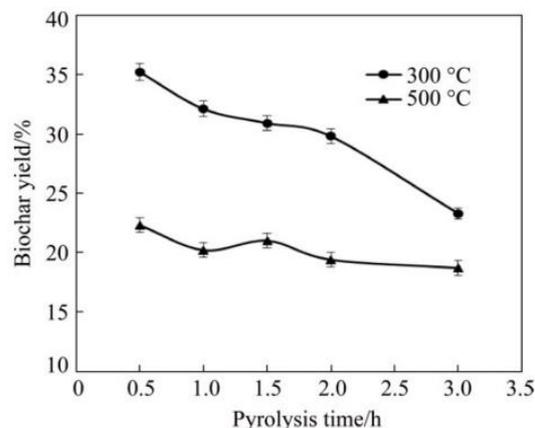
No mesmo estudo, verificou-se que o conteúdo de C no *biochar* aumentou com o aumento das temperaturas da pirólise, enquanto que conteúdo de O e H diminuiu. Assim, segundo Zheng *et al.* (2013) os dados refletem que, o grau de modificação estrutural devido a reação de carbonização do *biochar* aumenta com o aumento da temperatura.

Outro estudo realizado, utilizando também *A. donax*, por Liu *et al.* (2017) mostrou que o rendimento da produção de *biochar* foi significativamente afetado pela temperatura e pelo tempo de pirólise. O rendimento de *biochar* foi de 55,5% a 250 °C, mas apenas 12,3% a 500 °C. Em relação ao tempo de pirólise, este foi estendido de 30 minutos até 3 horas, verificando-se que o rendimento da produção de *biochar* diminuiu drasticamente de 35,2%

para 23,3% à temperatura de 300 °C, mas apenas de 22,3% a 18,7% à temperatura de 500 °C (Figura 2 e 3).



**Figura 2** - Efeito da temperatura da pirólise no rendimento da produção de *biochar*. Fonte: Liu *et al.* (2017)



**Figura 3** - Efeito do tempo de pirólise no rendimento da produção de *biochar*. Fonte: Liu *et al.* (2017)

## 2.3. Efeito do *biochar* no solo

### 2.3.1. Propriedades físicas e químicas

As propriedades do *biochar* são mais fáceis de descrever se o carvão é tratado como tendo duas frações: a fração de “carbono” e a fração de cinzas inorgânicas. A fração de “carbono” inclui hidrogênio, oxigênio e outros elementos ligados ao carbono e é a fração mais afetada pelas condições da reação. O tempo de reação, a temperatura, a taxa de aquecimento, etc. convertem, até certo ponto, a maioria dos componentes orgânicos dos hidratos de carbono em estruturas aromáticas condensadas características do carvão. A fração de cinzas inorgânicas é a fração mais afetada pelas propriedades da matéria-prima; as condições de reação têm algum efeito sobre as propriedades das cinzas e a razão cinza-carbono do carvão, mas, em geral, quaisquer constituintes minerais na biomassa tornam-se concentrados na cinza (Brewer, 2012).

As propriedades físicas e químicas do *biochar* são fundamentais para compreender qual o desempenho e quais os mecanismos do *biochar* na melhoria da fertilidade do solo. Um possível mecanismo importante para a melhoria da produção das colheitas poderá ser o aumento da capacidade de retenção de água do solo após o tratamento com *biochar* (Jeffery *et al.* 2011). O *biochar* tem elevada porosidade total, e pode reter água em poros pequenos e, assim, aumentar a capacidade de retenção de água, bem como facilitar a infiltração na superfície do solo até às camadas inferiores através dos poros maiores, após chuvadas (Asai *et al.* 2009).

Peake *et al.* (2014) indicam que a aplicação de *biochar* aumenta a capacidade de água disponível no solo em cerca de 22%. Além disso, a formação e estabilidade dos agregados do solo poderiam aumentar a produção de uma cultura e prevenir a degradação do solo (Amezketá, 1999). A capacidade de agregação do solo aumentou entre 8% a 36% depois da aplicação de *biochar* proveniente de casca de arroz (Lu *et al.* 2014). Estes autores, reportaram ainda que a aplicação de casca de arroz poderia aumentar os parâmetros de porosidade da estrutura do solo em mais de 20% e aumentar a resistência à desagregação. Em adição, Peake *et al.* (2014) referem que o *biochar* poderia reduzir a compactação do solo entre 4% a 10%.

Assim, ao melhorar as propriedades físicas do solo, como a densidade aparente, capacidade de retenção de água e a propensão para agregação, a incorporação de *biochar* poderá aumentar a retenção de nutrientes, beneficiando indiretamente a fertilidade do solo.

A aplicação de *biochar* poderá também fazer subir o pH do solo, como foi notado por outros autores: Chan *et al.* (2007) reportaram um aumento do pH de cerca de 1,22 unidades pela adição de *biochar* (100 t/ha) face ao controlo; e Laird *et al.* (2010) verificaram que o pH de um solo agrícola aumentou em cerca de uma unidade depois do tratamento com *biochar* proveniente de uma mistura de madeira (*Quercus* spp. e *Carya* spp.). Este aumento do pH do solo, poderá modificar a disponibilidade de nutrientes e facilitar a adsorção de certos elementos nas raízes.

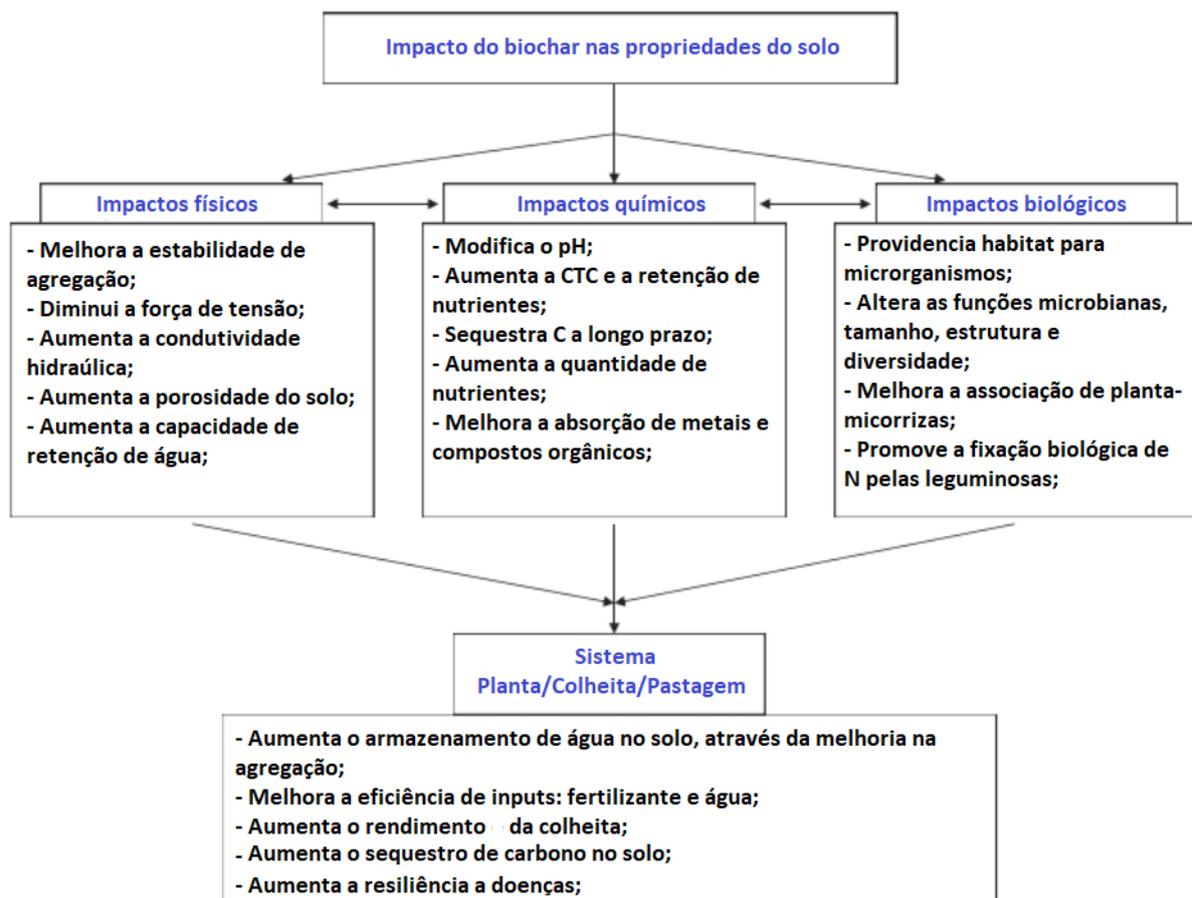
A capacidade de troca catiónica (CTC) é uma medida indireta da capacidade do solo reter nutrientes, e Laird *et al.* (2010) indicam também que a adição de *biochar* ao solo, aumentou significativamente a CTC do solo de 4% a 30% em relação ao controlo. Além disso, o aumento da CTC em solos com *biochar* sugere uma melhoria da fertilidade do solo e retenção de nutrientes, que poderá estar atribuída a uma grande área de superfície específica e do número de grupos carboxílicos do *biochar* (Cheng *et al.* 2006).

A quantidade de elementos extraíveis (Na, K, Ca e Mg) sofreu aumentos depois da aplicação de *biochar*. Wang *et al.* (2014) indicaram que o aumento dos elementos extraíveis, K, Ca, Na, e Mg esteve entre 60 e 670% depois da adição de *biochar*. Por exemplo, o teor K no solo aumentou de 42 a 324 mg kg<sup>-1</sup> (Wang *et al.* 2014). Estas melhorias nas propriedades químicas do solo podem aumentar a sua fertilidade pelo aumento da quantidade e disponibilidade de nutrientes.

Porém, mudanças físicas e químicas do solo nem sempre foram detetadas, Jones *et al.* (2012) indicaram que a condutividade elétrica do solo diminuiu apenas de 46 a 43  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e a densidade aparente não apresentou diferenças significativas, depois de 3 anos de adição de *biochar* numa experiência de campo no Reino Unido. Nelissen *et al.* (2015) referem que nos 5 anos de experiência com *biochar*, este aparenta melhorar as qualidades físicas do solo, diminuir a densidade aparente e melhorar a agregação do solo. Porém, não chegaram a

observar diferenças entre a condutividade hidráulica e a capacidade de retenção de água disponível para as plantas no segundo ano de aplicação de *biochar*. Adicionalmente, depois dos 2 anos, a aplicação de *biochar* não teve impacto sobre as propriedades químicas do solo, exceto no rácio C/N e na quantidade de carbono orgânico (Nelissen *et al.* 2015).

Os resultados sugerem que a influência do *biochar* nas propriedades físicas e químicas do solo variam consoante as diferentes condições de aplicação. Experiências de longa duração são necessárias de ser conduzidas, para testar se as propriedades do solo podem ser influenciadas permanentemente pela aplicação de *biochar*. No seu todo, as melhorias nas propriedades do solo podem direta ou indiretamente aumentar a quantidade de nutrientes e disponibilidade bem como diminuir a sua lixiviação, sendo estes mecanismos responsáveis pelo aumento da fertilidade do solo (Ding *et al.* 2016). Para um melhor entendimento acerca das potenciais propriedades do *biochar* na relação solo-planta, visualizar Figura 4 (Waters *et al.* 2011):



**Figura 4** - Potenciais impactos da aplicação de *biochar* no sistema solo-planta. Adaptado de Waters *et al.* (2011)

### 2.3.2. Retenção de nutrientes

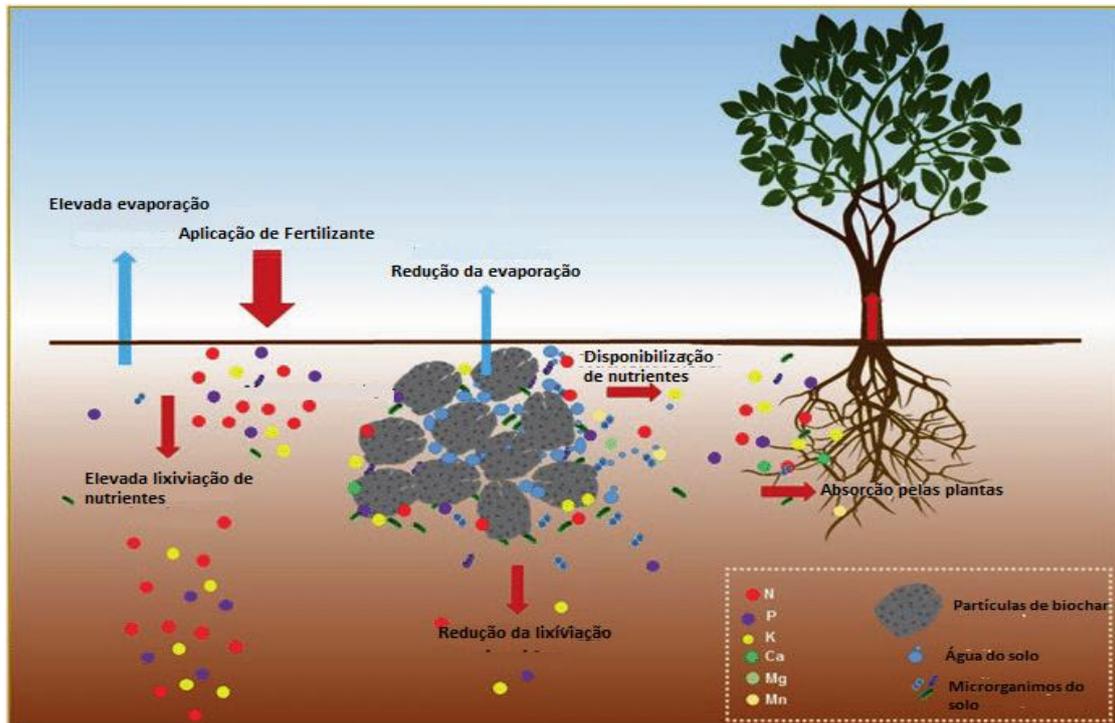
Alguns investigadores indicaram que a incorporação de *biochar*, teve impacto na diminuição das emissões de N<sub>2</sub>O em diferentes solos. Por exemplo, Rondon *et al.* (2015) reportaram uma redução de 80% nas emissões de N<sub>2</sub>O, para uma cultura de soja e de 50% para um sistema de relvado. Similarmente, um tratamento com *biochar* poderá segundo Stewart *et al.* (2013) reduzir as emissões de N<sub>2</sub>O entre 21,3% e 91,6%, além de diminuir as emissões de N<sub>2</sub>O de 1768 a 45-699 µg N<sub>2</sub>O-N m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Wang *et al.* 2013). Porém, existem estudos que reportaram que não foram detetados efeitos (Cheng *et al.* 2012), nem aumentos (Clough & Condon, 2010) nas emissões de N<sub>2</sub>O depois da aplicação de *biochar*.

A retenção de nutrientes por parte do *biochar* poderá estar dependente das temperaturas de produção, tipo de solo, doses de fertilizantes e quantidade de água no solo. As propriedades químicas e físicas do *biochar* são largamente dependentes das temperaturas de produção, consequentemente afetam a adsorção de nutrientes aquando da aplicação de *biochar*. A redução das emissões de N<sub>2</sub>O é atribuída à quantidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) existentes em *biochar* produzido a baixas temperaturas (300 °C – 400 °C), mas não em *biochar* de temperaturas mais altas (>500 °C), enquanto que *biochar* produzido a 200 °C contem uma alta quantidade de compostos fenólicos e fraca emissão de N<sub>2</sub>O (Wang *et al.* 2013).

O tipo de matéria-prima, proporções de aplicação de *biochar*, fertilizantes e tipos de solo devem ser considerados como fatores importantes na estabilização de nutrientes. Nelissen *et al.* (2014) reportaram que as emissões de N<sub>2</sub>O diminuíram entre 60 e 90% e de NO diminuíram entre 30 e 90% depois da aplicação de *biochar* de milho, pinho e salgueiro.

Nelissen *et al.* (2014) referem também que aquando da aplicação de ureia e fertilizantes as emissões de N<sub>2</sub>O diminuíram em todos os tratamentos de *biochar* comparado com o controlo numa média de 53% (618 para 295 µg N kg<sup>-1</sup>) e 84% (3356 para 529 µg N kg<sup>-1</sup>). Os resultados demonstram que a influência dos fertilizantes não pode ser negligenciada.

Apesar disso, Clough *et al.* (2010) reportaram que os fluxos de emissão de N<sub>2</sub>O do tratamento *biochar* mais urina de bovino eram maiores, quando comparado à modalidade com apenas urina de bovino, durante os primeiros 30 dias, mas não existiu diferenças significativas depois de 50 dias. Consequentemente, para escolher qual o tipo de *biochar* a utilizar para os diferentes tipos de solo, é importante definir os potenciais mecanismos responsáveis pela imobilização de nutrientes (Ding *et al.* 2016). Na Figura 5 encontram-se os potenciais efeitos do *biochar*.



