



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS
INDICADORES DE FERTILIDADE E AMBIENTAIS DO SOLO**

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

BRASÍLIA-DF

JANEIRO/2021



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS
INDICADORES DE FERTILIDADE E AMBIENTAIS DO SOLO**

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

ORIENTADOR: CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

BRASÍLIA-DF
JANEIRO/2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS
INDICADORES DE FERTILIDADE E AMBIENTAIS DO SOLO**

JHON KENEDY MOURA CHAGAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM AGRONOMIA.

APROVADA POR:

CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO (ORIENTADOR)

DSc., Professor (Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília)
e-mail: cicerocf@unb.br

RODRIGO STUDART CORRÊA (EXAMINADOR INTERNO)

Ph.D., Professor (Faculdade de Planaltina, Universidade de Brasília)
e-mail: rodmanga@yahoo.com.br

JUSCIMAR DA SILVA (EXAMINADOR EXTERNO)

DSc., Pesquisador A (Embrapa Hortaliças, CNPH)
e-mail: juscimar.silva@embrapa.br

BRASÍLIA-DF, 29 DE JANEIRO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

CC433e Chagas, Jhon Kenedy Moura
Efeito temporal do biochar de lodo de esgoto nos indicadores de fertilidade e ambientais do solo / Jhon Kenedy Moura Chagas; orientador Cícero Célio de Figueiredo. -- Brasília, 2021.
121 p. : il

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Agronomia) --
Universidade de Brasília, 2021.

1. biochar. 2. lodo de esgoto. 3. milho. 4. fertilidade do solo. 5. metais pesados. I. Figueiredo, Cícero Célio de, orient. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CHAGAS, J. K. M. **Efeito temporal do biochar de lodo de esgoto nos indicadores de fertilidade e ambientais do solo**. 2021. 121 f, il. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2021.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: JHON KENEDY MOURA CHAGAS

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS INDICADORES DE FERTILIDADE E AMBIENTAIS DO SOLO

GRAU: MESTRADO

ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.

Nome: Jhon Kenedy Moura Chagas

E-mail: jhonkchagas@gmail.com

*À Deus, à vida e a todos aqueles que
contribuíram para minha formação pessoal e
profissional, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelas maravilhas que opera nela.

Agradeço aos meus pais, Dorvalino e Josefa, cujo amor, trabalho, empenho, dedicação, paciência e ensinamentos de ambos foram imprescindíveis durante esse período intenso. E aos meus irmãos, Ismaell e Isabela, pela força para encarar mais esse desafio. Muito obrigado por serem minha família. Amo vocês!

Agradeço aos amigos da pós-graduação Alyson, Ana Cláudia, Ana Clara, Andréa, Jóisman, Maycon L. e Nicole que somaram a este estudo por meio de conversas sérias e descontraídas.

Agradeço à Universidade de Brasília e aos professores e servidores do programa de pós-graduação, especialmente, Alessandra, Ariuska, Eduardo, Jader e Tairone, cujos conhecimentos transmitidos foram fundamentais para o desenvolvimento desse estudo. Ao meu orientador, Prof. Cícero Célio de Figueiredo, pelo incentivo, parceria e orientação durante todos esses anos.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram para a condução do experimento ao longo dos cinco anos. Muito obrigado a toda equipe do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo e aos servidores da Fazenda Água Limpa. Meu agradecimento especial a Alyson, Arthur, Bruna, Bruno M., Bruno C., Ellen, Gabriel, Giovanna, Helen, Jóisman, Letícia, Matheus, Óscar, Priscila, Sara, Stênio, Thais C., Thais F., Thamires e Walda.

Agradeço ao Dr. Juscimar da Silva e à Embrapa Hortaliças pela realização das análises de metais.

Agradeço ainda à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal por disponibilizar o lodo de esgoto utilizado para a produção do biochar.

Agradeço à equipe da Secretaria de Meio Ambiente de Cristalina que permitiu a continuidade desse esforço nessa reta final.

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

Gratidão!

“O homem é o que a terra, ou o solo, faz dele.”

(Ana Maria Primavesi)

RESUMO

O tratamento térmico por pirólise tem sido apresentado como uma alternativa sustentável para viabilizar o uso agrícola do lodo de esgoto. O produto sólido do processo pirolítico desse resíduo é denominado biochar de lodo de esgoto (BCLE). Um número crescente de estudos tem mostrado vários benefícios agrônômicos e ambientais decorrentes da sua aplicação no solo. Esses benefícios são influenciados principalmente pela temperatura de pirólise e pelo tipo de solo no qual o BCLE é aplicado. A maioria desses estudos foi conduzida por curto período e, normalmente, em vasos. Assim, como as propriedades do biochar se alteram com o passar do tempo, ainda restam dúvidas sobre seu comportamento e dinâmica a longo prazo. Portanto, compreender quais são os efeitos da aplicação de BCLE e sua duração é fundamental para viabilizar o uso desta tecnologia na agricultura. O objetivo deste estudo foi compreender o efeito temporal dos BCLEs produzidos a diferentes temperaturas nos indicadores de fertilidade e ambientais do solo em condições de campo, avaliando também os efeitos de sua associação com a adubação mineral. Para tal, um experimento com aplicação de 15 t ha⁻¹ de BCLE em cada uma das duas primeiras safras foi avaliado ao longo de cinco anos consecutivos cultivados com milho. Foram avaliados os seguintes tratamentos: controle (sem biochar e sem adubação mineral); adubação mineral (NPK); aplicação de BCLE pirolisado a 300°C (BC300); e a 500°C (BC500); BC300+NPK; BC500+NPK. Foram determinadas também as seguintes propriedades: pH, H+Al, N total, P disponível, K, Ca, Mg, teor foliar de macronutrientes, metais pesados (MP) totais e MPs disponíveis. A produtividade de grãos também foi determinada. Ao longo de cinco anos, os BCLEs aumentaram o teor total de N e o teor de P disponível no solo. Entretanto, a aplicação exclusiva de BCLE não forneceu K em quantidade suficiente para o milho. A combinação do BCLE com fertilizante mineral NPK forneceu todos os macronutrientes para o milho, além de aumentar os teores foliares, principalmente de P. Devido a essas melhorias do *status* nutricional do solo e das plantas, houve aumento médio de 16% da produtividade de grãos nos solos que receberam aplicação de BC300+NPK. Quanto aos MPs, não houve alteração na disponibilidade de elementos não nutricionais (Cd, Cr, Ni e Pb) ao longo dos anos. Os únicos elementos cuja disponibilidade aumentou foram aqueles com função nutricional para as plantas (Co, Cu, Mn e Zn). De modo geral, os biochars pirolisados a diferentes temperaturas apresentaram comportamento similar sobre os parâmetros avaliados. Portanto, a pirólise deste LE de origem doméstica se mostrou uma estratégia adequada para fornecer nutrientes ao solo, especialmente P e Zn, sem risco de contaminação por MPs.

Palavras-chave: biochar, lodo de esgoto, milho, fertilidade do solo, metais pesados

ABSTRACT

Pyrolysis treatment has been presented as a sustainable alternative to enable the agricultural use of sewage sludge. The solid product of the pyrolysis of this residue is called sewage sludge biochar (SSBC). An increasing number of studies has shown several agronomic and environmental benefits from its application in soil. These benefits are mainly influenced by the pyrolysis temperature and the type of soil in which SSBC is applied. Most of these studies have been conducted over a short period of time and usually in pots. Thus, as the properties of biochar change over time, there are still doubts about its long-term behavior and dynamics. Therefore, understanding what are the effects of the application of SSBC and its duration is essential to enable the use of this technology in agriculture. The objective of this study was to assess the temporal effect of SSBCs produced at different temperatures on soil fertility and environmental indicators in field conditions, also evaluating the effects of their association with mineral fertilization. For this purpose, an experiment with application of 15 t ha⁻¹ of SSBC in each of the first two growing seasons was evaluated over five consecutive years. The following treatments were evaluated: control (without biochar and without mineral fertilization); mineral fertilization (NPK); application of SSBC pyrolyzed at 300°C (BC300); and at 500°C (BC500); BC300+NPK; BC500+NPK. The following properties were also determined: pH, H+Al, total N, available P, K, Ca, Mg, macronutrients leaf content, total and available heavy metals (HM) content. The grain yield was also estimated. Over five years, SSBCs increased the total N and the available P content of the soil. However, the exclusive application of SSBC did not provide enough K for corn. The combination of SSBC with mineral NPK fertilizer provided all the macronutrients for corn, in addition to increasing their leaf contents, especially of P. Due to these improvements in the nutritional status of the soil and plants, there was an average increase of 16% in grain yield in soils with BC300+NPK. Regarding HMs, the availability of non-nutritional elements (Cd, Cr, Ni and Pb) was not affected by the treatments. The only elements whose availability increased were those with nutritional function for plants (Co, Cu, Mn and Zn). In general, the biochars pyrolyzed at different temperatures presented similar behavior on the evaluated parameters. Therefore, the pyrolysis of this sewage sludge of domestic origin proved to be an adequate strategy to supply nutrients to the soil, especially P and Zn, without risk of contamination by HMs.

Keywords: biochar, sewage sludge, corn, soil fertility, heavy metals

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Diagrama do histórico de uso da área incluindo os tratos culturais, as adubações e as precipitações diárias durante o período de avaliação do experimento com biochar de lodo de esgoto (BCLE) 58
- Figura 2 – pH (A) e acidez potencial (H+Al) (B) do solo ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b). Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (ns). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$)..... 64
- Figura 3 – N total (A), P disponível (B), e os teores trocáveis de K (C), Ca (D) e Mg (E) do solo ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b); nível crítico para solos do Cerrado brasileiro (SOUSA; LOBATO, 2004). Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (ns). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$). 65
- Figura 4 – Teor foliar de N (A), P (B), K (C), Ca (D), Mg (E) e S (F) ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b); faixa de suficiência para plantas de milho (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (ns). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=3$). 70
- Figura 5 – Matéria seca (MS) de grãos (A) e da parte aérea (B) das plantas de milho ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e precipitação abundante e bem distribuída (AWDR) ao longo das safras (C). Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (ns). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$). 73
- Figura 6 – Rede de correlações (A) entre a produtividade de grãos, pH, macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg) e acidez potencial (H+Al); e diagrama de fluxo (B) entre produtividade de grãos e teores foliares de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S). 76
- Figura 7 – Teor total de Cd (A), Co (B), Cr (C), Cu (D), Mn (E), Ni (F), Pb (G) e Zn (H) no solo com aplicação de biochar pirolisado a 300 e 500°C (BC300 e BC500, respectivamente) ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e

limites máximos permitidos (LMP) pelas regulamentações de Brasil, China e União Europeia. O Cerrado nativo foi usado como referência. Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o desvio padrão (n=3)..... 97