**Figura 5** - Possíveis efeitos do *biochar* na retenção de nutrientes no solo e absorção de nutrientes por parte das plantas. Adaptado de Gunarathne *et al.* (2017)

### 2.3.3. Comunidades do solo

Existe um aumento do interesse na aplicação de *biochar* como uma forma de gerir os organismos do solo, porém, pequenas mudanças na biota do solo induzidas pela aplicação de *biochar* são igualmente preocupantes. As características microbianas do solo são largamente afetadas pela cadeia de alimentação existente. Além disso, a estrutura trófica existente na comunidade de organismos no solo depende da quantidade, qualidade e distribuição da matéria orgânica.

Segundo Thies *et al.* (2015), as comunidades bióticas do solo podem ser influenciadas pela adição de *biochar* de diferentes formas:

- (1) As partículas de *biochar* podem servir como habitat para microrganismos, protegendo-os da predação ou dissecação (Steinbeiss *et al.* 2009; Lehmann *et al.* 2011);
- (2) *Biochar* pode modificar fatores abióticos que poderão dar vantagens competitivas a algumas populações em relação a outras, por exemplo, pelo ajustamento do pH ou modificar a presença e disponibilidade de compostos tóxicos (McCormack *et al.* 2013);
- (3) *Biochar* poderá ser usado como uma fonte de energia e nutrientes minerais (Saito & Muramoto, 2002; Warnock *et al.* 2007; Ameloot *et al.* 2013), que poderá induzir mudanças na composição da comunidade;
- (4) *Biochar* pode modificar a comunicação entre a biota do solo através da adsorção de moléculas de sinalização importantes (Masiello *et al.* 2013);

(5) Tipos de plantas e comunidades de plantas têm relações entre si, modificações da biota do solo poderão levar a alterações na relação planta-solo-*biochar* (Bever *et al.* 2010);

(6) *Biochar* poderá alterar a cadeia de alimentação, ou seja, modificando cima-baixo a regulação da fauna do solo ou baixo-cima, pela modificação da qualidade do substrato C e a sua disponibilidade para bactérias e fungos do solo (McCormack *et al.* 2013).

Segundo Thies *et al.* (2015), estes potenciais mecanismos que levam a mudanças nas comunidades do solo não são mutuamente exclusivos e poderão atuar simultaneamente. Por isso, é um desafio conseguir separar estes mecanismos para serem observados depois da adição de *biochar* ao solo. Além disso, referem que deve existir alguma prudência na interpretação dos dados, porque as características de adsorção do *biochar* podem interferir com muitos métodos usados para caracterizar as populações microbianas e as suas atividades, especialmente aqueles que são baseados na extração de solo. As comunidades microbianas do solo são altamente sensíveis a fatores edáficos-climáticos e de gestão do solo, incluindo *inputs* de matéria orgânica (Thies & Grossman, 2006) como o *biochar*.

Thies *et al.* (2015) referem ainda que as formas como o *biochar* pode afetar a biota do solo são provavelmente diferentes das observadas com a adição de matéria orgânica “standard” pois a persistência do *biochar* faz com que seja pouco significativa a sua contribuição para a disponibilização de carbono, depois da decomposição de bio-óleo ou condensados iniciais, existentes à superfície, após a pirólise. Além disso, o *biochar* não é uma substância uniforme, especialmente quando consideramos os efeitos na biota do solo. A influência do *biochar* nas comunidades microbianas do solo também será fortemente influenciada pelo tempo de residência no solo e pelas características do mesmo.

## 2.4. Efeito das proporções de *biochar* na produtividade das culturas

Diversos estudos têm sido feitos para avaliar o efeito do *biochar* na produtividade das culturas. Chan *et al.* (2007) investigaram a aplicação de 3 diferentes proporções de *biochar* (10, 50 e 100 t/ha) com e sem adição de azoto (100 kg N ha<sup>-1</sup>), num ensaio em vasos. O solo utilizado para o estudo foi um solo argiloso de clima semiárido. Na ausência de fertilizante azotado, a aplicação de *biochar* ao solo não originou aumento do rendimento da colheita de *Raphanus sativus*, mas aquando da aplicação de *biochar* com fertilizante azotado observou-se um aumento do rendimento da colheita com o aumento das proporções aplicadas, evidenciando o papel do *biochar* em aumentar a eficiência do uso de N pela planta. Chan *et al.* (2007) referem ainda que observaram mudanças significativas no pH, carbono orgânico e CTC do solo nos vasos com aplicação de doses de *biochar* superiores a 50 t/ha.

Noutro estudo, McDonald *et al.* (2019) aplicaram *biochar* em duas proporções (6 t/ha e 24 t/ha) com e sem composto. O *biochar* utilizado era alcalino (pH= 8,1) e fez aumentar o pH do solo (> 0,5), à superfície entre os 0-15 cm de profundidade. O solo onde foi feita a

adição de *biochar* continha elevados níveis de metais e cátions de troca (K, Ca e Mg) em comparação ao solo não tratado. Nenhum dos tratamentos de *biochar* ou composto aumentaram o rendimento da colheita (*Brassica oleracea*) comparado ao controle.

Trupiano *et al.* (2017) reportaram que a correção de um solo pobre em nutrientes com *biochar* em conjugação com composto, induziu positivamente o crescimento de alface, tendo um efeito positivo nas características químicas e microbiológicas do solo.

Biederman & Harpole (2013) efetuaram uma meta-análise de 371 estudos independentes com o objetivo de analisar os efeitos de *biochar* na produtividade de plantas e ciclo de nutrientes, onde reportaram que, apesar da variabilidade relativa ao clima e ao solo, a adição de *biochar*, resultou, em média, num aumento do rendimento das colheitas de biomassa aérea, um aumento na biomassa microbiana do solo, e nas concentrações de K, P, N e carbono total no solo comparado às condições de controle. O pH do solo também tendeu a aumentar, tornando-se menos ácido, depois da adição de *biochar*.

Finalmente, num estudo em vasos, Carter *et al.* (2013) reportaram que a aplicação de *biochar* de casca de arroz nas proporções de 50-150 g kg<sup>-1</sup> levou a efeitos positivos no crescimento de alface e couves, com e sem fertilizante orgânico local, num solo arenoso e ácido, típico do Camboja. A aplicação de *biochar* e fertilizante orgânico alterou a estrutura física do solo (densidade aparente) e modificou as propriedades químicas do solo (pH, CTC e disponibilidade de nutrientes) e o impacto estendeu-se durante três ciclos produtivos (alface-couve-alface). A produtividade do 1º ciclo mostrou maiores ganhos do que a mesma cultura no 3º ciclo (para a alface em solo não fertilizado organicamente). Para manter os benefícios de crescimento das plantas, era provável que uma reaplicação de *biochar* fosse necessária (Carter *et al.* 2013). Porém, as proporções utilizadas de *biochar* (150 g kg<sup>-1</sup>) representariam no contexto de campo, um valor de 167 Mg ha<sup>-1</sup>, o que não é viável economicamente ou logisticamente, referindo, porém, que tais proporções seriam possíveis de ser utilizadas em horticultura de camas elevadas ou utilizando *grow bags*. Carter *et al.* (2013) afirmam que as elevadas proporções de *biochar* utilizadas não reduziram a produção de alface relativamente ao controle, mesmo nos casos onde foi adicionado fertilizante orgânico. Assim, sugerem que a adsorção do azoto pelo *biochar* de casca de arroz não reduziu a disponibilidade de azoto para as plantas.

Baronti *et al.* (2010) reportaram que, com a aplicação de 10 t/ha de *biochar* de resíduos agrícolas, obtiveram 10% e 6% de aumento na produção de grão de trigo e de milho (*Triticum durum* L. e *Zea mays* L.), respetivamente. Com a aplicação de 60 t/ha do mesmo *biochar* obtiveram o valor mais alto de matéria seca, e a partir desta proporção, uma diminuição na biomassa foi observada.

Chan *et al.* (2007) reportaram que a aplicação de 10, 50 e 100 t/ha de *biochar* de resíduos orgânicos não teve aumentos no rendimento da colheita (*Raphanus sativus*) na

modalidade de não fertilizado (N). Porém, nas aplicações superiores a 50 t/ha mudanças na qualidade do solo ocorreram, incluindo pH, carbono orgânico, CTC, bem como nas propriedades físicas, com o aumento da capacidade de campo.

Finalmente, Pandit *et al.* (2018) estudaram a aplicação de *biochar* (0 t/ha, 5 t/ha, 10 t/ha, 15 t/ha, 25 t/ha e 40 t/ha) em solos do Nepal durante 3 anos, caracterizados pela fraca retenção de nutrientes e armazenamento de água. Durante o 1º ano, não se evidenciaram efeitos positivos no rendimento da colheita (milho e mostarda), no 2º ano o rendimento do milho aumentou significativamente em 50%, 47% e 93% e o rendimento de mostarda em 96%, 128% e 134%, consequência da aplicação de 15 t/ha, 25 t/ha e 40 t/ha de *biochar*, respectivamente. Um aumento significativo também aconteceu no 3º ano. Um aumento do rendimento nas duas culturas estava correlacionado significativamente com a disponibilidade de K e P, pH, % carbono orgânico total e CTC, aumentando quanto maior fosse a adição de *biochar*.

Diferentes proporções de *biochar* têm sido utilizadas com o objetivo de encontrar qual seria a mais adequada às condições específicas de cada solo e condições climáticas, porém a especificidade cria o problema de falta de abrangência para outras condições climáticas. Assim, será necessário estudar os efeitos para cada condição de solo e cultura.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Produção de *biochar*

A biomassa utilizada para a experiência foi cana de *A. donax* escolhendo-se apenas canas mais secas e de cor “amarelada”, em detrimento de canas em verde difíceis de serem manuseadas (cortar e triturar). As canas foram cortadas com serra de mão para serem transportadas em segurança (< 40 cm) (Figura 6). A biomassa foi coletada numa parcela de terreno agrícola em Malveira, Mafra, Portugal (38°55'30.6"N 9°15'48.7"O). A biomassa de *A. donax* foi armazenada em sacos de plástico em local seco à temperatura ambiente.

A operação de secagem foi realizada durante 48 horas a 70 °C em estufa.

A trituração da biomassa foi realizada com o auxílio de um triturador de jardim (Black & Decker GS1800); devido à variedade de dimensões obtidas foi essencial a sua crivagem, utilizando-se uma malha de 20 mm, obtendo-se lascas de *A. donax* (Figura 7).

As lascas de *A. donax* (< 20 mm) obtidas, foram homogeneizadas e armazenadas em um só recipiente em local seco, até serem utilizadas.

Amostras de lascas, de aproximadamente 100 g, foram separadas e envolvidas em folha de alumínio convencional e armazenadas em laboratório à temperatura ambiente.

Para a produção de *biochar* utilizou-se uma mufla de laboratório (Nabertherm GmbH LE 14/11/B150) que, como referido por Nunes *et al.* (2020), pelo fácil manuseamento e fácil acesso se adapta eficazmente a realização de produtos de termodecomposição.

O *biochar* foi produzido a 350 °C com um tempo de combustão de 60 minutos recorrendo-se às amostras de lascas de 100 g (1 pacote de alumínio) (Figura 8). Fizeram-se 11 lotes de 6 pacotes de alumínio cada. As temperaturas da pirólise foram aumentadas até ao valor desejado, à taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os valores definidos de 350 °C e o tempo de combustão de 60 minutos, justificam-se, pelo facto de serem os valores mínimos necessários para que fosse visível o efeito de pirólise da biomassa (Fahmy *et al.* 2018) em toda a extensão das amostras. Além disso, valores mais altos de temperatura e tempo de combustão levam a rendimentos de *biochar* mais baixos (Liu *et al.* 2017).

Deixou-se arrefecer a mufla até 50 °C antes de se retirar os pacotes de alumínio (Figura 9).

As massas de *biochar* foram registadas e as amostras foram trituradas para passar um crivo de malha 2 mm. Para o cálculo do rendimento de *biochar* utilizou-se a seguinte equação ( $\eta$  – rendimento (%);  $m$  – massa (g)):

$$\frac{m_{biochar}}{m_{biomassa}} \times 100\% = \eta_{biochar} \quad [1]$$

$m_{\text{biomassa}}$  – massa do pacote de alumínio anteriormente à pirólise

$m_{\text{biochar}}$  – massa do pacote de alumínio posteriormente à pirólise

A utilização de *biochar* com granulometria < 2 mm é justificada por três fatores: pelo facto das análises ao solo no final da experiência serem realizadas de forma padrão com quantidades muito baixas e crivadas a 2 mm, ou seja, perder-se-ia todo o *biochar* antes das análises; pelo facto de existir um impacto positivo de baixas granulometrias de *biochar* na colheita (Mendonça, 2017) e, finalmente, pela tentativa de aumentar o rácio área/volume e melhorar os efeitos esperados nas propriedades do solo (Baronti *et al.* 2010).

Posteriormente à crivagem com malha de 2 mm, todo o *biochar* foi bem misturado e armazenado em sacos de plástico à temperatura ambiente e em local seco, até ser utilizado.



**Figura 6** – *A. donax* após corte com serra de mão (< 40 cm de comprimento).



**Figura 7** - Lascas de *A. donax* obtidas após secagem, trituração e crivagem com malha de 20 mm.



**Figura 8** - Colocação de 6 pacotes de alumínio (lote) (6 x 100 g) na mufla para produção de *biochar*.



**Figura 9** - Arrefecimento dos pacotes de alumínio de um lote após produção de *biochar* em mufla.

### 3.2. Solo

Utilizou-se a camada superficial (0-20 cm) de um Arenossolo éutrico (IUSS Working Group WRB, 2014), recolhido no concelho do Montijo. O solo é arenoso-franco e no Quadro 1 encontram-se sumarizadas as características granulométricas e texturais do solo utilizado no ensaio experimental.

A textura do solo foi determinada através de uma análise granulométrica em que a areia grossa foi determinada por crivagem, a areia fina por sedimentação e decantação, e o limo e a argila por pipetagem, tendo sido as sedimentações controladas através da aplicação da lei de Stokes e a pipetagem realizada com uma pipeta de Robinson (Póvoas & Barral, 1992).

**Quadro 1** - Características granulométricas e texturais do solo utilizado no ensaio experimental

<b>Parâmetros do solo</b>	
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	687
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	193
Limo (g kg <sup>-1</sup> )	94
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	26
<b>Textura</b>	<b>Arenoso-franco</b>

Antes de ser utilizado no ensaio, o solo foi seco ao ar, crivado por uma malha de 5 mm, homogeneizado e armazenado até ser utilizado. No Quadro 2 encontram-se sumarizadas as propriedades químicas do solo original utilizado no ensaio experimental.

A utilização deste tipo de solo, ou seja, de textura grosseira e com baixa quantidade de matéria orgânica, pH ácido e baixa condutividade elétrica justifica-se pela vasta quantidade de estudos realizados com solos de baixa fertilidade que obtiveram efeitos significativos nas suas propriedades físicas e químicas aquando da aplicação de *biochar*.

**Quadro 2** - Propriedades químicas do solo original utilizado no ensaio experimental. Resultados expressos à matéria seca

Parâmetros	Unidades	Resultados	Parâmetros	Unidades	Resultados
M.Orgânica	(g kg <sup>-1</sup> )	4,7	Na troca	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,019
pH (1:2.5)	-	5,69	K troca	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,068
CE (1:2.5)	(mS cm <sup>-1</sup> )	0,03	Ca troca	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,691
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	60,80	Mg troca	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,131
K <sub>2</sub> O extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	25,78	Soma catiões não ácidos	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,909
Mn extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	3,20	Acidez troca	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,748
Zn extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	2,08	CTC <sub>efetiva</sub>	(cmol <sub>+</sub> kg <sup>-1</sup> )	1,657
Cu extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	1,16			
Fe extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	24,39			
B extraível	(mg kg <sup>-1</sup> )	0,13			

### 3.3. Delineamento experimental

Vasos de plástico (3 L) foram preparados com o solo arenoso (4,5 kg/vaso) e misturados com cinco doses de *biochar*, equivalentes a: 0 t/ha (controlo), 20 t/ha, 40 t/ha, 80 t/ha, 160 t/ha (Quadro 3). Foram asseguradas quatro replicações por dose, num delineamento completamente casualizado, totalizando 20 vasos (Figura 10). A quantidade de *biochar* aplicado por vaso foi calculada assumindo que a camada arável de um solo tem a profundidade de 20 cm e que, conseqüentemente, o volume de solo num hectare de terreno é de 2000 m<sup>3</sup>.