Figura 8 – Teor disponível de Cd (A), Co (B), Cr (C), Cu (D), Mn (E), Ni (F), Pb (G) e Zn (H) no solo com aplicação de biochar pirolisado a 300 e 500°C (BC300 e BC500, respectivamente) ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e nível crítico nos solos brasileiros (RAIJ *et al.*, 1996). O Cerrado nativo foi usado como referência. Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o desvio padrão (n=3). 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito do biochar de lodo de esgoto ou biossólido nos indicadores de fertilidade do solo e na produtividade das culturas	22
Tabela 2 – Concentração máxima permitida de metais pesados no lodo de esgoto ou produtos derivados e nos biochars (segundo Iniciativa Internacional do Biochar - IBI)	31
Tabela 3 – Efeito do biochar de lodo de esgoto ou biossólido (BCLE) nos teores totais e disponíveis de metais pesados (MP) no solo e no teor foliar ou absorção de MPs pelas plantas.....	33
Tabela 4 – Caracterização do lodo de esgoto (LE), dos biochars pirolisados a 300 (BC300) e 500°C (BC500) e do solo antes da instalação do experimento.....	57
Tabela 5 – Propriedades químicas do solo antes da instalação do experimento	59
Tabela 6 – Carga aplicada (kg ha^{-1}) de metal pesado (MP), acréscimo calculado (mg kg^{-1}) e tempo (anos) até atingir a taxa de carga acumulada permitida (T_{TCAP}) pela regulamentação do Brasil (BRASIL, 2006) e dos Estados Unidos (USEPA, 1993)	99
Tabela 7 – Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo nos tratamentos sem biochar (controle e adubação mineral).....	105
Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo nos tratamentos com biochar (BC300 e BC500)	106
Tabela A1 – Adubações e tratos culturais durante o experimento com biochar de lodo de esgoto (BCLE)	88
Tabela A2 – Efeito do biochar de lodo de esgoto ou biossólido (BCLE) nos teores totais e disponíveis de metais pesados (MP) no solo e no teor foliar ou absorção de MP pelas plantas.....	117
Tabela A3 – Parâmetros instrumentais da calibração do ICP-OES para determinação de metais pesados.....	119
Tabela A4 – Limite de quantificação das análises de metais pesados totais e disponíveis no ICP-OES.....	119
Tabela A5 – Taxa de carga acumulada permitida (TCAP) (kg ha^{-1}) de metais pesados (MP) nos solos do Brasil e Estados Unidos com aplicação de lodo de esgoto ou derivados	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	<i>Akaike information criterion</i>
AC	acrécimo calculado
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ASE	área superficial específica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
AWDR	chuva abundante e bem distribuída (<i>abundant and well distributed rainfall</i>)
BC300	biochar pirolisado a temperatura de 300°C
BC500	biochar pirolisado a temperatura de 500°C
BCLE	biochar de lodo de esgoto
bs	base seca
CA	carga aplicada
CAESB	Companhia de Abastecimento e Saneamento do Distrito Federal
CEU	<i>Council of the European Union</i>
CO	carbono orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	capacidade de troca de cátions
DF	Distrito Federal
DTPA	ácido dietilenotriaminopentacético
ETE	estação de tratamento de esgoto
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
GEE	gases do efeito estufa
H+Al	acidez potencial
IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
ICP-OES	espectrofotometria de emissão ótica com fonte de indução de plasma acoplada
IPBES	<i>Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
JMP	<i>Joint Monitoring Programme for Water Supply, Sanitation and Hygiene</i>
LE	lodo de esgoto
LMP	limite máximo permitido
LQ	limite de quantificação

MEP-PRC	<i>Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China</i>
MOD	matéria orgânica dissolvida
MOD-MP	complexos organometálicos entre MOD e MP
MOS	matéria orgânica do solo
MP	metal pesado
MS	matéria seca
nd	não determinado / não definido
NMP	número mais provável
NPK	adubação mineral (nitrogênio, fósforo e potássio)
PCZ	ponto de carga zero
PFA	fluoropolímero
R1	estágio de embonecamento e polinização do milho
REML	<i>restricted maximum likelihood</i>
SB	soma de bases
TCAP	taxa de carga acumulada permitida
TEA	trietanolamina
T _{TCAP}	tempo até atingir a taxa de carga acumulada permitida
UN	<i>United Nations</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
V%	saturação por bases
V4	estágio de desenvolvimento do milho com quatro folhas desenvolvidas
V5	estágio de desenvolvimento do milho com cinco folhas desenvolvidas
V6	estágio de desenvolvimento do milho com seis folhas desenvolvidas
VP	volume de poros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1. Lodo de esgoto: cenário atual e restrições de uso	19
2.2. Biochar: alternativa sustentável para viabilizar o uso do lodo de esgoto	19
2.3. Efeitos agroambientais de curto prazo do biochar de lodo de esgoto.....	21
2.3.1. Efeitos nas propriedades químicas indicadoras de fertilidade do solo	21
2.3.2. Efeitos na produtividade das culturas.....	27
2.3.3. Efeitos no acúmulo de carbono no solo e emissão de gases do efeito estufa	29
2.3.4. Efeitos nos metais pesados	30
2.4. Efeitos agroambientais de longo prazo do biochar	35
3. OBJETIVOS.....	41
3.1. Objetivo geral.....	41
3.2. Objetivos específicos	41
4. HIPÓTESES.....	41
5. REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO I.....	51
6. EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS INDICADORES DE FERTILIDADE DO SOLO, NUTRIÇÃO E PRODUTIVIDADE DO MILHO.....	52
6.1. RESUMO	52
6.2. ABSTRACT.....	52
6.3. INTRODUÇÃO	53
6.4. MATERIAL E MÉTODOS	56
6.4.1. Produção e caracterização dos biochars de lodo de esgoto	56
6.4.2. Área e delineamento experimental	58
6.4.3. Histórico da condução do experimento	59
6.4.4. Propriedades químicas do solo	60
6.4.5. Teor foliar de macronutrientes	61
6.4.6. Componentes da produtividade do milho.....	61
6.4.7. Ocorrência de veranicos	61
6.4.8. Análise estatística	62
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.5.1. Componentes da acidez do solo.....	63
6.5.2. Macronutrientes no solo	64
6.5.2.1. Nitrogênio (N)	65
6.5.2.2. Fósforo (P).....	66
6.5.2.3. Potássio (K)	68
6.5.2.4. Cálcio (Ca) e magnésio (Mg)	69
6.5.3. Teor foliar de macronutrientes	69
6.5.4. Produtividade de grãos	72
6.5.4.1. Relações entre fertilidade do solo e nutrição do milho	75
6.6. CONCLUSÕES	77

6.7. REFERÊNCIAS.....	77
6.8. ANEXO 1.....	86
CAPÍTULO II.....	89
7. EFEITOS DE LONGO PRAZO DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NO ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO TROPICAL	90
7.1. RESUMO	90
7.2. ABSTRACT.....	90
7.3. INTRODUÇÃO	91
7.4. MATERIAL E MÉTODOS	93
7.4.1. Detalhes sobre obtenção e caracterização dos biochars, área e delineamento experimental, histórico e condução do experimento são apresentados nos itens 6.4.1 a 6.4.3.....	93
7.4.2. Metais pesados totais e disponíveis	93
7.4.3. Propriedades químicas do solo	95
7.4.4. Análise estatística	95
7.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
7.5.1. Acúmulo de metais pesados no solo ao longo de cinco anos	96
7.5.2. Carga aplicada e acréscimo calculado (AC) de metais pesados no solo	99
7.5.3. Disponibilidade de metais pesados no solo	100
7.5.3.1. Teores disponíveis de Cd, Cr, Ni e Pb.....	101
7.5.3.2. Teores disponíveis de Co, Cu, Mn e Zn	103
7.5.3.3. Correlação entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo.....	105
7.6. CONCLUSÕES	107
7.7. REFERÊNCIAS.....	108
7.8. ANEXO 2.....	117
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	121

1. INTRODUÇÃO

Há cerca de 20 anos estudos já recomendavam o uso de biochar em sistemas agrícolas como forma de contribuir para duas demandas mundiais prioritárias: aumentar a produção de alimentos para uma população crescente e mitigar as mudanças climáticas decorrentes da atividade antrópica (LEHMANN, 2007a; SOHI, 2012; WOOLF *et al.*, 2010). O biochar é o produto sólido carbonáceo produzido a partir da pirólise, isto é, aquecimento de uma biomassa sob condição de oxigenação limitada. Diversas matérias-primas podem ser pirolisadas, entre elas o lodo de esgoto (LE) (FIGUEIREDO *et al.*, 2018). Como é amplamente conhecido, o LE é um resíduo urbano rico em alguns dos elementos essenciais para as plantas e apresenta potencial para ser utilizado como um condicionador do solo. No entanto, devido à presença de patógenos, contaminantes orgânicos e inorgânicos, o uso do LE é limitado e, portanto, alternativas de tratamento devem ser buscadas. Assim, a conversão de LE em biochar é uma dessas alternativas e possui potencial para tornar o LE em um produto seguro para ser usado na agricultura como fonte de nutrientes e contribuir para a segurança alimentar (FRIŠTÁK; PIPÍŠKA; SOJA, 2018). Além disso, a pirólise elimina patógenos, reduz o volume e custo de transporte associado ao LE (MÉNDEZ *et al.*, 2012) e apresenta ainda o potencial para geração de energia (LEHMANN, 2007b).

As características do biochar de lodo de esgoto (BCLE) são função da composição do LE e das condições de pirólise. Entre as condições de pirólise, a temperatura é o parâmetro que exerce maior influência nas características do BCLE (ADHIKARI *et al.*, 2019; AGRAFIOTI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2015). Assim, maiores temperaturas de pirólise resultam em BCLEs com maior pH, área superficial específica, volume de poros, maiores teores de P, K, Ca, Mg e metais pesados, e menores teores de C, N e S (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015). Logo, as características do BCLE obtido por diferentes temperaturas implicam em efeitos diferenciados de curto e longo prazo no solo.

Sendo assim, diversos estudos de curta duração têm mostrado os benefícios agrônômicos e ambientais da aplicação de BCLE no solo. Apesar de muita variação entre os resultados obtidos em diferentes regiões, de maneira geral, a aplicação de BCLE no solo pode corrigir o pH de solos ácidos (KHAN *et al.*, 2013; ZONG *et al.*, 2018), fornecer nutrientes (FARIA *et al.*, 2018; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016), promover a estruturação (ZONG *et al.*, 2018), aumentar a retenção de água (FATHI DOKHT *et al.*, 2017), reduzir a emissão de gases do efeito estufa (IBRAHIM *et al.*, 2017), acumular carbono (FIGUEIREDO *et al.*, 2019c;

KHAN *et al.*, 2013), alterar a comunidade microbiana (FIGUEIREDO *et al.*, 2019b; YOU *et al.*, 2019), reduzir a disponibilidade de metais pesados e contaminantes orgânicos (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; WAQAS *et al.*, 2014) e aumentar a produtividade das culturas (FARIA *et al.*, 2018). Entretanto, as propriedades do BCLE no solo se alteram com o tempo. Isso pode influenciar os efeitos de sua aplicação no solo (DE LA ROSA *et al.*, 2018). Por exemplo, a redução do pH do biochar pode disponibilizar metais pesados no solo. Além disso, em condições de campo, a velocidade das alterações físicas e químicas do biochar é maior do que em condições controladas (LI *et al.*, 2019b). Sendo assim, é necessário compreender a longevidade dos efeitos do biochar em condições de campo (SHAABAN *et al.*, 2018).