Plantas de alface (*Lactuca sativa* L.) com 2 semanas de vida foram transplantadas (uma por vaso) de tabuleiros de sementeira (Figura 11).

Realizaram-se quatro fertilizações ao longo de toda a experiência: à transplantação e 14, 35 e 49 dias após a transplantação. Em cada aplicação veicularam-se 200 mg N (através de uma solução de nitrato de amónio - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), num total de 800 mg N/vaso.

Uma semana previamente à transplantação, todos os 20 vasos foram regados, com água desionizada, a 70% da capacidade máxima de retenção de água (0,65 L/vaso).

Para determinar a capacidade máxima de retenção de água, preparou-se um vaso extra de cada modalidade, registou-se o peso “seco” e, de seguida, cada vaso (solo+biochar) foi saturado com água. Após a saturação, deixou-se drenar durante 48 horas e registou-se o peso final. Por diferença de peso, calculou-se a designada “capacidade máxima de retenção de água” de cada vaso de cada modalidade. Durante o ensaio, cada vaso foi regado regularmente com água desionizada, por peso, até se atingir 70% da capacidade máxima de retenção de água.

Durante as 9 semanas do ensaio (15 de janeiro a 19 de março), fizeram-se duas aplicações de deltametrina (Decis Bayer – 0,3 g/L) para controlo de pragas e uma aplicação de fenehexamida 50% (p/p) (Sonar iqv Portugal) para tratamento de *Botrytis cinerea*.

O estudo foi realizado na estufa do Horto Químico Agrícola "Prof. Boaventura de Azevedo" no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa (38°42'29.4"N 9°11'06.5"O), com luz natural característica da estação invernal (janeiro a março) com flutuações de temperatura entre 1 °C e 31 °C e temperatura média de 16 °C.

**Quadro 3** - Dados relativos às diferentes doses de *biochar* aplicadas

Quantidade de <i>biochar</i> aplicada			
t/ha	g/vaso	cm <sup>3</sup> /vaso	% no vaso
0	0	0	0
20	30	75	2,5
40	60	150	5,0
80	120	300	10,0
160	240	600	20,0



**Figura 10** - Pespertiva dos vasos com solo mais *biochar* (160 t/ha).



**Figura 11** – Plantas de alface após transplantação para os 20 vasos.

### 3.4. Processo de colheita: planta e solo

Nove semanas após a transplantação (Figura 12), foi efetuada a medição da intensidade de cor verde das folhas de cada planta (correlacionada com os níveis de clorofila) através de um medidor portátil de clorofila (SPAD-502 Plus), calculando-se a média de quatro medições aleatórias realizadas por planta.

Após 9 semanas (Figura 13), foi realizada a colheita da parte aérea (corte à superfície do solo) utilizando-se uma tesoura de poda convencional. Posteriormente, para a coleta da raiz recorreu-se a um recipiente plástico (20 L) e despejou-se o vaso (solo + raiz) dentro do recipiente de forma a separar a raiz do solo. Cada raiz foi limpa e lavada com água desionizada, retirando-se a turfa e solo restante. A raiz perdeu a água resultante da lavagem à temperatura ambiente (28 °C) durante 3 horas (Figura 14).

Durante o processo de colheita, determinou-se o peso fresco da parte aérea, utilizando-se uma balança digital (Mettler PJ 12), de seguida, a parte aérea foi lavada com água desionizada e colocada em estufa (96 horas a 65°C). O peso fresco da raiz foi registado, utilizando-se uma balança digital (Mettler PJ 12), posteriormente, a raiz foi colocada em estufa (96 horas a 65 °C).

Após secagem da parte aérea, registou-se o peso seco (Mettler PJ 12) e efetuou-se a moenda da parte aérea da planta (Moulinex A327R1), que se armazenou em recipiente de plástico em local seco para posterior análise. Após a secagem em estufa da raiz, registou-se o peso seco (Mettler PJ 12).

Finalmente, após o processo de colheita, o solo em cada vaso, foi misturado e seco à temperatura ambiente e posteriormente crivado com malha de 2 mm, colocando-se em sacos de plástico e armazenado em local seco para posterior análise em laboratório.



**Figura 12** - Perspetiva geral do crescimento das plantas após 9 semanas de ensaio.



**Figura 13** - Perspetiva do crescimento das 5 doses anteriormente à colheita (à esquerda 0 t/ha e à direita 160 t/ha)



**Figura 14** - Perspetiva das raízes das 5 doses de *biochar* (à esquerda 0 t/ha e à direita 160 t/ha)

### 3.5. Análise laboratorial: *biochar*

O *biochar*, após homogeneizado, foi analisado para diferentes parâmetros.

A humidade da amostra ( $H_{amostra}$ ) e a matéria seca ( $MS_{amostra}$ ) foram determinadas através de análise gravimétrica, calculada pela diferença do peso (g) da amostra antes e depois de seca em estufa (Heraeus Kendro T12) à temperatura de 105 °C, até atingir peso constante.

A percentagem de cinza foi determinada através de análise gravimétrica, pela relação entre o peso (g) da amostra antes e após a sua ignição em mufla (Nabertherm GmbH LE 14/11/B150) à temperatura de 550 °C durante 3 horas.

O pH da amostra foi medido utilizando um potenciómetro (Orion 3-star benchtop) em  $H_2O$  num rácio 1:5 de *biochar*: volume extratante ( $H_2O$ ).

A condutividade elétrica da amostra (CE) foi medida utilizando um condutivímetro (Orion star A212) em  $H_2O$  num rácio 1:5 de *biochar*: volume extratante ( $H_2O$ ).

O carbono total ( $C_{tot}$ ) foi determinado através de um processo de combustão a 1200 °C e posterior deteção de  $CO_2$  por radiação infravermelha num analisador elementar de carbono (Analytikjena multi EA 4000) das amostras previamente pesadas (0,5 g) numa balança digital (Mettler AE200).

O azoto total ( $N_{tot}$ ) foi determinado pelo método de Kjeldahl (Horneck & Miller, 1998). Uma amostra de 0,25 g foi digerida na presença de ácido sulfúrico concentrado (6 mL) e selénio (catalisador) a 340 °C, até a obtenção de um digerido incolor (cerca de 5 horas de digestão). Após a digestão e o arrefecimento da amostra, foi adicionada água até o volume final de 50 mL. O azoto, neste extrato, foi quantificado num autoanalisador de fluxo segmentado de marca Skalar, modelo SAN<sup>plus</sup> System (Skalar Analytical B.V., Breda, Holanda), usando o método de Berthelot (Houba *et al.*, 1989).

A determinação dos elementos fósforo total (P), enxofre total (S), sódio total (Na), potássio total (K), cálcio total (Ca), magnésio total (Mg), ferro total (Fe), cobre total (Cu), zinco total (Zn), manganês total (Mn), boro total (B), crómio total (Cr), chumbo total (Pb), níquel total (Ni), cádmio total (Cd) foi efetuada por via húmida, após digestão com *aqua régia*, metodologia adaptada da Norma Europeia EN 13650 (CEN, 2001). Uma amostra de 0,25 g foi digerida por 9 mL de HCl (ácido clorídrico) a 37% e 3 mL de ácido nítrico a 65%, a 105 °C durante 165 minutos. Após a digestão e o arrefecimento da amostra, foi adicionada água até ao volume final de 50 mL. Depois de homogeneizar e decantar, retirou-se 10 mL de sobrenadante e quantificou-se os elementos por espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), num ICP-OES de marca Unicam, modelo model iCAP7000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachuset, Estados Unidos).

Os procedimentos e análises ao *biochar* foram na sua totalidade realizados no Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

### 3.6. Análise laboratorial: planta

Para analisar quimicamente a parte aérea da planta utilizaram-se as amostras previamente secas a 65 °C e moídas. A parte aérea de cada planta (amostra) foi analisada individualmente para os seguintes parâmetros químicos.

A matéria seca ( $MS_{amostra}$ ) foi obtida por medição gravimétrica do peso (g) da amostra, antes e após atingir peso constante em estufa à temperatura de 105 °C, tal como referido em 3.5.

A determinação do azoto total (N) foi realizada segundo o método de Dumas de obtenção de azoto de uma amostra, através de um processo de combustão (700-800 °C) e posterior deteção dos gases das amostras ( $N_2$ ) recorrendo-se a um analisador elementar de azoto, metodologia adaptada da Norma Europeia EN 13654 (CEN, 2001).

A determinação dos elementos fósforo total (P), enxofre total (S), sódio total (Na), potássio total (K), cálcio total (Ca), magnésio total (Mg), ferro total (Fe), cobre total (Cu), zinco total (Zn), manganês total (Mn), boro total (B), crómio total (Cr), chumbo total (Pb), níquel total (Ni), cádmio total (Cd) foi efetuada por via húmida, após digestão com *aqua régia*, metodologia adaptada da Norma Europeia EN 13650 (CEN, 2001), e já referida em 3.5.

### 3.7 Análise laboratorial: solo

Amostras de solo original e pós-colheita preparadas previamente em sacos de plásticos (3 L) e armazenadas em local seco foram analisadas individualmente para diferentes parâmetros químicos e físicos.

O pH da amostra foi medido utilizando um potenciômetro (Orion 3-star benchtop) em H<sub>2</sub>O num rácio 1: 2.5 de peso solo: volume extratante.

A condutividade elétrica da amostra (CE) foi medida utilizando um condutímetro (Orion star A212) em H<sub>2</sub>O num rácio 1: 2.5 de peso solo: volume extratante.

O carbono total (C<sub>tot</sub>) em %, foi determinado através de um processo de combustão a 1200 °C e posterior deteção de CO<sub>2</sub> por radiação infravermelha num autoanalisador químico (Analytikjena multi EA 4000) das amostras previamente pesadas (0,5 g) numa balança digital (Mettler AE200).

A matéria orgânica (M.O.) foi determinada pela seguinte equação (*leitura* – C<sub>tot</sub> (%)), baseada no princípio de que a M.O. do solo apresenta em média um teor de C de 58%:

$$C_{tot} \times 1,724 = \% \text{ M.O.} \quad [2]$$

O fósforo e o potássio extraíveis foram determinados após extração com uma solução de lactato de amónio e ácido acético tamponizada a pH 3,75 (designada por solução de Egner-Rihem), na proporção solo: solução extrativa de 1:20 (m/v), após 2 horas de agitação (Póvoas & Barral, 1992). No extrato assim obtido, quantificou-se o potássio e o fósforo por espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), num ICP-OES de marca Unicam, modelo iCAP7000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachuset, Estados Unidos).

Catiões não ácidos (Na, K, Ca, Mg) foram determinadas por extração num rácio 1:15 de peso solo: acetato de amónio (1N), agitado mecanicamente (J.P. Selecta Rotabit) e centrifugado (Eppendorf Centrifuge 5804). No extrato assim obtido, quantificaram-se os catiões não ácidos por ICP-OES, no equipamento referido anteriormente.

Acidez de troca foi determinada por extração num rácio 1:10 de peso solo: solução de cloreto de potássio 1M, e posterior titulação ácido-base, com NaOH ( $\pm$  0,05 N), utilizando o indicador fenolftaleína e um dosificador automático (Metrohm 775 Dosimat).

Os micronutrientes catiões Cu, Fe, Zn e Mn extraíveis foram quantificados após extração com uma solução de ácido acético 0,5 M, acetato de amónio 0,5 M e EDTA 0,02 M (designada por solução de Lakanen e Ervio), na proporção solo: solução extrativa de 1:10 (m/v), após 30 minutos de agitação (Lakanen & Ervio, 1971). No extrato assim obtido, quantificou-se o Cu, Fe, Zn e Mn por ICP-OES, no equipamento referido anteriormente.

O boro extraível (B), foi quantificado após extração com água fervente, na proporção solo: água fervente de 1:2 (m/v), durante 10 minutos (Gupta, 1993). No extrato assim obtido quantificou-se o boro por ICP-OES, no equipamento referido anteriormente.

Para caracterizar as condições relativas à retenção de água no solo, foram determinadas duas constantes de humidade: os teores de água às pressões de - 33 kPa e de -1500 kPa. Para o efeito seguiu-se a metodologia descrita por Póvoas & Barral (1992) saturando com água destilada as amostras da fração fina do solo colocadas, respetivamente, em anéis metálicos, sobre uma placa de porcelana porosa dentro da panela de pressão L.A. Richards (5 bar pressure plate extractor CAT. #1600), onde foi introduzido ar comprimido a uma pressão de 0,33 bar (- 33 kPa), e em anéis de borracha, sobre uma membrana de pressão L.A. Richards, ajustada a um prato cerâmico coberto de rede metálica (15 bar ceramic plate extractor CAT. #1500) onde foi introduzido ar comprimido a uma pressão de 15 bar (- 1500 kPa).

Após terminarem as extrações dos excessos de água, os teores de água retida nas amostras às pressões de -33 kPa e de -1500 kPa, foram determinados por pesagem (Kern EMB 2000-2) e secagem numa estufa a 105 °C.

O teor de água utilizável pelas plantas ( $\Theta_{\text{utilizável}}$ ) foi calculado pela diferença entre o valor da capacidade de campo ( $\Theta_{\text{CC}}$ ) e o valor do coeficiente de emurchecimento ( $\Theta_{\text{CE}}$ ) (Costa, 1975; Weil & Brady, 2017). Para o efeito, o valor da capacidade de campo (água que o solo tem capacidade para reter) foi estimado a partir do teor de água à pressão de -33 kPa, utilizando a curva de correlação proposta por Colman (1947) e adaptada por Costa (1975), enquanto o valor do coeficiente de emurchecimento (teor de água abaixo do qual as plantas entram em emurchecimento permanente e morrem) foi tomado como equivalente ao teor de água à pressão de -1500 kPa, como proposto por Costa (1975) e Weil & Brady (2017).

Os métodos utilizados e as análises químicas às amostras de solo e parte aérea da planta foram na sua totalidade realizados no Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas, enquanto que os procedimentos e análises físicas a água do solo foram na sua totalidade realizados no laboratório de Pedologia, ambos no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

### 3.8. Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos a uma análise de variância, assumindo-se os pressupostos da ANOVA, usando o programa computacional “Statistix versão 10”, para detecção de diferenças significativas entre as diferentes modalidades, para todos os parâmetros avaliados.

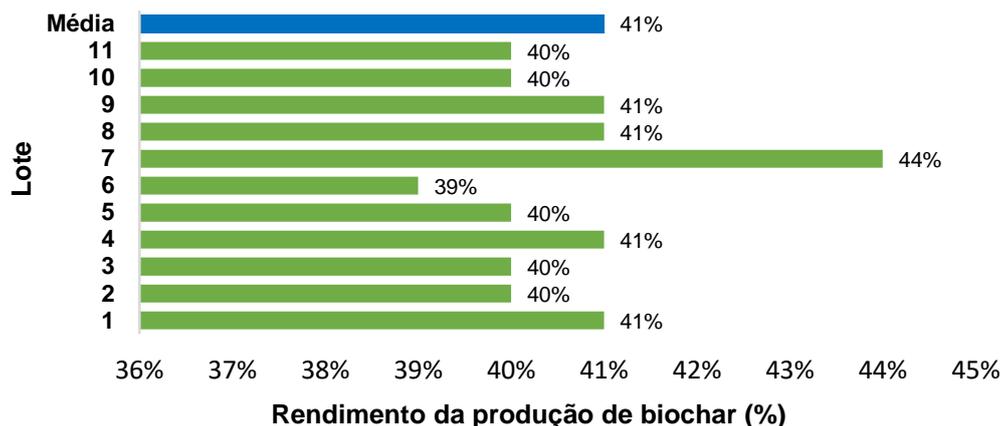
A comparação de médias *à posteriori* foi feita pelo teste LSD (*least significant difference*) apenas nos casos em que a ANOVA revelou diferenças significativas entre os tratamentos ( $P < 0,05$ ). Para a análise de regressão e apresentação de todos os resultados estatísticos, utilizou-se o programa computacional Microsoft Excel 2016.



## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Rendimento e caracterização do *biochar*

O rendimento da produção de *biochar* (11 lotes com 600 g biomassa/lote) foi em média 41% (Figura 15). O valor máximo foi obtido no lote 7, com 44%, e o valor mínimo no lote 6 com 39% de rendimento de *biochar*, com um desvio-padrão de 1,286%, um erro padrão de 0,388% e uma variância da amostra de 0,017%.



**Figura 15** - Valores médios do rendimento de produção de *biochar* (%) para os 11 lotes produzidos em mufla (600 g biomassa/lote) e média aritmética geral.