Portanto, apesar do número crescente de estudos sobre o biochar, cerca de dois terços dos resultados são de estudos conduzidos em vasos, e aqueles que utilizam BCLE em condições de campo apresentam resultados de um a dois anos ou safras (BACH; WILSKE; BREUER, 2016; LI *et al.*, 2019a). Assim, embora sejam conhecidos os efeitos de curto prazo do BCLE, até o momento não há estudos de longo prazo para biochar produzido a partir dessa matéria-prima. Estudos de longo prazo são necessários para avaliar se os investimentos em produção e aplicação do biochar podem ser recuperados a partir do aumento em produtividade devido a seu uso (KÄTTERER *et al.*, 2019). Em solos tropicais, biochars de madeira demoraram um ano para expressar seu potencial de aumento de produtividade, devido a sua recalcitrância e liberação lenta de nutrientes (MAJOR *et al.*, 2010; STEINER *et al.*, 2007). Aumentos de produtividade foram verificados por até 10 anos após aplicação de 100 t ha⁻¹ de biochar de madeira (50 t ha⁻¹ ano⁻¹ nos dois primeiros anos), independentemente da associação com adubação mineral (KÄTTERER *et al.*, 2019). A correção do pH e a melhoria das propriedades hidráulicas do solo foram as principais responsáveis pelos aumentos de produtividade a longo prazo (CORNELISSEN *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2019a). Também foram relatados aumentos dos teores de nutrientes e dos indicadores químicos de fertilidade do solo, mas estes decaíram com o tempo (JIN *et al.*, 2019a). Ademais, o acúmulo de C no solo também foi confirmado por estudos de longa duração com biochars de madeira e planta (LAIRD *et al.*, 2017; PANDIT *et al.*, 2018). Alguns trabalhos observaram que metais pesados, como Cd, Pb e Zn, foram imobilizados no solo por mais de cinco anos (CUI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2018) após aplicação de biochars de madeira e palha de trigo.

Além disso, é necessário avaliar o efeito de longa duração de biochars ricos em nutrientes, como o BCLE, nas dinâmicas dos nutrientes e na produtividade das culturas (GONZAGA *et al.*, 2018). Outra questão que requer maior compreensão é o comportamento a

longo prazo dos metais pesados no solo após aplicação de BCLE, especialmente em locais onde a mineralização da matéria orgânica é rápida (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; HE *et al.*, 2019).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Lodo de esgoto: cenário atual e restrições de uso

É necessário tratar as águas residuárias antes de devolvê-las ao ambiente e o processo de tratamento inevitavelmente gera um resíduo, o lodo de esgoto (LE). Este é formado por microrganismos vivos e mortos, materiais orgânicos e minerais sedimentados e acumulados durante as diferentes etapas do processo de tratamento de águas residuárias (ZHANG *et al.*, 2017).

O intenso crescimento populacional e o aumento dos índices de cobertura e de tratamento de esgoto no mundo nas últimas décadas têm aumentado a produção de LE. Este resíduo é considerado um passivo ambiental e deve ser devidamente disposto. No mundo, entre as alternativas de disposição mais comuns têm-se a incineração, disposição em aterros, aplicação no solo (para fins agrícolas ou recuperação de áreas degradadas) e outros usos (por exemplo, na construção civil ou como adsorvente) (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019). A exemplo de diversos países, o Brasil adotou legislação específica que trata do uso agrícola do LE. Desde 2006, a Resolução N° 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) restringe o uso do LE no Brasil em função de seus contaminantes (BRASIL, 2006). Normalmente, o princípio da precaução é adotado nas legislações, uma vez que, o LE pode apresentar teores elevados de contaminantes orgânicos e inorgânicos que inviabilizam seu uso agrícola (FIJALKOWSKI *et al.*, 2017). Como consequência, grandes quantidades de LE se acumulam nos pátios de secagem das estações de tratamento de esgoto nos diversos estados brasileiros. Apenas no Distrito Federal, DF, de 2014 a 2019, foram gerados em média cerca de 318 m³ dia⁻¹ de LE. Desse total, apenas 13,7% receberam disposição final, sendo aplicado totalmente na recuperação de áreas degradadas (CAESB, 2020).

O grande volume gerado, o baixo índice de disposição e as restrições legais impostas promovem o acúmulo do LE nas estações de tratamento. Entre as possíveis alternativas de disposição, nas últimas duas décadas, o processamento térmico do LE por meio da pirólise tem chamado a atenção da comunidade científica (NOVOTNY *et al.*, 2015; PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017).

2.2. Biochar: alternativa sustentável para viabilizar o uso do lodo de esgoto

O biochar, entre outros produtos, é obtido a partir do processamento térmico de uma biomassa sob condição de ausência ou limitação de oxigênio. O biochar é um produto sólido

rico em matéria-orgânica que difere dos demais tipos de carvão por se destinar à melhoria do solo ou ao sequestro de C (NOVOTNY *et al.*, 2015; SOHI, 2012). Além disso, diversos benefícios têm sido relatados em decorrência do uso agrícola dos biochars. Além do biochar, após a pirólise são produzidos biogás e bio-óleo.

A composição e as propriedades do biochar são influenciadas diretamente pela biomassa utilizada como matéria-prima e pelas condições de pirólise, principalmente temperatura máxima, taxa de aquecimento e tempo de residência (LI *et al.*, 2019c). Podem ser utilizadas diversas biomassas no processo, tais como materiais lenhosos, resíduos agroindustriais, florestais (LEHMANN, 2007a; NOVOTNY *et al.*, 2015) e resíduos urbanos, como o LE (FIGUEIREDO *et al.*, 2018).