Os resultados obtidos no presente trabalho, para o valor médio do rendimento da produção de *biochar* de *A. donax*, são semelhantes aos obtidos por Zheng *et al.* (2013), que reportaram um rendimento de 41,7% na produção de *biochar* de *A. donax* em mufla, e por Liu *et al.* (2017) que reportaram um rendimento de produção de *biochar* de *A. donax* de 41%, para igual temperatura, tempo de combustão e taxa de aquecimento que o presente trabalho. Assim, os resultados obtidos, são coerentes com o que foi observado pelos dois autores acima referidos.

Porém, os mesmos autores observaram também algumas variações no rendimento da produção de *biochar*. Zheng *et al.* (2013) verificaram diminuições de rendimento da produção de *biochar* com o aumento da temperatura da pirólise, a 300 °C obtiveram um rendimento da produção de *biochar* de 44,4% enquanto que a 600 °C obtiveram um rendimento da produção de *biochar* de 30,6%; Liu *et al.* (2017) reportaram diminuições de rendimento da produção de *biochar* com o aumento do tempo de combustão, tendo verificado, quando este foi estendido de 30 minutos até 3 horas, que o rendimento diminuiu de 35,2% para 23,3% à temperatura de 300 °C e de 22,3% para 18,7% à temperatura de 500 °C. Por outro lado, Saikia *et al.* (2015) observaram que, à temperatura de 350 °C e à taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, a produção

de *biochar* foi de 45,77%, mas à taxa de aquecimento de 40 °C min<sup>-1</sup> foi de 42,38%, valores estes para um tempo de combustão de 30 minutos.

Assim, segundo estes autores, o tempo de combustão, a taxa de aquecimento e a temperatura da pirólise têm efeitos significativos no rendimento da produção de *biochar*.

O *biochar* de *A. donax* produzido foi analisado laboratorialmente e os resultados obtidos são apresentados no Quadro 4.

**Quadro 4** - Propriedades físico-químicas do *biochar* utilizado no ensaio experimental. Resultados expressos à matéria original. Valores de concentração limite do parâmetro adaptados de IBI (2015)

Parâmetros	Unidades	Resultados	Parâmetros	Unidades	Resultados	Limites
Humidade	(%)	1,87	Ca <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	5,00	-
Mat. Seca	(%)	98,13	S <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	3,50	-
Cinza	(%)	7,40	Fe <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	42,9	-
C <sub>tot</sub>	(%)	62,61	Cu <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	3,40	145
pH (1:5)		7,3	Zn <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	5,70	423
CE (1:5)	(mS cm <sup>-1</sup> )	1,12	Mn <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	17,7	-
N <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	3,52	B <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	3,20	-
P <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	1,04	Cr <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	1,90	95
K <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	6,14	Pb <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	1,30	123
Na <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	0,23	Ni <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	< 0,1	48
Mg <sub>total</sub>	(g kg <sup>-1</sup> )	2,33	Cd <sub>total</sub>	(mg kg <sup>-1</sup> )	0,10	1

Assim, é de realçar que o *biochar* de *A. donax* produzido apresentou um valor de pH próximo da neutralidade (7,3), valor este mais baixo que o observado por Zheng *et al.* (2013), que foi de 8,09, para as mesmas condições de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de combustão.

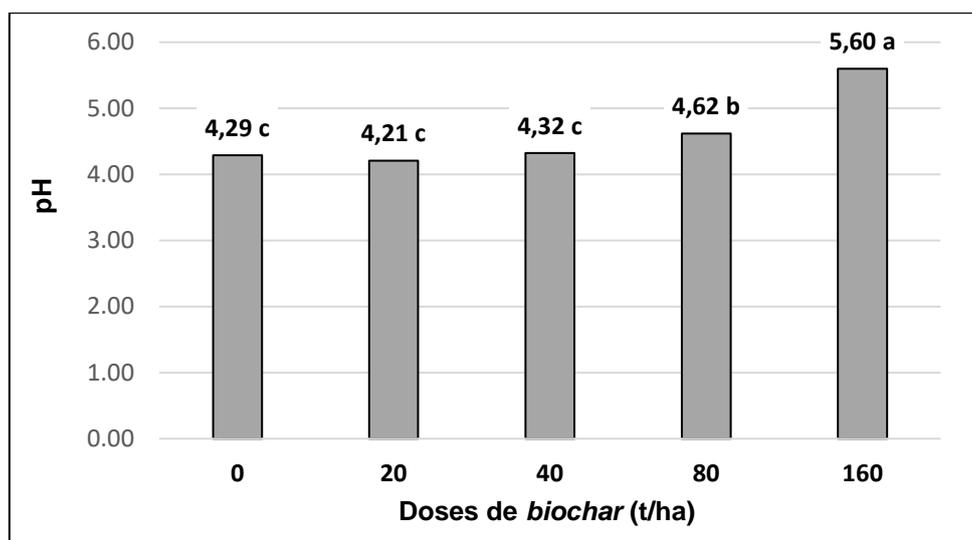
Os valores das concentrações de chumbo, cádmio, níquel, crómio, zinco e cobre encontram-se muito abaixo do nível de toxicidade definido pelo IBI (2015), o que, segundo Puga *et al.* (2015), reflete o tipo de biomassa utilizada bem como o local de origem da mesma, um solo agrícola com baixa concentração de metais contaminantes.

Em relação ao teor de carbono total (%), o valor obtido é relativamente semelhante aos valores apresentados por Zheng *et al.* (2013) para a temperatura de pirólise de 350 °C, de produção de *biochar* de *A. donax*, que obtiveram um teor de C de 66,97%, da mesma ordem de grandeza do valor obtido no presente estudo (62,61%).

## 4.2. Efeito do *biochar* nas características do solo

### 4.2.1. pH, condutividade elétrica e matéria orgânica

Os resultados obtidos indicam um efeito significativo das doses de *biochar* no pH do solo (Figura 16), com as doses de 80 t/ha e 160 t/ha a originarem valores de pH do solo significativamente superiores ao do controlo (sem *biochar*). O valor médio do pH do solo aumentou de 4,29 no controlo, para 4,62 e 5,60 nas doses de 80 e 160 t/ha, respetivamente.



**Figura 16** – Valores médios do pH do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios de pH seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).

No presente estudo, as doses de 20 t/ha e 40 t/ha não provocaram diferenças significativas no pH do solo face ao controlo. Segundo Biederman & Stanley (2013) os efeitos no pH do solo, após adição de *biochar*, variam em função do pH inicial do solo e do pH do *biochar*. No presente trabalho, o pH do *biochar* foi de 7,3, considerado um pH neutro, logo, a sua influência sobre o aumento do pH do solo seria previsivelmente menor do que a de um *biochar* com pH alcalino. De facto, van Zwieten *et al.* (2010) observaram um efeito não significativo da aplicação de um *biochar* (pH = 7,5) sobre o pH do solo, até à dose de 50 t/ha, semelhante aos resultados obtidos neste trabalho nas doses mais baixas de *biochar* (Figura 16). Além disso, os efeitos do *biochar* no pH do solo foram também referidos por Biederman & Stanley (2013), numa meta-análise, verificando-se que os *biochar* alcalinos tiveram efeitos superiores no aumento do pH do solo em relação aos *biochar* não alcalinos.

No presente estudo, o pH do solo original (anterior ao ensaio) era de 5,7, valor mais alto do que o pH do solo na modalidade controlo, no final do ensaio (pH = 4,29). Assim, a aplicação de nitrato de amónio (um adubo acidificante) bem como as práticas culturais efetuadas, como a rega com água desmineralizada, contribuíram para a diminuição do pH do solo. Desta forma, o *biochar* adicionado, embora neutro, contrariou o efeito acidificante da

prática cultural usada no ensaio, nas doses de 80 t/ha e 160 t/ha, mas não o suficiente para manter ou aumentar o pH do solo face à situação original.

Relativamente à condutividade elétrica (CE) do solo, não se observaram diferenças significativas entre as doses de *biochar* (Quadro 5). Apesar de os dados obtidos indicarem uma tendência de aumento da CE, de 0,69 mS cm<sup>-1</sup> no controlo para 0,86 mS cm<sup>-1</sup> na dose de 160 t/ha, a análise estatística revelou que as mesmas não são significativas.

**Quadro 5** - Valores médios da CE do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em mS cm<sup>-1</sup>. Valores médios de CE seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	CE (mS cm <sup>-1</sup> )
0 t/ha	0,68 a
20 t/ha	0,69 a
40 t/ha	0,82 a
80 t/ha	0,73 a
160 t/ha	0,86 a

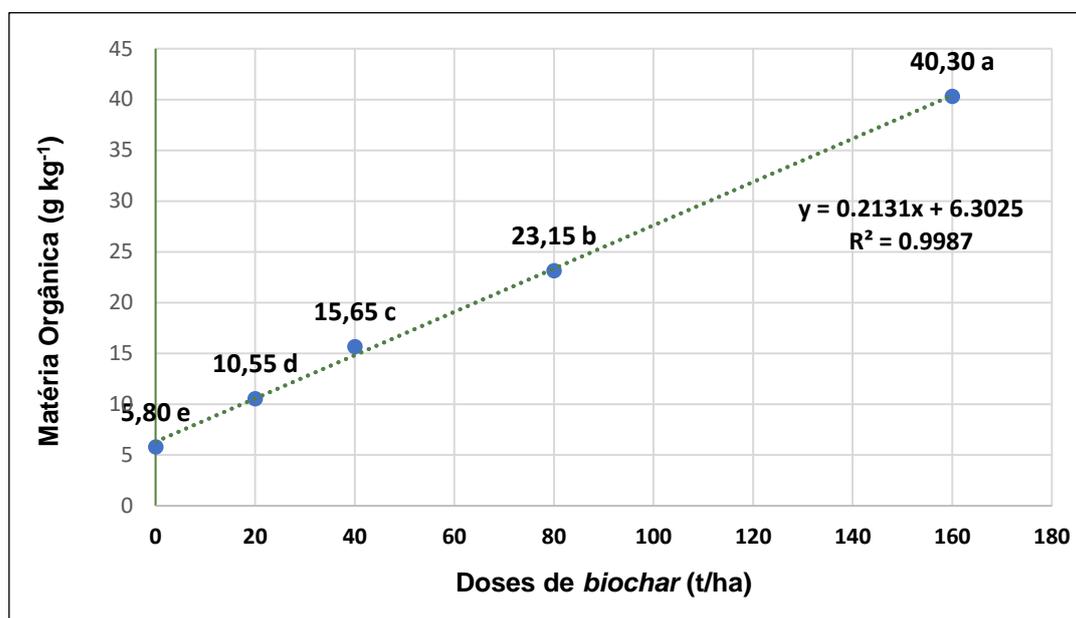
Assim, podemos considerar que o efeito do *biochar* sobre a condutividade elétrica (CE) não foi significativo, independentemente das doses aplicadas. Jones *et al.* (2012) reportaram semelhante comportamento num ensaio em campo, com aplicação de *biochar* de madeira e fertilizante azotado, onde a condutividade elétrica não foi alterada de forma significativa pelo *biochar*.

Pelo contrário, Hossain *et al.* (2011) reportaram um aumento significativo da condutividade elétrica pela adição do *biochar*, o que, segundo Schulz *et al.* (2013), poderá estar relacionado com terem utilizado lamas de tratamento de água residuais urbanas, ricas em minerais e nutrientes, em vez de madeira, na produção do *biochar*. Upadhyay *et al.* (2014) também reportaram que *biochar* proveniente de resíduos biológicos aumentou significativamente a condutividade elétrica do solo, principalmente na dose mais alta (100 t/ha).

No presente estudo, a CE sendo uma medida de concentração de sais (Allen *et al.* 2011) poderá indicar que a biomassa de *A. donax*, sendo semelhante à biomassa de madeira, terá valores baixos de concentração de sais, em comparação com biomassa proveniente de chorumes ou lamas de tratamento de água residuais urbanas.

A aplicação de *biochar* teve um efeito significativo no teor de matéria orgânica do solo (Figura 17). Toda as doses proporcionaram um aumento significativo da matéria orgânica face ao controlo, que aumentou de 5,8 g kg<sup>-1</sup> no controlo, para 23,15 g kg<sup>-1</sup> na dose de 80 t/ha e 40,30 g kg<sup>-1</sup> na dose 160 t/ha, correspondendo a um aumento de 299% e 595%, respetivamente. Observou-se, ainda, a existência de uma correlação linear muito forte

( $R^2=0,999$ ) entre a dose de *biochar* aplicada e o teor de matéria orgânica no solo. Segundo a equação da reta ajustada, a cada tonelada de *biochar* aplicada aumentou-se linearmente o teor de matéria orgânica em  $0,21 \text{ g kg}^{-1}$ .



**Figura 17** - Valores médios de matéria orgânica do solo no final do ensaio ( $n=4$ ), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Equação e reta ajustada para os valores médios de matéria orgânica ( $R^2 = 0.9987$ ). Valores de matéria orgânica em  $\text{g kg}^{-1}$  no solo. Valores médios de matéria orgânica seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).

O impacto do *biochar* sobre a matéria orgânica do solo está intimamente ligado à quantidade e composição do *biochar*, que para Lehmann *et al.* (2011), se pode dividir de uma forma geral em carbono recalcitrante, carbono lábil e cinza, referindo também, que a maior diferença entre o *biochar* e outros materiais orgânicos é a existência de uma proporção muito maior de estruturas aromáticas de carbono, que apresentam uma grande estabilidade estrutural. Assim, para Lehmann *et al.* (2011), a estabilidade química de uma grande fração de um dado *biochar*, leva a que os microrganismos não tenham acesso imediato ao carbono como fonte de energia, ou de outro nutriente que esteja contido nas estruturas aromáticas de carbono.

É possível que esta estabilidade química das estruturas aromáticas de carbono existentes no *biochar* tenha levado no presente estudo à sua permanência no solo, levando aos aumentos tão significativos da quantidade de matéria orgânica nas doses com aplicação de *biochar*.

Segundo a meta-análise de Crane-Droesch *et al.* (2013), verificou-se um efeito mais significativo do *biochar* na melhoria das propriedades de solos com valores baixos de pH, CTC e carbono orgânico, podendo no presente estudo, devido ao solo apresentar condições semelhantes, ter originado uma resposta mais positiva na quantidade de matéria orgânica existente. A composição química do *biochar* aliada à baixa fertilidade do solo utilizado poderão

ser, então, os dois fatores que mais condicionaram o aumento da matéria orgânica com o aumento das doses de *biochar* aplicadas.

#### 4.2.2. Fósforo e potássio extraíveis

A aplicação de *biochar* teve um efeito significativo no fósforo e potássio extraíveis no solo, com as doses de 40 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha a originarem valores de fósforo e potássio extraíveis no solo significativamente superiores ao respetivo controlo (Quadro 6).

Nomeadamente a dose de 160 t/ha originou um aumento do fósforo extraível em 115% e um aumento do potássio extraível em 802% face ao controlo.

**Quadro 6** - Valores médios de fósforo e potássio extraíveis do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> O (mg kg <sup>-1</sup> )
0 t/ha	62,84 c	24,28 d
20 t/ha	73,00 c	22,34 d
40 t/ha	90,31 b	49,66 c
80 t/ha	93,69 b	83,22 b
160 t/ha	135,26 a	219,22 a

Segundo Gunarathne *et al.* (2017) o aumento da concentração de K no solo e o seu armazenamento para as plantas estão dependentes do aumento da CTC do solo, bem como do conteúdo do *biochar* em K disponível para as plantas, referindo que o aumento do pH do solo poderá forçar também a libertação dos catiões K menos disponíveis que se encontram fortemente ligados as partículas do solo.

No presente estudo, o aumento do potássio extraível no solo poderá estar relacionado com o potássio proveniente da aplicação de doses crescentes de *biochar*, que estando numa forma disponível, aliado ao aumento da CTC e pH do solo, origine um aumento da concentração de potássio extraível no solo.

Segundo Gunarathne *et al.* (2017) é possível que os nutrientes disponíveis no *biochar* possam funcionar como aceleradores da produção de ácidos orgânicos que solubilizam o fósforo existente no solo, referindo, ainda, que este efeito é mais acentuado em solos com baixa fertilidade bem como em solos com pH menos ácido (Uzoma *et al.* 2011).

É plausível que a aplicação de doses crescentes de *biochar* rico em fósforo disponível, particularmente em solos com fertilidade reduzida, leve a um aumento do teor fósforo extraível no solo, o que pode explicar os resultados obtidos no presente estudo.

### 4.2.3. Complexo de troca

Relativamente aos cátions não ácidos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) os resultados obtidos demonstram um efeito significativo das doses de *biochar* (Quadro 7), com as doses de 40 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha a originarem aumentos significativos dos três cátions face ao controlo. No caso do  $\text{Ca}^{2+}$  os resultados obtidos não evidenciaram um efeito significativo da aplicação de doses crescentes de *biochar*.

**Quadro 7** - Valores médios dos parâmetros do complexo de troca do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em  $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ . Valores médios em cada parâmetro seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses (t/ha)	$\text{Na}^+$ ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	$\text{K}^+$ ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	SBT ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	Acidez ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	CTC ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )
0	0,03 c	0,06 d	0,82 a	0,27 d	1,19 c	1,24 a	2,42 c
20	0,03 c	0,06 d	0,83 a	0,37 c	1,29 c	1,16 ab	2,45 c
40	0,07 b	0,12 c	0,96 a	0,50 b	1,65 b	1,20 a	2,85 ab
80	0,08 b	0,19 b	0,92 a	0,54 b	1,72 b	0,93 bc	2,65 bc
160	0,10 a	0,48 a	1,07 a	0,81 a	2,46 a	0,75 c	3,21 a

A aplicação de *biochar* provocou, ainda assim, um efeito significativo na soma dos cátions não ácidos (SBT) do complexo de troca do solo (Quadro 7). Sendo as doses de 40 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha as que proporcionaram os aumentos significativos da SBT face ao controlo.

Contrariamente, as aplicações crescentes de *biochar* originaram uma diminuição significativa da acidez de troca (AT) nas doses de 80 t/ha e 160 t/ha face ao controlo (Quadro 7), a análise estatística revelou que as diferenças são significativas.

Relativamente à CTC do solo, os resultados obtidos demonstram também um efeito significativo das doses de *biochar* (Quadro 7), com a dose de 160 t/ha a provocar um aumento significativo da CTC face ao controlo.

De todos os cátions não ácidos, o  $\text{K}^+$  foi o que mais aumentou com o aumento das doses de *biochar*, levando a uma maior disponibilização na CTC do solo, estando em consonância com os aumentos na concentração de potássio extraível, referidos anteriormente.

Ao contrário do observado para os outros cátions, os valores do  $\text{Ca}^{2+}$  de troca variaram pouco, contrariando o que foi verificado por Uzoma *et al.* (2011) e McDonald *et al.* (2019) que observaram aumentos significativos deste cátion na CTC do solo.

Apesar dos valores de  $\text{Ca}^{2+}$  não serem significativamente diferentes com o aumento das doses de *biochar*, existe um ligeiro aumento com o aumento das doses, derivado da existência de cálcio no *biochar*.

Os resultados obtidos demonstram de uma forma geral, um aumento da SBT e uma diminuição da AT do solo. O aumento da SBT do solo estará diretamente relacionado com o aumento das concentrações dos cátions não ácidos e do pH do solo. No caso da diminuição da AT do solo, segundo McDonald *et al.* (2019) um aumento na CTC e do pH do solo, reduz a atividade do Fe e Al, esta redução na disponibilidade dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  impacta a sua concentração e diminui a acidez de troca do solo.

No presente estudo, é possível que este aumento na CTC e no pH do solo tenham uma influência semelhante na diminuição da AT do solo, nas doses de 80 t/ha e 160 t/ha.

Em relação ao  $\text{Na}^+$ , os valores médios aumentam com aplicações crescentes de *biochar*, porém, como verificado no valor médio da percentagem do sódio na CTC ( $\text{Na}^+/\text{CTC}$ ), na dose mais alta o valor é de apenas 3,2% (Quadro 8), valor este que não apresenta riscos significativos para a sodização secundária do solo.

O valor médio da relação  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  diminuiu com o aumento das doses de *biochar* (Quadro 8), o que se pode explicar pelo aumento significativo  $\text{Mg}^{2+}$  na CTC do solo ( $\text{Mg}^{2+}/\text{CTC}$ ) e uma variação não significativa do  $\text{Ca}^{2+}$  na CTC do solo ( $\text{Ca}^{2+}/\text{CTC}$ ), contrariamente, o valor médio da relação  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$  aumentou com as doses de *biochar* aplicadas (80 t/ha e 160 t/ha). Na dose de 160 t/ha, a concentração de  $\text{K}^+$  na CTC do solo foi de +700% face ao controlo, enquanto que, para a mesma dose, a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  na CTC do solo foi de +200% face ao controlo, ou seja, o  $\text{K}^+$  aumentou em maior proporção na CTC do solo que o  $\text{Mg}^{2+}$ , o que explica o aumento do valor médio da relação  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ .

**Quadro 8** - Valores médios da relação entre parâmetros do complexo de troca do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	$\text{Ca}^{2+}/\text{CTC}$ (%)	$\text{Mg}^{2+}/\text{CTC}$ (%)	$\text{Na}^+/\text{CTC}$ (%)	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$
0 t/ha	33,0 a	10,9 e	1,5 c	3,01 a	0,24 c
20 t/ha	33,7 a	15,2 d	1,4 c	2,21 b	0,16 c
40 t/ha	33,6 a	17,6 c	2,5 b	1,91 b	0,24 c
80 t/ha	34,6 a	20,2 b	3,0 a	1,71 bc	0,36 b
160 t/ha	33,2 a	25,4 a	3,2 a	1,31 c	0,59 a

#### 4.2.4. Micronutrientes extraíveis

Relativamente aos micronutrientes extraíveis do solo, as doses de *biochar* originaram um efeito significativo nos teores extraíveis dos cinco micronutrientes (Quadro 9), observando-se uma tendência de redução da concentração de todos os micronutrientes extraíveis com o aumento das doses de *biochar*. A dose de 160 t/ha originou um valor médio de teor extraível para todos os micronutrientes mais baixo que o valor médio do controlo.

**Quadro 9-** Valores médios dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e B) extraíveis do solo no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg (mg kg<sup>-1</sup>). Valores médios de cada micronutriente seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	Fe <sub>ext</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu <sub>ext</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn <sub>ext</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn <sub>ext</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	B <sub>ext</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
0 t/ha	26,273 a	1,157 a	3,355 a	9,946 a	0,154 a
20 t/ha	25,882 ab	1,115 ab	3,062 a	8,909 ab	0,152 a
40 t/ha	24,794 ab	1,108 ab	3,005 a	8,052 bc	0,148 ab
80 t/ha	24,119 ab	1,077 b	2,585 b	6,804 c	0,143 ab
160 t/ha	23,631 b	1,064 b	2,553 b	4,882 d	0,132 b

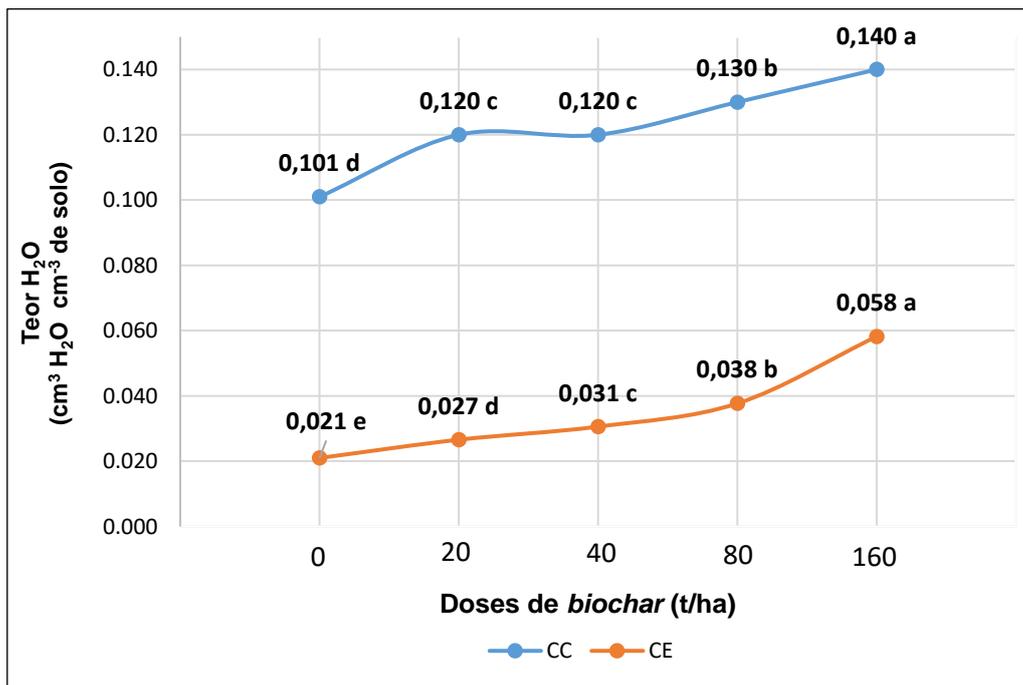
Lentz & Ippolito (2012) observaram que a disponibilidade de Zn, Fe, Cu e Mn é sensível às alterações do pH do solo, sugerindo que, para aumentar da disponibilidade de micronutrientes no solo, o *biochar* utilizado necessitaria de apresentar formas extraíveis em maior concentração ou diminuir o pH do solo, criando as condições para que estes micronutrientes se tornassem mais disponíveis para serem absorvidas pelas plantas. Jeffery *et al.* (2017) sugerem que em solos de clima temperado, o aumento do pH do solo e a consequente imobilização dos micronutrientes (Mn, Fe e B), resultantes da adição de *biochar*, contribuem, em grande parte, para que não ocorram efeitos significativos da aplicação de *biochar* no crescimento das culturas, neste tipo de clima.

É possível que no presente estudo, o aumento do pH verificado para as doses de 80 t/ha e 160 t/ha tenha originado uma diminuição da disponibilidade destes micronutrientes, contrariando o aumento expectável do teor destes micronutrientes com o aumento das doses de *biochar*. No entanto, as alterações no pH do solo, com o aumento das doses de *biochar*, não terão sido suficientes para provocar uma diminuição muito acentuada dos teores de micronutrientes extraíveis no solo.

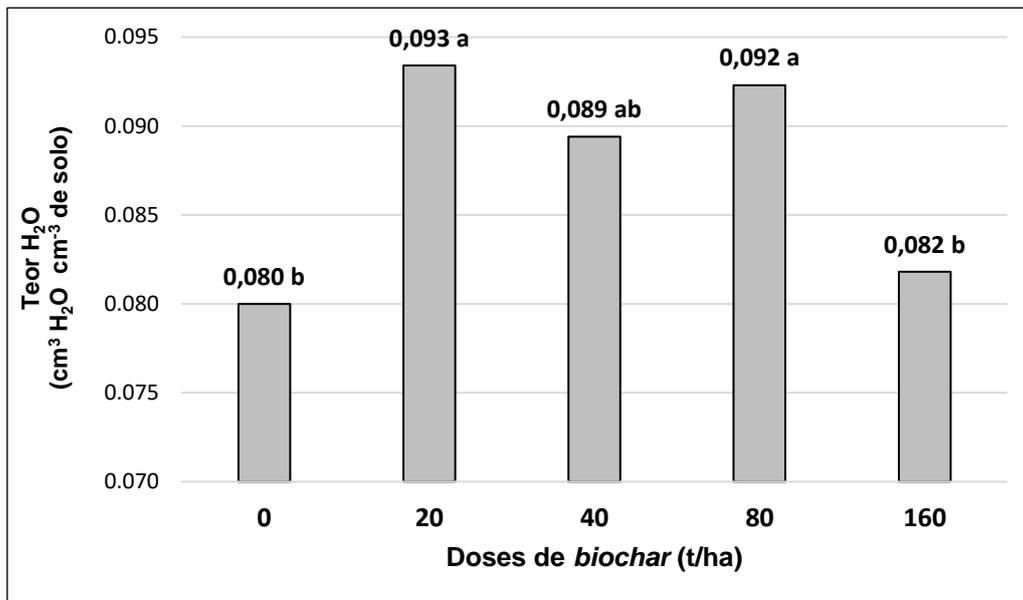
#### 4.2.5. Água no solo

O efeito do *biochar* sobre o teor de água retida no solo à capacidade de campo ( $\Theta_{CC}$ ) e ao nível do coeficiente de emurchecimento ( $\Theta_{CE}$ ) foi significativo (Figura 18). Todas as doses de *biochar* proporcionaram um aumento significativo da  $\Theta_{CC}$  e  $\Theta_{CE}$  face ao controlo.

Relativamente ao teor de água retido no solo e utilizável pelas plantas ( $\Theta_{utilizável}$ ), os resultados obtidos foram bastante baixos e relativamente próximos (0,080 a 0,093  $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ), embora fossem significativas as diferenças dos valores mais elevados, obtidos com as doses de *biochar* de 20 t/ha e 80 t/ha, face ao controlo (Figura 19).



**Figura 18** - Demonstração da evolução do teor de água ( $\Theta$ ) retido nas amostras de solo para as diferentes doses de *biochar* aplicadas, à capacidade de campo ( $\Theta_{CC}$ ) e ao nível do coeficiente de emurchecimento ( $\Theta_{CE}$ ). Valores em  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  por  $\text{cm}^3$  de solo. Valores médios de teor  $\text{H}_2\text{O}$  à mesma pressão ( $n=4$ ), seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).



**Figura 19** - Valores médios de teor de água utilizável ( $\Theta_{\text{utilizável}}$ ) pelas plantas retido nas amostras de solo no final do ensaio, para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  por  $\text{cm}^3$  de solo. Valores médios de teor de água utilizável ( $n=4$ ), seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).

Os resultados obtidos demonstram, de uma forma geral, um aumento do teor de água retido nas amostras de solo para as duas forças de extração aplicadas.

Segundo Masiello *et al.* (2015) o *biochar* por si mesmo é um excelente retentor de água, existindo algumas amostras de *biochar* a reter até dez vezes o seu peso em água (Brockhoff *et al.* 2010; Kinney *et al.* 2012). Porém, os mesmos autores, referem que as modificações induzidas pela sua adição ao solo levam a alterações significativas na capacidade de reter água, citando Glaser *et al.* (2002), que observaram um aumento de 18% de retenção de água em solos com adição de *biochar*, face a solos sem *biochar*, demonstrando, assim, que a mistura de *biochar* com o solo tem maior relevância para este parâmetro.

Kinney *et al.* (2012) e Novak *et al.* (2012) observaram aumentos na capacidade de retenção de água do solo entre 1 e 30%. Porém, alguns estudos não observaram diferenças significativas na capacidade de retenção de água do solo na mistura *biochar* mais solo (Laird *et al.* 2010; Abel *et al.* 2013). Quando existem efeitos significativos, estes encontram-se em solos com baixa capacidade de retenção de água (Kinney *et al.* 2012), sendo o *biochar* proveniente de madeira densa quando adicionado a solos arenosos o que levou ao maior impacto na capacidade de retenção de água (Novak *et al.* 2012).

No presente estudo, com o aumento das doses de *biochar* observaram-se em geral acréscimos no teor de água retida no solo ( $\Theta_{\text{CC}}$ ), com um aumento para a dose de 160 t/ha de 39% face ao controlo. Este aumento significativo no teor de água retido, é coerente com o referido por esses autores uma vez que o *biochar* de *A. donax* pode ser considerado como

proveniente de uma biomassa semelhante a madeira densa, e o solo utilizado foi também de textura grosseira.

Masiello *et al.* (2015) afirmam que a capacidade de retenção de água é um importante indicador do efeito do *biochar* no solo e na capacidade de este reter água, mas não nos dá informação acerca de como o *biochar* pode modificar a hidrologia do solo de forma a beneficiar as plantas, sendo necessário conhecer os efeitos do *biochar* na água disponível para estas. O valor de  $\Theta_{\text{utilizável}}$  corresponde à água disponível para as plantas e considera-se como sendo a diferença entre a capacidade de campo e coeficiente de emurchecimento. Estudos realizados em solos arenosos e franco-arenosos reportaram aumentos na água disponível para as plantas, proporcionados pela adição de *biochar*, na ordem dos 40 a 270% (Brockhoff *et al.* 2010) e 16% (Abel *et al.* 2013).

Masiello *et al.* (2015) afirmam que a granulometria do *biochar* tem um papel importante no controlo dos poros disponíveis para reter água, verificando-se uma maior quantidade de água facilmente disponível no *biochar* de maiores dimensões, com maior abundância de porosidade interna, e que, de uma forma geral, a diminuição da granulometria do *biochar* está associada a menos porosidade intraparticulas e a uma redução geral do tamanho dos poros existentes no solo.

Abel *et al.* (2013) observaram que a maioria dos aumentos na capacidade de retenção de água do solo ocorreram em poros do solo demasiado pequenos para que as plantas pudessem utilizar a água existente, e que em granulometrias de *biochar* maiores observaram maior disponibilidade de água utilizável pelas plantas.

No presente estudo, é possível que a granulometria de 2 mm utilizada tenha originado uma alteração da porosidade da mistura *biochar*-solo, com diminuição significativa do tamanho dos poros maiores, resultando assim num aumento de água indisponível, refletido no aumento significativo do  $\Theta_{\text{CE}}$  com o aumento das doses de *biochar*. Assim, é plausível que as aplicações crescentes de *biochar* ao aumentar o  $\Theta_{\text{CE}}$  mais rapidamente que o  $\Theta_{\text{CC}}$ , tenha levado a uma redução no valor de  $\Theta_{\text{utilizável}}$  na dose com maior quantidade de *biochar* (160 t/ha) face as outras doses.