O LE é um resíduo disponível em grandes quantidades e que possui teores elevados de nutrientes, porém com uma alta carga contaminante (organismos patogênicos e contaminantes orgânicos e inorgânicos) que pode inviabilizar seu uso. O processo de pirólise do LE elimina organismos patogênicos, diminui a disponibilidade dos metais pesados e reduz o volume final do material (FATHI DOKHT *et al.*, 2017; FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018). Assim, a conversão termoquímica do LE por meio da pirólise gera um produto denominado biochar de lodo de esgoto (BCLE) que tem sido destacado como uma excelente alternativa para tratar e destinar adequadamente este resíduo.

Diferentemente das demais matérias-primas utilizadas para produção de biochar, comumente madeira e resíduos vegetais, o LE possui teores mais elevados de nutrientes (TOMASI MORGANO *et al.*, 2018). Além do mais, a maioria destes nutrientes são concentrados durante a pirólise. Assim, a transformação de LE em BCLE é uma alternativa tecnológica para recuperação dos nutrientes utilizados como insumos agrícolas, tais como P, N e S (FRIŠTÁK; PIPÍŠKA; SOJA, 2018; TOMASI MORGANO *et al.*, 2018). Portanto, dar preferência a esse tipo de matéria-prima para produção de biochar é essencial para segurança alimentar, manejo sustentável e economia agrária relacionada à dependência de fertilizantes minerais.

O tratamento terciário das águas residuárias contribui bastante para o aumento dos teores de N e P no LE. No mais, todos os componentes não-voláteis do LE se concentram no BCLE de baixas temperaturas (250-400°C) devido à perda de água. Contudo, alguns constituintes como C, N e S são perdidos conforme a temperatura de pirólise aumenta, devido à perda de compostos orgânicos voláteis (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015). Além disso, o uso de temperaturas de pirólise mais elevadas resulta em BCLE com estrutura mais aromática e, portanto, mais recalcitrante no ambiente, além de promover aumento da área

superficial específica, da porosidade, do teor de cinzas e do pH e redução dos sólidos voláteis (FIGUEIREDO *et al.*, 2018).

A aplicação de BCLE pode melhorar as propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos, principalmente daqueles localizados em latitudes tropicais, podendo incrementar a produtividade das culturas nessas regiões (JEFFERY *et al.*, 2017). Tais melhorias se devem às propriedades físico-químicas do BCLE promovidas pela pirólise.

2.3. Efeitos agroambientais de curto prazo do biochar de lodo de esgoto

Apesar do interesse crescente sobre o tema, cerca de 85% dos estudos com biochar foram realizados em vasos (LI *et al.*, 2019a). No caso específico do BCLE, dos poucos trabalhos realizados em campo os resultados apresentados englobam um ou, no máximo, dois ciclos culturais, ou dois anos agrícolas. No presente estudo, os trabalhos realizados até dois anos serão considerados de curto prazo. Diversos estudos de curto prazo têm mostrado o potencial do BCLE e seus efeitos sobre as propriedades físicas e químicas do solo, o sequestro de C, a emissão de gases do efeito estufa, o potencial contaminante dos metais pesados e a produtividade agrícola.

2.3.1. Efeitos nas propriedades químicas indicadoras de fertilidade do solo

Entre as principais propriedades químicas do solo de interesse para fertilidade do solo que são potencialmente alteradas após a aplicação de BCLE tem-se pH, teor de Al^{3+} , teores de macro e micronutrientes, capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V%) e soma de bases (SB). Alterações nos indicadores de fertilidade do solo após aplicação de BCLE ou biofóssido de estudos obtidos na base de dados *Web of Science*TM são apresentados na Tabela 1.

Normalmente, a pirólise do LE resulta em aumento do pH, pois concentra elementos de reação alcalina (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; FRIŠTÁK; PIPÍŠKA; SOJA, 2018). Entretanto, nem sempre o BCLE é alcalino, pois depende do pH da matéria-prima e da temperatura de pirólise, apresentando pH alto principalmente quando se utiliza temperatura elevada (ZHANG *et al.*, 2015). Assim, alguns BCLEs podem corrigir a acidez do solo e o grau de alteração é influenciado pelo pH do biochar, dose aplicada, pH inicial do solo e capacidade tamponante tanto do biochar quanto do solo (BIEDERMAN; HARPOLE, 2013). Portanto, não há um padrão bem definido para o efeito do BCLE sobre o pH do solo (Tabela 1).

Tabela 1 – Efeito do biochar de lodo de esgoto ou biossólido nos indicadores de fertilidade do solo e na produtividade das culturas (continua)

Referência	Temperatura de pirólise (°C)	Dose	Textura do solo	pH do controle	Tipo de experimento	Cultura	pH	N	P	K	S	Ca	Mg	CTC	V%	SB	Micronutrientes	Produtividade
(HOSSAIN <i>et al.</i> , 2010)	550	10 t ha ⁻¹	-	4,6	vaso	tomate	↑	↑	-	-	-	↑	-	↑	-	-	-	↑
(FARIA <i>et al.</i> , 2018)	300	15 t ha ⁻¹ (0,7%)	argilosa	5,1	campo	milho	-	-	↑	-	-	-	-	↑	-	-	-	↑
	500	15 t ha ⁻¹ (0,7%)	argilosa	5,1	campo	milho	-	-	↑	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(SOUSA; FIGUEIREDO, 2016)	300	1%	argilosa	6,2	vaso	rabanete	-	-	-	↓	-	↑	-	↑	-	↑	-	↑
	300	2%	argilosa	6,2	vaso	rabanete	-	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	300	3%	argilosa	6,2	vaso	rabanete	-	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	300	4%	argilosa	6,2	vaso	rabanete	-	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	300	5%	argilosa	6,2	vaso	rabanete	-	-	↑	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
(GWENZI <i>et al.</i> , 2016)	300-500	15 t ha ⁻¹	argilosa	6,7	vaso	milho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↑
(ZONG <i>et al.</i> , 2018)	-	1%	argilosa e média	4,1-4,3	incubação de solo	-	↑	-	-	-	-	↑	↑	-	-	-	-	-
	-	2%	argilosa e média	4,1-4,3	incubação de solo	-	↑	-	-	-	-	↑	↑	-	-	-	-	-
	-	4%	argilosa e média	4,1-4,3	incubação de solo	-	↑	-	-	-	-	↑	↑	-	-	-	-	-
(KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2017)	350	7,3 t ha ⁻¹	média	7,5-7,6	vaso	milho	-	-	↑	-	-	-	-	-	-	-	↑	-
	350	14,5 t ha ⁻¹	média	7,5-7,6	vaso	milho	-	-	↑	-	-	-	-	-	-	-	↑	-
	350	29 t ha ⁻¹	média	7,5-7,6	vaso	milho	-	↑	↑	↑	-	-	-	-	-	-	↑	↓
(MÉNDEZ <i>et al.</i> , 2012)	500	4%	média	7,8	incubação de solo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	8%	média	7,8	incubação de solo	-	↑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(FATHI DOKHT <i>et al.</i> , 2017)	350	20 t ha ⁻¹	média	7,8	campo	soja	-	↑	↑	↑	-	-	-	-	-	-	-	↑