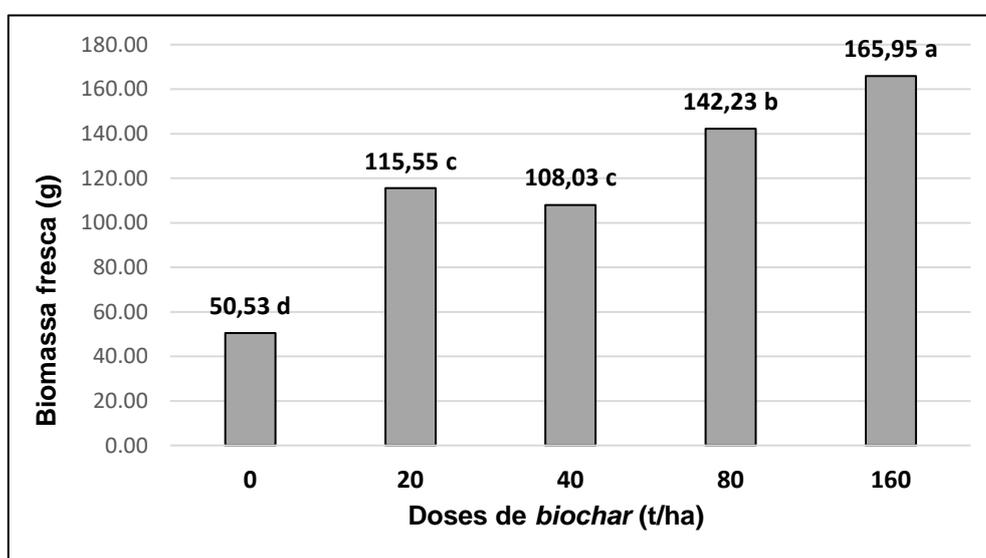
De uma forma geral, para Masiello *et al.* (2015) é importante não só caracterizar a granulometria do *biochar* utilizado mas também o tamanho dos poros quando se quer estudar o efeito do *biochar* na água do solo, frisando que a porosidade interna do *biochar* tem um papel importante no aumento da água disponível para as plantas.

### 4.3. Efeito do *biochar* nas plantas

#### 4.3.1. Crescimento das plantas e níveis de clorofila

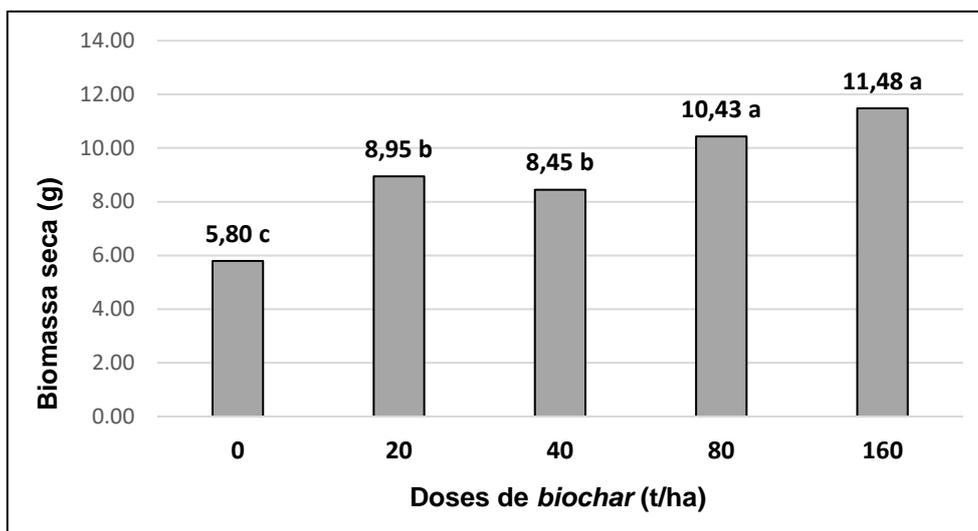
A aplicação de doses crescentes de *biochar* levou a um aumento significativo da produção de biomassa, que se refletiu em valores mais elevados, quer da parte aérea, quer da raiz.

A biomassa da parte aérea fresca (BAF) das plantas no final do ensaio, indica um efeito significativo das doses de *biochar* (Figura 20). Todas as doses originaram um aumento significativo do BAF face ao controlo. A dose de 20 t/ha originou um valor médio de BAF de +129% face ao controlo, enquanto, a dose de 160 t/ha originou um valor médio de BAF de +228% face ao controlo e a dose de 40 t/ha originou um valor médio de BAF de +114% face ao controlo.



**Figura 20** - Valores médios em gramas (n=4), da biomassa da parte aérea fresca (BAF) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios de BAF seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).

A biomassa da parte aérea seca (BAS) das plantas no final do ensaio, indica um efeito significativo das doses de *biochar* (Figura 21). Todas as doses originaram um aumento significativo do BAS face ao controlo. A dose de 20 t/ha originou um valor médio de BAS de +54% face ao controlo, enquanto, a dose de 160 t/ha apresentou um valor médio de BAS de +95% face ao controlo. A dose de 40 t/ha apresentou um valor médio de BAS de +46% face ao controlo, valor este semelhante à dose de 20 t/ha.



**Figura 21** - Valores médios em gramas (n=4), da biomassa da parte aérea seca (BAS) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios de BAS seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ ).

Todas as doses de *biochar* originaram um aumento significativo da biomassa aérea face ao controlo, melhorando substancialmente a produção de alface.

Upadhyay *et al.* (2014) observaram que doses acima de 30 t/ha não provocaram aumentos significativos, ocorrendo mesmo diminuição da produção da parte aérea de alface. Contudo, nesse estudo, Upadhyay *et al.* (2014) não fizeram qualquer tipo de fertilização complementar, para além das diferentes doses de *biochar*. Também Baronti *et al.* (2010) demonstraram que doses de *biochar* acima de 60 t/ha não tiveram efeitos significativos sobre o produção da parte aérea de *Lolium perenne*, não se tendo utilizado, nesse ensaio, qualquer outro fertilizante para além do *biochar*.

Outros estudos, com outras espécies, demonstraram que com o aumento da dose de *biochar*, complementada com uma certa quantidade de fertilizante azotado ou composto, a produção da parte aérea aumentou significativamente em relação ao controlo (Chan *et al.* 2007; Schulz *et al.* 2013; Carter *et al.* 2013). No presente estudo, em que todas as modalidades receberam, para além do *biochar*, uma fertilização azotada, a produção da parte aérea referente à dose de 160 t/ha foi significativamente superior à dose de 20 t/ha (Figuras 20 e 21).

Efetivamente, a meta-análise de Biederman & Stanley (2013), que incorporou 371 estudos independentes, demonstrou que o efeito da fertilização foi mais significativo do que o efeito da adição de *biochar* na produção da parte aérea. É possível que o efeito do *biochar* mais fertilizante na produção da planta seja superior ao efeito isolado do *biochar*, pela disponibilidade de nutrientes assimiláveis que o fertilizante aplicado tem para as plantas, sendo justificado pelo facto da adição de fertilizante ter um impacto mais significativo na

produção da parte aérea quando comparado com a adição de *biochar* (Biederman & Stanley, 2013).

Relativamente a biomassa da raiz fresca (BRF) das plantas no final do ensaio, os resultados obtidos indicam um efeito significativo das doses de *biochar* (Quadro 10). Todas as doses originaram um aumento significativo da BRF face ao controlo. As doses de 20 t/ha, 40 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha originaram um valor médio de BRF de +203%, +157%, +260%, +315%, respetivamente, face ao controlo.

**Quadro 10** - Valores médios em gramas (n=4), da biomassa da raiz fresca (BRF) e da biomassa da raiz seca (BRS) das plantas no final do ensaio, para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	BRF (g)	BRS (g)
0 t/ha	4,60 d	0,77 b
20 t/ha	13,93 bc	2,35 a
40 t/ha	11,80 c	1,53 b
80 t/ha	16,55 ab	2,25 a
160 t/ha	19,10 a	2,45 a

O efeito do *biochar* sobre a biomassa da raiz seca (BRS) das plantas no final do ensaio, indica um efeito significativo das doses de *biochar* (Quadro 10). Todas as doses, exceto a dose de 40 t/ha, originaram um aumento significativo face ao controlo. As doses de 20 t/ha, 80 t/ha e 160 t/ha originaram um valor médio de BRS de +205%, +192%, +218%, respetivamente, face ao controlo. A dose de 40 t/ha originou um valor médio de BRS de +99% face ao controlo, valor este mais baixo que a dose de 20 t/ha, um decréscimo já anteriormente verificado nos resultados da parte aérea da planta.

Carter *et al.* (2013) observaram que com o aumento da dose de *biochar* mais a adição de composto ao solo, a produção de raiz de *Lactuca sativa* aumentou significativamente em relação ao controlo. Upadhyay *et al.* (2014) demonstraram que doses aplicadas acima de 30 t/ha não apresentaram aumentos significativos havendo até mesmo diminuição na produção de raiz, porém, não se aplicou fertilizante ou composto. Em ambos os estudos, com *Lactuca sativa*, o *biochar* utilizado e as características do solo são diferentes entre si, e em relação ao do presente estudo.

Assim, podemos considerar que, tal como já tinha sido referido por Haefele *et al.* (2011), a capacidade do *biochar* melhorar a produção da planta, depende, em parte, das qualidades específicas do *biochar* e das condições do local em estudo.

A aplicação de doses crescentes de *biochar* teve um efeito significativo na intensidade da cor verde nas folhas das plantas (leitura SPAD) (Quadro 11). Todas as doses proporcionaram uma diminuição significativa do SPAD face ao controlo. Sendo o valor médio

do SPAD referente ao controlo de 40,70. A dose de 20 t/ha originou um valor médio de SPAD de 34,70 e a dose de 160 t/ha originou um valor médio de 32,50.

**Quadro 11** - Valores médios da leitura SPAD nas folhas das plantas no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores médios de SPAD seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	Leitura SPAD
0 t/ha	40,70 a
20 t/ha	34,70 b
40 t/ha	30,23 c
80 t/ha	31,60 c
160 t/ha	32,50 bc

McDonald *et al.* (2019) obtiveram resultados de concentração de clorofila nas folhas superiores para as modalidades com fertilizante contendo azoto, face às modalidades de *biochar* mais fertilizante, e face às modalidades com apenas *biochar* em *Brassica oleracea*. Xiong *et al.* (2015) reportaram que a concentração de clorofila por área de folha aumentou com o aumento da concentração de azoto por área de folha para a planta do arroz, milho, soja e arroz selvagem (*Zizania* sp.).

Sugere-se assim, que as diminuições significativas do valor médio de SPAD com o aumento das doses de *biochar* poderão ser explicadas pelo aumento da área de folha e pela maior biomassa das plantas nas doses mais elevadas de *biochar*. De facto, a leitura SPAD mede a intensidade da cor verde nas folhas, a qual está bem correlacionada com o teor de clorofila na folha que, em igualdade de outros fatores, estará, também, correlacionada com o teor de azoto nas folhas. Assim, como todas as modalidades receberam igual fertilização azotada, um maior crescimento da parte aérea da planta sugere uma possível diluição do azoto disponível nas folhas, bem como uma diluição da clorofila, reduzindo a sua concentração e diminuindo o valor médio de SPAD.

#### 4.3.2. Concentração de macronutrientes e sódio

A aplicação de *biochar* ao solo provocou efeitos significativos nas concentrações dos macronutrientes totais e do sódio total na biomassa (Quadro 12).

Os macronutrientes P, K, Mg e S apresentaram aumentos na sua concentração com o aumento das doses de *biochar* face ao controlo. Contrariamente, a concentração de Na total diminuiu com aumento das doses de *biochar* face ao controlo. Relativamente ao N e Ca, de

uma forma geral, a dose de 40 t/ha foi a dose que proporcionou o maior aumento de concentração destes dois macronutrientes face ao controlo.

**Quadro 12** - Valores médios dos macronutrientes (N, P, K, Mg, Ca e S) totais e sódio total das plantas no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em gramas de nutriente por kg de matéria seca (g kg<sup>-1</sup>). Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	N (g kg <sup>-1</sup> )	P (g kg <sup>-1</sup> )	K (g kg <sup>-1</sup> )	Mg (g kg <sup>-1</sup> )	Ca (g kg <sup>-1</sup> )	S (g kg <sup>-1</sup> )	Na (g kg <sup>-1</sup> )
<b>0 t/ha</b>	43,23 <b>ab</b>	2,83 <b>b</b>	10,03 <b>e</b>	3,50 <b>b</b>	10,57 <b>c</b>	2,80 <b>b</b>	4,67 <b>a</b>
<b>20 t/ha</b>	43,08 <b>b</b>	3,05 <b>b</b>	22,10 <b>d</b>	3,93 <b>ab</b>	13,33 <b>b</b>	3,93 <b>a</b>	3,25 <b>b</b>
<b>40 t/ha</b>	45,65 <b>a</b>	3,63 <b>a</b>	34,25 <b>c</b>	4,40 <b>a</b>	15,45 <b>a</b>	4,35 <b>a</b>	2,55 <b>c</b>
<b>80 t/ha</b>	42,05 <b>b</b>	3,93 <b>a</b>	43,70 <b>b</b>	4,45 <b>a</b>	14,78 <b>ab</b>	4,33 <b>a</b>	2,00 <b>d</b>
<b>160 t/ha</b>	39,55 <b>c</b>	3,75 <b>a</b>	49,33 <b>a</b>	4,30 <b>a</b>	11,53 <b>c</b>	3,80 <b>a</b>	1,83 <b>d</b>

Outros estudos já realizados apresentaram aumentos significativos do N das plantas com o aumento das doses de *biochar*, quando foi aplicado, também, fertilizante azotado (Chan *et al.* 2008; Van Zwieten *et al.* 2010; Uzoma *et al.* 2011). Contrariamente, no presente estudo, verificou-se que com o aumento das doses de *biochar* não houve grande variação da concentração de N nas plantas e para a dose de 160 t/ha ocorreu mesmo uma diminuição significativa face ao controlo.

Oram *et al.* (2014) reportaram que, após a aplicação de *biochar* ao solo os valores de K excederam as concentrações desejáveis, em tratamentos que receberam fertilizante K, acrescentando que existiu uma diminuição na nitrificação, resultando em menor absorção de N pelas plantas e consequentemente aumentando a absorção de K, sugerindo que existiria uma competição entre nutrientes no que se refere à sua absorção por plantas leguminosas. No presente estudo, é plausível que as concentrações de K no solo na dose de 160 t/ha possam ter tido um efeito semelhante de competição de nutrientes, o que poderia influenciar a absorção de N pelas plantas e diminuir a sua concentração, aliado à possível diluição do N pela maior produção de biomassa.

Os resultados obtidos, no entanto, vão ao encontro do referido na meta-análise de Biederman & Stanley (2013), onde se reportou que o efeito do *biochar* foi limitado na acumulação de azoto nos tecidos das plantas, pelo que não existiram efeitos significativos.

Zheng *et al.* (2013) estudaram as características do *biochar* de *A. donax*, concluindo que quando produzido a temperaturas mais baixas (< 400 °C) apresentou maior capacidade de adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ao mesmo tempo que o *biochar* com pH mais baixo (pH < 5) disponibilizou maior quantidade NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Assim, é possível que as temperaturas e condições da

pirólise possam ter um efeito significativo, mais tarde, na disponibilização de N para as plantas. Além disso, segundo Dai *et al.* (2020), os efeitos da aplicação de *biochar*, como o impacto no equilíbrio do processo de nitrificação e desnitrificação (pela mudanças nas propriedades do solo, i.e., pH e arejamento), e o aumento ou diminuição do N inorgânico pela sua adsorção levam a modificações no ciclo do azoto e na sua disponibilização para o solo e plantas.

Considera-se, no presente estudo, que as características da pirólise da biomassa e os efeitos do *biochar* nas propriedades do solo, aliados ao aumento da disponibilidade de potássio no solo e diluição do N nas plantas, são os fatores que mais influenciaram a diminuição do N nas plantas, na dose de 160 t/ha.

O impacto do *biochar* nos valores de P e K da biomassa tem-se verificado em vários estudos, sugerindo-se possíveis explicações de como as propriedades do *biochar* têm impacto no aumento das concentrações destes dois macronutrientes. Dai *et al.* (2020) referem que *biochar* produzido de chorume de animais e lamas de tratamento de água residuais urbanas foram considerados importantes fontes de potássio e fósforo para o crescimento de plantas em solos pobres em K e P. Zheng *et al.* (2013) acrescentam que a utilização de *biochar* de *A. donax* produzido a altas temperaturas (600 °C) pode ser adequado como corretivo para a carência de K do solo. Assim, usar *biochar* rico em P e K poderá não só desempenhar o papel de fornecedor de nutrientes, mas também de melhorador das condições nutricionais das plantas (Biederman & Stanley, 2013).