(conclusão)

Referência	Temperatura de pirólise (°C)	Dose	Textura do solo	pH do controle	Tipo de experimento	Cultura	pH	N	P	K	S	Ca	Mg	CTC	V%	SB	Micronutrientes	Produtividade
(SHAO <i>et al.</i> , 2019)	800	20 t ha ⁻¹	média	7,9	campo	arroz	—	—	—	—				—				↑
	800	20 t ha ⁻¹	média	7,7	campo	trigo	—	—	—	↑				—				—
(TIAN <i>et al.</i> , 2019)	200	5%	média	8,8	vaso	grama	↓	↑	↑	↑							↑	↑
	300	5%	média	8,8	vaso	grama	↓	↑	↑	↑							↑	↑
	500	5%	média	8,8	vaso	grama	↓	↑	↑	↑							↑	↑
	700	5%	média	8,8	vaso	grama	—	—	↑	↑							↑	—
(YUE <i>et al.</i> , 2017)	500	1%	média	8,8	vaso	grama	↑	—	↑	↑							↑	↑
	500	5%	média	8,8	vaso	grama	↑	↑	↑	↑							↑	↑
	500	10%	média	8,8	vaso	grama	↑	↑	↑	↑							↑	↑
	500	20%	média	8,8	vaso	grama	↑	↑	↑	↑							↑	↑
	500	50%	média	8,8	vaso	grama	↑	↑	↑	↑							↑	↑
(KHAN <i>et al.</i> , 2013)	550	5%	arenosa	4,0	vaso	arroz	↑	↑	↑	—	↑						↑	↑
	550	10%	arenosa	4,0	vaso	arroz	↑	↑	↑	↑	↑						↑	↑
(LUO <i>et al.</i> , 2018)	500	5%	arenosa	5,4	vaso	alfafa	↑	↑	↑	↑								↑
(WAQAS <i>et al.</i> , 2014)	550	2%	arenosa	7,2-7,5	vaso	pepino	—	—	↑		—						—	↑
	550	5%	arenosa	7,2-7,5	vaso	pepino	—	↑	↑		↑						—	↑
	550	10%	arenosa	7,2-7,5	vaso	pepino	—	↑	↑		↑						—	↑
(YOU <i>et al.</i> , 2019)	700-850	20 t ha ⁻¹	arenosa	8,8	campo	amendoim	—	↑	—	↑								↑
	700-850	40 t ha ⁻¹	arenosa	8,8	campo	amendoim	↓	↑	↑	↑								↑
	700-850	60 t ha ⁻¹	arenosa	8,8	campo	amendoim	↓	↑	↑	↑								↑

Indicador de fertilidade do solo aumenta (↑), mantém (—) ou diminui (↓) significativamente em relação ao controle após aplicação de biochar de lodo de esgoto. CTC: capacidade de troca de cátions; V%: saturação por bases; SB: soma de bases.

Em solos ácidos, o pH, por volta de 4, aumentou com o aumento da dose de BCLE aplicada (KHAN *et al.*, 2013; ZONG *et al.*, 2018). Ademais, o aumento do pH relatado pode promover melhorias indiretas na fertilidade dos solos ácidos. Os principais efeitos derivados do aumento do pH do solo após aplicação de biochar são o aumento do P disponível, CTC, V% e da biomassa microbiana do solo, e, principalmente, a redução da toxidez por Al^{3+} (GONZAGA *et al.*, 2018; SHAABAN *et al.*, 2018). No estudo de Zong *et al.* (2018) houve redução da acidez trocável e do alumínio trocável em solos ácidos de textura argilosa e média com BCLE. Apesar disso, a aplicação de BCLE com pH levemente ácido a neutro reduziu o pH de solos alcalinos (TIAN *et al.*, 2019; YOU *et al.*, 2019). Além disso, em solos ácidos previamente corrigidos que receberam BCLE com pH próximo a neutralidade (6,0-6,5) não foi observada mudança do pH (FARIA *et al.*, 2018; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). Tais resultados evidenciam a possibilidade de direcionar o uso de BCLE produzidos a diferentes temperaturas para solos ácidos ou alcalinos, em função da resposta desejada.

Outro efeito comum decorrente da aplicação de BCLE no solo é o aumento dos teores de nutrientes (Tabela 1). Tal efeito é função do teor do nutriente no biochar, do nível de disponibilidade no solo, da dose aplicada e do tipo de solo (DING *et al.*, 2016; PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018).