Biederman & Stanley (2013) referem, ainda, que o impacto do *biochar* pelo seu efeito alcalinizante e pela redução das perdas por lixiviação no solo, podem ser fatores que expliquem, também, o aumento da disponibilidade de nutrientes para as plantas, em suporte do *biochar* ter proporcionado um maior aumento da concentração de P e K nos tecidos.

Os resultados obtidos para o Ca e Na demonstram uma diminuição da concentração nas plantas, para a dose de 160 t/ha. Chan *et al.* (2007) observaram aumentos pouco significativos no Ca absorvido pelas plantas. Estes autores, sugerem que, se o N é absorvido sob a forma de  $\text{NO}_3^-$ , a sua absorção terá de ser equilibrada por catiões para manter a neutralidade elétrica. Segundo os seus resultados, o aumento da absorção de N em doses mais elevadas de *biochar* foi acompanhado por um aumento da absorção de K e, em menor grau, pela absorção de Ca, assim, o K era o catião dominante.

No presente estudo, o K de troca foi o catião que mais aumentou na CTC do solo com o aumento das doses aplicadas, logo, da mesma forma, a absorção de N poderá ter sido acompanhada pela absorção de K e, em menor grau, pela absorção de Ca e Na, o que explicaria a menor concentração destes dois elementos (Ca e Na) nas plantas, na dose de 160 t/ha.

Relativamente aos teores de Mg e S nas plantas, observou-se uma tendência de aumento face ao controlo, com o incremento das doses de *biochar*. Uzoma *et al.* (2011) observaram diferenças significativas na elevada disponibilidade de magnésio de troca em solos com aplicação de *biochar* face ao controlo. Assim como no presente estudo, as aplicações crescentes de *biochar* levaram a um aumento da concentração de Mg de troca na CTC do solo, o que explicaria o aumento deste macronutriente nas plantas, pela sua maior concentração e disponibilização no solo. No caso do aumento da concentração de S nas plantas, este poderá estar dependente do aumento do pH do solo com o aumento das doses de *biochar*, que, segundo Gunarathne *et al.* (2017), leva a um aumento da disponibilidade deste macronutriente para ser absorvido por estas.

#### 4.3.3. Concentração de micronutrientes

Os resultados obtidos demonstram de uma forma geral, uma diminuição significativa da concentração de micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e B) nas plantas, principalmente, nas duas doses mais altas de *biochar* (80 t/ha e 160 t/ha). Assim, as aplicações crescentes de *biochar* provocaram um efeito significativo no teor de micronutrientes nas plantas (Quadro 13).

**Quadro 13** - Valores médios dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e B) totais das plantas no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg de matéria seca (mg kg<sup>-1</sup>). Valores médios do micronutriente seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	B (mg kg <sup>-1</sup> )
0 t/ha	227,67 a	9,80 a	266,33 a	344,90 b	27,93 a
20 t/ha	168,10 b	9,15 a	197,65 b	458,38 a	24,53 b
40 t/ha	166,70 b	8,75 ab	156,35 b	469,40 a	24,50 b
80 t/ha	131,88 c	8,00 b	169,08 b	314,00 b	21,23 c
160 t/ha	105,50 d	6,63 c	71,33 c	161,70 c	16,28 d

Segundo Gunarathne *et al.* (2017) os estudos realizados com *biochar* demonstraram que este é considerado um excelente retentor de metais, o que poderá ter consequências significativas na absorção por parte das plantas. Beesley *et al.* (2010) e Asai *et al.* (2009) atribuem a capacidade de retenção do *biochar* ao seu impacto no complexo de troca do solo, neutralização da acidificação do solo e pela grande área superficial específica.

Gunarathne *et al.* (2017) acrescentam que, a adição de *biochar* eleva o pH do solo, podendo causar deficiências de micronutrientes, que ocorrem a pH mais alto (>6). Citando o estudo realizado por Jayawardhana *et al.* (2016) onde a concentração de zinco diminui com aumentos da quantidade de *biochar* indicando uma alta capacidade de adsorção do mesmo.

Kloss *et al.* (2012) obtiveram um comportamento semelhante na concentração de zinco e boro nos tecidos da planta do trigo, que diminuíram após a aplicação de *biochar*, o que sugerem ser justificado pela alta capacidade de adsorção do *biochar* bem como o efeito de aumento do pH, levando à precipitação do zinco e boro e tornando-o menos disponíveis para as plantas.

Porém, como referido por Gunarathne *et al.* (2017) uma menor eficiência na absorção dos micronutrientes por parte das plantas, depois da adição de *biochar*, poderá prevenir acumulações tóxicas de micronutrientes nas plantas.

Sugere-se que, para além desta capacidade de adsorção do *biochar* no solo, o maior crescimento das plantas pode ter influenciado os micronutrientes, pela sua maior diluição nos tecidos e, conseqüentemente, menor concentração dos mesmos na planta, com o aumento da biomassa produzida. Além disso, a redução da disponibilidade destes micronutrientes no solo, já visto anteriormente, aliado ao aumento do pH do solo, cujo aumento leva a uma diminuição da disponibilidade destes micronutrientes, são os fatores que terão influenciado a redução da sua concentração nos tecidos das plantas.

#### 4.3.4. Concentração de metais potencialmente tóxicos

Os resultados obtidos demonstram de uma forma geral, uma diminuição significativa da concentração dos metais potencialmente tóxicos (Cr, Ni e Cd) nas plantas, principalmente, nas duas doses mais altas de *biochar* (80 t/ha e 160 t/ha). As aplicações crescentes de *biochar* provocaram um efeito significativo no teor de metais potencialmente tóxicos nas plantas (Quadro 14). No caso do chumbo (Pb) o efeito do *biochar* não foi significativo, pelo que, não se observou diferenças significativas entre doses.

**Quadro 14** - Valores médios dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Cr, Ni e Cd) totais das plantas no final do ensaio (n=4), para as diferentes doses de *biochar* aplicadas. Valores em miligramas de nutriente por kg de matéria seca (mg kg<sup>-1</sup>). Valores médios em cada coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si de forma significativa ( $\alpha=0,05$ )

Doses	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )
0 t/ha	1,27 a	3,13 a	0,93 a	1,300 a
20 t/ha	1,05 a	1,78 abc	0,80 ab	1,000 b
40 t/ha	1,18 a	2,20 ab	0,73 b	0,825 c
80 t/ha	1,55 a	0,45 c	0,55 c	0,725 c
160 t/ha	0,83 a	0,50 bc	0,18 d	0,350 d

O efeito do *biochar* na diminuição na toxicidade do solo e plantas foi estudado por Nigussie *et al.* (2012) onde verificaram uma redução significativa do crómio (Cr) na absorção por parte das plantas após a aplicação de *biochar* em solos contaminados com Cr, bem como

Puga *et al.* (2015) que reportaram diminuições na disponibilidade de cádmio (Cd) após aplicação de *biochar* no solo.

Além dos metais anteriormente referidos, o níquel no presente estudo sofreu uma redução significativa face ao controlo, com o aumento das doses de *biochar*. Segundo Gunarathne *et al.* (2017) citando Jayawardhana *et al.* (2016), a diminuição da absorção de níquel (Ni) por parte das plantas teve um efeito positivo sobre a produção de biomassa de espinafre, mas apenas nas doses de *biochar* mais altas face ao controlo.

É possível que, como referido para os outros micronutrientes, a diminuição da concentração destes metais potencialmente tóxicos, esteja também dependente da sua diluição nos tecidos das plantas, secundariamente, devido as propriedades do *biochar* que, como visto nos estudos referidos, apresenta capacidade para adsorver metais potencialmente tóxicos, tornando-os indisponíveis para serem absorvidos pelas plantas, bem como, o efeito do *biochar* no aumento do pH do solo que diminui a disponibilidade destes elementos.

De uma forma geral, considerando todos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, realça-se que os mesmos provêm de um ensaio realizado em vasos, logo em condições limitadas, sendo que, um ensaio em campo poderá ter resultados distintos.



## 5. Conclusões

No presente estudo, pretendeu-se perceber quais os efeitos da aplicação de *biochar* (obtido a partir de uma espécie invasora – *A. donax*) nas propriedades de um Arenossolo êutrico e no crescimento de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.) nele cultivadas.

Os resultados obtidos demonstraram, de uma forma geral, que a aplicação de *biochar* originou efeitos significativos nas propriedades do solo, nomeadamente, o aumento do pH, da matéria orgânica, da capacidade de troca catiónica (CTC) e dos macronutrientes extraíveis (K e P). Em contrapartida, observou-se uma diminuição da disponibilidade dos micronutrientes (Fe, Cu, Mn, Zn e B extraíveis). Observou-se, também, um aumento da retenção de água no solo à capacidade de campo e ao nível do coeficiente de emurchecimento, com aplicações crescentes de *biochar*, embora essas variações não se tenham refletido significativamente num aumento do teor de água utilizável pelas plantas (apenas as doses de 20 e 80 t/ha corresponderam a um pequeno aumento significativo).

Relativamente às plantas, o aumento da dose de *biochar* originou aumentos muito significativos de produção (aumentos de 129% a 228%, face ao controlo, nas doses 20 e 160 t/ha, respetivamente), bem como a diminuição significativa do teor de metais potencialmente tóxicos nos tecidos das plantas (Cr, Ni e Cd).

A dose de 160 t/ha não apresentou efeitos negativos visíveis nas plantas, originando a maior produção e o maior teor de matéria orgânica no solo. Porém, a aplicação desta dose em termos extensivos de campo não é exequível, a não ser em situações muito específicas e restritas como, por exemplo, em horticultura de camas elevadas ou no preenchimento de *grow bags*.

Conclui-se que os efeitos do *biochar* de *A. donax* foram, de uma forma geral, benéficos para as propriedades do solo pelo aumento da fertilidade química e sequestro de carbono no solo, e para o crescimento e composição mineral das plantas de alface, no curto-prazo. Em suma, poderemos intuir deste trabalho que a produção e incorporação no solo de *biochar* produzido a partir de *A. donax* poderá constituir uma solução interessante para a eliminação desta espécie invasora, com ganhos ambientais em termos de sequestro de carbono no solo e económicos em termos de produção hortícola. Como existe grande variação no tipo de matéria-prima utilizada para produzir *biochar*, a necessidade de uma matéria-prima facilmente acessível económica e financeiramente e com baixo impacto ambiental é o caminho que deve ser explorado, para que se possa informar a toda a comunidade quais os impactos dos diferentes tipos de *biochar* nos diferentes solos e culturas produzidas.

Finalmente é importante referir que estes resultados foram obtidos em vasos e por isso em quantidades de solo limitadas, logo, o estudo dos efeitos do *biochar* de *A. donax*, deverá ser praticado em campo, de forma a testar, se os resultados obtidos no ensaio em vasos podem ser reproduzidos.



## 6. Referências

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., & Wessolek, G. (2013). Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202–203, 183–191. doi:10.1016/j.geoderma.2013.03.003
- Allen, D. E., Singh, B. P., & Dalal, R. C. (2011). Soil health indicators under climate change: a review of current knowledge. In: *Soil Health and Climate Change* (pp. 25-45). Springer, Berlin, Germany.
- Ameloot, N., Graber, E. R., Verheijen, F. G. A., & De Neve, S. (2013). Interactions between biochar stability and soil organisms: Review and research needs. *European Journal of Soil Science*, 64(4), 379–390. doi:10.1111/ejss.12064
- Amezketta, E. (1999). Soil aggregate stability: a review. *Journal of Sustainable Agriculture*, 14(2/3), 83–151. doi:10.1300/J064v14n02\_08
- Asai, H., Samson, B. K., Stephan, H. M., Songyikhangsuthor, K., Homma, K., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T., & Horie, T. (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos. 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, 111(1–2), 81–84. doi:10.1016/j.fcr.2008.10.008
- Baronti, S., Alberti, G., Vedove, G. D., Di Gennaro, F., Fellet, G., Genesio, L., Miglietta, F., Peressotti, A., & Vaccari, F. P. (2010). The biochar option to improve plant yields: First results from some field and pot experiments in Italy. *Italian Journal of Agronomy*, 5(1), 3–12. doi:10.4081/ija.2010.3
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., & Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158(6), 2282–2287. doi:10.1016/j.envpol.2010.02.003
- Bever, J. D., Dickie, I. A., Facelli, E., Facelli, J. M., Klironomos, J., Moora, M., Rillig, M. C., Stock, W. D., Tibbett, M., & Zobel, M. (2010). Rooting theories of plant community ecology in microbial interactions. *Trends in ecology & evolution*, 25(8), 468-478. doi:10.1016/j.tree.2010.05.004.
- Biederman, L. A., & Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5(2), 202–214. doi:10.1111/gcbb.12037.
- Bonfante, A., Impagliazzo, A., Fiorentino, N., Langella, G., Mori, M., & Fagnano, M. (2017). Supporting local farming communities and crop production resilience to climate change through giant reed (*Arundo donax* L.) cultivation: An Italian case study. *Science of the Total Environment*, 601–602, 603–613. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.214
- Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of*

- Environmental Management*, 181, 481-497. doi:10.1111/gcbb.12037
- Brewer, C. E. (2012). *Biochar characterization and engineering*. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University. Disponível em: <https://lib.dr.iastate.edu/etd/12284>.
- Brockhoff, S. R., Christians, N. E., Killorn, R. J., Horton, R., & Davis, D. D. (2010). Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turfgrass root zones amended with biochar. *Agronomy Journal*, 102(6), 1627–1631. doi:10.2134/agronj2010.0188
- Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology*, 101(14), 5222-5228. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.052
- Carter, S., Shackley, S., Sohi, S., Suy, T. B., & Haefele, S. (2013). The impact of biochar application on soil properties and plant growth of pot grown lettuce (*Lactuca sativa*) and cabbage (*Brassica chinensis*). *Agronomy*, 3(2), 404-418. doi:10.3390/agronomy3020404
- CEN. (2001). EN 13650 - Soil improvers and growing media - Extraction of Aqua Regia soluble elements. European Committee for Standardization, Brussels.
- CEN. (2001). EN 13654 - Soil improvers and growing media - Determination of Nitrogen - Dumas method. European Committee for Standardization, Brussels.
- Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I. A., Downie, A. C., & Joseph, S. D. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Australian Journal of Soil Research*, 46(5), 437–444. doi:10.1071/SR08036.
- Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8), 629–634. doi:10.1071/SR07109
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., & Hay, A. G. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource technology*, 102(19), 8877-8884. doi:10.1016/j.biortech.2011.06.078.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S. D., & Engelhard, M. H. (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic geochemistry*, 37(11), 1477-1488. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.06.022
- Cheng, Y., Cai, Z. C., Chang, S. X., Wang, J., & Zhang, J. B. (2012). Wheat straw and its biochar have contrasting effects on inorganic N retention and N<sub>2</sub>O production in a cultivated Black Chernozem. *Biology and Fertility of Soils*, 48(8), 941-946. doi:10.1007/s00374-012-0687-0
- Clough, T. J., Bertram, J. E., Ray, J. L., Condon, L. M., O'Callaghan, M., Sherlock, R. R., & Wells, N. S. (2010). Unweathered wood biochar impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil. *Soil Science Society of America Journal*, 74(3), 852-860. doi:10.2136/sssaj2009.0185

- Clough, T. J., & Condon, L. M. (2010). Biochar and the nitrogen cycle: introduction. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1218-1223. doi:10.2134/jeq2010.0204
- Costa, J. B. (1975). *Caracterização e Constituição do Solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.
- Crane-Droesch, A., Abiven, S., Jeffery, S., & Torn, M. S. (2013). Heterogeneous global crop yield response to biochar: a meta-regression analysis. *Environmental Research Letters*, 8(4), 44-49. doi:10.1088/1748-9326/8/4/044049
- Dai, Y., Zheng, H., Jiang, Z., & Xing, B. (2020). Combined effects of biochar properties and soil conditions on plant growth: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 713, 136635. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136635
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248. doi:10.1016/j.jaap.2004.07.003
- Demirbas, A. (2006). Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy conversion and Management*, 47(15-16), 2271-2282. doi:10.1016/j.enconman.2005.11.019
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zheng, G., Zhou, L., & Zheng, B. (2016). Biochar to improve soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 36(2), 1-18. doi:10.1007/s13593-016-0372-z
- EBC. (2012). European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar'. In: *European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. Version 8.2E of 19th April*, (Issue April). doi:10.13140/RG.2.1.4658.7043
- ECOSOC. (2019). Special edition: Progress towards the Sustainable Development Goals – Report of the Secretary-General. New York, NY: UN Economic and Social Council. doi:10.1163/ej.9789004180048.i-962.115
- Fahmy, T. Y., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R. E. (2020). Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 17-32. doi:10.1007/s10668-018-0200-5
- Fiorentino, N., Ventrino, V., Rocco, C., Cenvinzo, V., Agrelli, D., Gioia, L., Di Mola, I., Adamo, P., Pepe, O., & Fagnano, M. (2017). Giant reed growth and effects on soil biological fertility in assisted phytoremediation of an industrial polluted soil. *Science of the Total Environment*, 575, 1375-1383. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.220
- Giudicianni, P., Pindozi, S., Grottola, C. M., Stanzione, F., Faugno, S., Fagnano, M., Fiorentino, N., & Ragucci, R. (2017). Pyrolysis for exploitation of biomasses selected for soil phytoremediation: Characterization of gaseous and solid products. *Waste Management*, 61, 288-299. doi:10.1016/j.wasman.2017.01.031
- Gunaratne, V., Mayakaduwa, S., & Vithanage, M. (2017). Biochar's influence as a soil

- amendment for essential plant nutrient uptake. In: Naeem, M., Ansari, A. A., & Gill, S. S. (Eds.), *Essential Plant Nutrients: Uptake, Use Efficiency, and Management* (pp. 47-67). Springer, Cham, Switzerland.
- Gupta, U. C. (1993). Chapter 12: Boron, molybdenum, and selenium. In: R. M. Carter (Ed.), *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of Soil Science.
- Horneck, D. A., & Miller, R. O. (1998). Determination of total nitrogen in plant tissue. In Handbook of Reference Methods for Plant Analysis. In: Y. P. Kalra (Ed.), *Handbook of reference methods for plant analysis* (pp. 75–83). CRC Press LLC, Florida.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228. doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.008
- Houba, V. J. G., Van der Lee, J. J., Novozamsky, I., & Waling, I. (1989). *Soil and Plant Analysis, Part 5, Soil Analysis Procedures*. Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
- IBI. (2015). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that Is Used in Soil. International Biochar Initiative. [https://www.biochar-international.org/wpcontent/uploads/2018/04/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2.1\\_Final.pdf](https://www.biochar-international.org/wpcontent/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf), acedido a 10 Janeiro.
- Invasoras.pt. (2015). Site Invasoras.pt, [https://www.invasoras.pt/sites/default/files/Arundo-donax\\_torrinha.pdf](https://www.invasoras.pt/sites/default/files/Arundo-donax_torrinha.pdf), acedido a 20 Janeiro.
- IPCC. (2013). Summary for Policymakers. In: Stocker, T.F., D. Qin, G. K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex & P.M. Midgley (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- ISO 5660-1. (2002). Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Heat release (cone calorimeter method) (2nd ed.). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- IUSS Working Group WRB. (2014). World Reference Base for Soil Resources 2014: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
- Jeffery, S., Verheijen, F. G., van der Velde, M., & Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, ecosystems & environment*, 144(1), 175-187. doi10.1016/j.agee.2011.08.015
- Jeffery, S., Abalos, D., Prodana, M., Bastos, A. C., Van Groenigen, J. W., Hungate, B. A., & Verheijen, F. (2017). Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. *Environmental Research Letters*, 12(5), 053001. doi: 10.1088/1748-9326/aa67bd

- Jones, D. L., Rousk, J., Edwards-Jones, G., DeLuca, T. H., & Murphy, D. V. (2012). Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology and Biochemistry*, *45*, 113-124. doi:10.1016/j.soilbio.2011.10.012
- Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, *41*, 34-43. doi:10.1016/j.biombioe.2012.01.033
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H., & Soja, G. (2012). Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. *Journal of Environmental Quality*, *41*(4), 990–1000. doi:10.2134/jeq2011.0070
- König, J. (2004). Notional versus one-dimensional charring rates of timber. *8th World Conference on Timber Engineering*, 483–486.
- Laird, D. A., Fleming, P., Davis, D. D., Horton, R., Wang, B., & Karlen, D. L. (2010). Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, *158*(3-4), 443-449. doi:10.1016/j.geoderma.2010.05.012
- Lakanen, E., & Ervio, R. (1971). Comparison of Eight Extractants for the Determination of Plant Available Micronutrients in Soils. *Acta Agraria Fennica*, *123*, 223–232.
- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 403–427. doi:10.1007/s11027-005-9006-5
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London.
- Lehmann, J., Rillig, M., Thies, J., Masiello, C., Hockaday, W., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology & Biochemistry*, *43*, 1812-1836. doi:10.1016/j.soilbio.2011.04.022
- Lentz, R. D., & Ippolito, J. A. (2012). Biochar and manure affect calcareous soil and corn silage nutrient concentrations and uptake. *Journal of Environmental Quality*, *41*(4), 1033-1043. doi:10.2134/jeq2011.0126
- Liu, Y. nan, Guo, Z. hui, Sun, Y., Shi, W., Han, Z. yu, Xiao, X. yuan, & Zeng, P. (2017). Stabilization of heavy metals in biochar pyrolyzed from phytoremediated giant reed (*Arundo donax*) biomass. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English edition)*, *27*(3), 656–665. doi:10.1016/S1003-6326(17)60073-6
- Lu, S. G., Sun, F. F., & Zong, Y. T. (2014). Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). *Catena*, *114*, 37-44. doi:10.1016/j.catena.2013.10.014
- Lv, D., Xu, M., Liu, X., Zhan, Z., Li, Z., & Yao, H. (2010). Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Processing*

- Technology*, 91(8), 903–909. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.014
- Masiello, C. A., Chen, Y., Gao, X., Liu, S., Cheng, H., Bennett, M. R., Rudgers, J. A., Wagner, D. S., Zygourakis, K., & Silberg, J. J. (2013). Biochar and microbial signaling: production conditions determine effects on microbial communication. *Environment Science & Technology*, 47(20), 11496–11503. doi:10.1021/es401458s.
- Masiello, C. A., Dugan, B., Brewer, C. E., Spokas, K. A., Novak, J. M., Liu, Z., & Sorrenti, G. (2015). Biochar effects on soil hydrology. In: Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds), *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation* (pp. 543-562). London, UK: Routledge.
- McCormack, S. A., Ostle, N., Bardgett, R. D., Hopkins, D. W., & Vanbergen, A. J. (2013). Biochar in bioenergy cropping systems: impacts on soil faunal communities and linked ecosystem processes. *Global Change Biology Bioenergy*, 5(2), 81-95. doi: 10.1111/gcbb.12046.
- McDonald, M. R., Bakker, C., & Motior, M. R. (2019). Evaluation of wood biochar and compost soil amendment on cabbage yield and quality. *Canadian Journal of Plant Science*, 99(5), 624-638. doi:10.1139/cjps-2018-0122
- McLaughlin, H., Anderson, P. S., Shields, F. E., & Reed, T. B. (2009). All Biochars are not Created Equal and How to Tell them Apart. *North American Biochar Conference*, 9–12 August, Colorado, USA.
- Mendonça, A. R. (2017). *Crescimento de cenoura em solo com diferentes combinações de doses e granulometrias de carvão vegetal*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Disponível em <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/152714>
- Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., & Dalai, A. K. (2013). Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. *Bioenergy Research*, 6(2), 663–677. doi:10.1007/s12155-012-9281-4
- Nelissen, V., Ruyschaert, G., Manka'Abusi, D., D'Hose, T., De Beuf, K., Al-Barri, B., Cornelis, W., & Boeckx, P. (2015). Impact of a woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. *European Journal of Agronomy*, 62, 65–78. doi:10.1016/j.eja.2014.09.006
- Nelissen, V., Ruyschaert, G., Müller-Stöver, D., Bodé, S., Cook, J., Ronsse, F., Shackley, S., Boeckx, P., & Hauggaard-Nielsen, H. (2014). Short-Term Effect of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Characteristics, Soil and Crop Response in Temperate Soils. *Agronomy*, 4(1), 52–73. doi:10.3390/agronomy4010052
- Nigussie, A., Kissi, E., Misganaw, M., & Ambaw, G. (2012). Effect of biochar application on soil properties and nutrient uptake of lettuces (*Lactuca sativa*) grown in chromium polluted

- soils. *American-Eurasian Journal of Agriculture and Environmental Science*, 12(3), 369-376.
- Novak, J. M., Busscher, W. J., Watts, D. W., Amonette, J. E., Ippolito, J. A., Lima, I. M., Gaskin, J., Das, K. C., Steiner, C., Ahmedna, M., Rehrh, D., & Schomberg, H. (2012). Biochars impact on soil-moisture storage in an ultisol and two aridisols. *Soil Science*, 177(5), 310–320. doi:10.1097/SS.0b013e31824e5593
- Nunes, L. J. R., Ribeiro, J. M. C., Sá, L. C. R., Loureiro, L. M. E. F., Godina, R., & Matias, J. C. O. (2020). Development of a Low-Cost Experimental Procedure for the Production of Laboratory Samples of Torrefied Biomass. *Clean Technologies*, 2(4), 406–421. doi:10.3390/cleantechnol2040025
- Oram, N. J., Van de Voorde, T. F. J., Ouwehand, G. J., Bezemer, T. M., Mommer, L., Jeffery, S., & Groenigen, J. W. Van. (2014). Soil amendment with biochar increases the competitive ability of legumes via increased potassium availability. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 92–98. doi:10.1016/j.agee.2014.03.031
- Östman, B., & Rydholm, D. (2002). National fire regulations in relation to the use of wood in European and some other countries. *Tråtek Publication*, 0212044.
- Pandit, N. R., Mulder, J., Hale, S. E., Zimmerman, A. R., Pandit, B. H., & Cornelissen, G. (2018). Multi-year double cropping biochar field trials in Nepal: finding the optimal biochar dose through agronomic trials and cost-benefit analysis. *Science of The Total Environment*, 637–638, 1333–1341. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.107
- Peake, L. R., Reid, B. J., & Tang, X. (2014). Quantifying the influence of biochar on the physical and hydrological properties of dissimilar soils. *Geoderma*, 235, 182-190. doi:10.1016/j.geoderma.2014.07.002.
- Póvoas, I., & Barral, M. F. (1992). *Métodos de análise de solos*. Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical, Série de Ciências Agrárias N.º 10. Lisboa, Portugal.
- Puga, A. P., Abreu, C. A., Melo, L. C. A., & Beesley, L. (2015). Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *Journal of Environmental Management*, 159, 86–93. doi:10.1016/j.jenvman.2015.05.036
- Rezende, E. I., Angelo, L. C., dos Santos, S. S., & Mangrich, A. S. (2011). Biocarvão (biochar) e sequestro de carbono. *Revista virtual de química*, 3(5), 426-433. doi:10.5935/1984-6835.20110046.
- Roberts, K. G., Gloy, B. A., Joseph, S., Scott, N. R., & Lehmann, J. (2010). Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science & Technology*, 44(2), 827-833.
- Rondon, M., Ramirez, J. A., & Lehmann, J. (2005). Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils. In: *Proceedings of the 3rd USDA symposium on greenhouse gases and carbon sequestration*, vol. 208. Baltimore, USA.

- Saikia, R., Chutia, R. S., Kataki, R., & Pant, K. K. (2015). Perennial grass (*Arundo donax* L.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials. *Bioresource Technology*, 188, 265-272. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.089
- Saito M., Marumoto T. (2002) Inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi: the status quo in Japan and the future prospects. In: Smith, S.E., Smith, F.A. (Eds), *Diversity and Integration in Mycorrhizas. Developments in Plant and Soil Sciences* (pp. 273-279). Springer, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-017-1284-2\_27
- Schulz, H., Dunst, G., & Glaser, B. (2013). Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility. *Agronomy for Sustainable Development*, 33(4), 817–827. doi:10.1007/s13593-013-0150-0
- Scordia, D., van den Berg, D., van Sleen, P., Alexopoulou, E., & Cosentino, S. L. (2016). Are herbaceous perennial grasses suitable feedstock for thermochemical conversion pathways? *Industrial Crops and Products*, 91, 350-357. doi:10.1016/j.indcrop.2016.07.019
- Shatalov, A. A., & Pereira, H. (2013). High-grade sulfur-free cellulose fibers by pre-hydrolysis and ethanol-alkali delignification of giant reed (*Arundo donax* L.) stems. *Industrial Crops and Products*, 43(1), 623–630. doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.003
- Singh, B. P., A. L. Cowie, & K. Y. Chan. (2011). *Soil Health and Climate Change*. Soil Biology Series, vol. 29. Springer, Berlin, Germany.
- Sombroek, W. G. (1966). *Amazon soils: a reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region*. Centre for Agricultural Publications and Documentation, Wageningen, The Netherlands.
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301–1310. doi:10.1016/j.soilbio.2009.03.016
- Stewart, C. E., Zheng, J., Botte, J., & Cotrufo, M. F. (2013). Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils. *GCB Bioenergy*, 5(2), 153-164. doi:10.1111/gcbb.12001
- Sun, X., Shan, R., Li, X., Pan, J., Liu, X., Deng, R., & Song, J. (2017). Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. *GCB Bioenergy*, 9(9), 1423-1435. doi:10.1111/gcbb.12435
- Thies, J. E., Rillig, M. C., & Graber, E. R. (2015). Biochar effects on the abundance, activity and diversity of the soil biota. In: Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation* (pp.327–389). London, UK: Routledge.
- Thies, J. E. and Grossman, J. M. (2006) *The Soil Habitat and Soil Ecology*. In: N. Uphoff, A. S. Ball, E. Fernandes, H. Herren, O. Husson, M. Laing, C. Palm, J. Pretty, P. A. Sanchez,

- N. Sanginga & J. E. Thies (Eds.), *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems* (pp. 59-78), Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Tiilikkala, K., Fagernäs, L., & Tiilikkala, J. (2010). History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product. *The Open Agriculture Journal*, 4(1), 111–118. doi:10.2174/1874331501004010111
- Trupiano, D., Coccozza, C., Baronti, S., Amendola, C., Vaccari, F. P., Lustrato, G., Di Lonardo, S., Fantasma, F., Tognetti, R., & Scippa, G. S. (2017). The effects of biochar and its combination with compost on lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth, soil properties, and soil microbial activity and abundance. *International Journal of Agronomy*, vol. 2017. doi:10.1155/2017/3158207
- Upadhyay, K. P., George, D., Swift, R. S., & Galea, V. (2014). The influence of biochar on growth of lettuce and potato. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(3), 541–546. doi:10.1016/S2095-3119(13)60710-8
- Uzoma, K. C., Inoue, M., Andry, H., Fujimaki, H., Zahoor, A., & Nishihara, E. (2011). Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil Use and Management*, 27(2), 205-212. doi:10.1111/j.1475-2743.2011.00340.x
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Downie, A., Morris, S., Petty, S., Rust, J., & Chan, K. Y. (2010). A glasshouse study on the interaction of low mineral ash biochar with nitrogen in a sandy soil. *Soil Research*, 48(7), 569-576. doi:10.1071/SR10003.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., & Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327(1), 235-246. doi:10.1007/s11104-009-0050-x.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.030
- Wang, Zan, Yin, R. Z., & Liu, R. (2014). Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 375–381. doi:10.1016/j.jaap.2014.10.006
- Wang, Zhenyu, Zheng, H., Luo, Y., Deng, X., Herbert, S., & Xing, B. (2013). Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. *Environmental Pollution*, 174, 289–296. doi:10.1016/j.envpol.2012.12.003
- Warnock, D. D., Lehmann, J., Kuyper, T. W., & Rillig, M. C. (2007). Mycorrhizal responses to biochar in soil - concepts and mechanisms. *Plant and Soil*, 300(1–2), 9–20. doi:10.1007/s11104-007-9391-5
- Waters, D., Van Zwieten, L., Singh, B. P., Downie, A., Cowie, A. L., & Lehmann, J. (2011). Biochar in soil for climate change mitigation and adaptation. In: Singh, B. P., Cowie, A.

- L., & Chan, K. Y. (Eds.), *Soil Health and Climate Change* (pp. 345-368). Springer, Berlin, Germany.
- Weil, R. R., Brady, N. C. (2017). *The Nature and Properties of Soils* (15th ed.). Pearson Prentice Hall, Harlow.
- Xiong, D., Chen, J., Yu, T., Gao, W., Ling, X., Li, Y., Peng, S., & Huang, J. (2015). SPAD-based leaf nitrogen estimation is impacted by environmental factors and crop leaf characteristics. *Scientific Reports*, 5(1), 1–12. doi:10.1038/srep13389
- Xu, Y., & Chen, B. (2013). Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 146, 485-493. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.086
- Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Zhao, J., Luo, Y., Novak, J., Herbert, S., & Xing, B. (2013). Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource Technology*, 130, 463-471. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.044.