Com a pirólise, os teores de P, K, Ca, Mg e micronutrientes aumentam seguindo o aumento da temperatura utilizada, até cerca de 700°C, quando começam as perdas de compostos voláteis (ZHANG *et al.*, 2015). Portanto, em todos os estudos avaliados a aplicação de BCLE aumentou os teores de pelo menos um desses nutrientes (Tabela 1). Tais aumentos se devem possivelmente a (i) a adição de nutrientes solúveis; (ii) a mineralização da fração lábil do biochar contendo nutrientes na forma orgânica; (iii) a imobilização de nutrientes em função do aumento da atividade biológica, evitando perdas, e (iv) o aumento da capacidade de retenção de nutrientes devido à incorporação de cargas e sítios de troca no solo e ao aumento da porosidade total do solo (DING *et al.*, 2016). Portanto, também é esperado o aumento das formas disponíveis desses nutrientes no solo.

Aumentos nos teores de P disponível no solo decorrentes da aplicação de BCLE foram observados em cerca de 80% dos estudos avaliados (Tabela 1). Assim, maiores aumentos foram observados com aplicação de doses maiores de BCLE (KHAN *et al.*, 2013; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). Como mencionado anteriormente, apesar da pirólise elevar os teores totais de P, o acúmulo de P disponível é extremamente dependente das condições de pirólise. Por exemplo, há redução do P disponível às plantas no BCLE com o aumento da temperatura de pirólise, passando de 25,6% no LE para 16,2, 1,7 e 1,0% nos BCLEs pirolisados a 400, 500

e 600°C, respectivamente (ADHIKARI *et al.*, 2019). Esse efeito é atribuído à formação de diferentes formas de P no BCLE em função do aumento da temperatura de pirólise. Assim, apesar do aumento do P disponível no solo, esta fração representa uma pequena parte do P total adicionado. Logo, o BCLE pode ser visto como uma fonte de liberação lenta de P no solo, sendo ainda desconhecida a duração total deste efeito após sua aplicação.

Os estudos têm divergido com relação ao aumento dos teores de K no solo com BCLE. Luo *et al.* (2018) e Tian *et al.* (2019) verificaram aumentos de 700% e 42-123%, respectivamente, nos teores disponíveis de K. Tais aumentos foram verificados com dose de 5% de BCLE em ambos os estudos, considerada alta. Porém, com aplicação de dose mais baixa, 0,7% (15 t ha⁻¹), e portanto mais viável operacionalmente, Faria *et al.* (2018) não observaram aumento na disponibilidade de K no solo com BCLE. Diferentemente de N e P, o K não é eficientemente removido no tratamento de águas residuárias e, portanto, o LE apresenta menor teor de K do que outras matérias-primas (KIRCHMANN *et al.*, 2017). Assim, apesar da pirólise concentrar K, faz-se necessária a aplicação de doses elevadas de BCLE para observar seu aumento no solo. Portanto, pela sua alta demanda pelas plantas, o K é um nutriente limitante quando se busca substituir a adubação mineral pela aplicação de BCLE (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016).

Apesar de poucos estudos avaliarem o efeito da aplicação de BCLE nos teores de Ca e Mg, na maior parte deles houve aumento dos teores desses nutrientes no solo (Tabela 1). Os cátions básicos do BCLE trocam com o Al³⁺ e H⁺ ligados aos sítios de carga negativa do solo e, portanto, reduzem a acidez do solo e aumenta os cátions trocáveis no solo (ZONG *et al.*, 2018). Além disso, o aumento foi proporcional à dose de BCLE aplicada (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; ZONG *et al.*, 2018).

Diferentemente dos demais nutrientes, N e S se comportam de maneira distinta durante a pirólise, se concentrando até cerca de 300°C, porém a partir desta temperatura os teores desses nutrientes se reduzem por serem volatilizados gradativamente (FIGUEIREDO *et al.*, 2018). Enquanto o BCLE produzido a 300°C pode aumentar em 15% o teor de N à matéria-prima, quando pirolisado a 900°C restou apenas 23% do N do LE (ZHANG *et al.*, 2015). Portanto, os efeitos do BCLE no solo são influenciados pelas condições de pirólise adotadas na sua produção. Logo, costuma-se observar aumento ou manutenção dos teores preexistentes no solo após sua aplicação (KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2017; YOU *et al.*, 2019). Ademais, na pirólise parte do N não-volatilizado é incorporado como heteroátomo na estrutura aromática do biochar (TIAN *et al.*, 2014). Portanto, o N contido no BCLE pode ser gradualmente mineralizado e o biochar passa a ser uma fonte de liberação lenta de N no solo.

Em 80% dos estudos também foi verificado aumento significativo do teor de N total ou disponível no solo após aplicação de BCLE (Tabela 1). A magnitude do aumento foi função da interação de diversos fatores do solo e do BCLE, entre os quais a dose aplicada, o teor de N no solo e no BCLE, e a textura do solo. De acordo com You *et al.* (2019), o teor total de N no solo aumentou entre 5 e 13% para doses crescentes de BCLE, enquanto Luo *et al.* (2018) relataram aumento de mais de 5 vezes. Khanmohammadi, Afyuni e Mosaddeghi (2017) não observaram alteração do teor de N total no solo sequer com aplicação de 29 t ha⁻¹ de BCLE, mantendo o teor no solo em cerca de 0,8 g kg⁻¹ N. Porém houve redução do teor foliar de N devido ao aumento da relação C/N do solo e a consequente imobilização deste nutriente. Assim, deve-se atentar não apenas ao teor total dos nutrientes, mas a sua disponibilidade e as relações entre eles. Poucos estudos avaliaram o efeito do BCLE no teor de S no solo (Tabela 1). Nesses estudos foram verificados aumentos dos teores de S no solo quando o BCLE foi aplicado em doses elevadas, de 2 a 10% (KHAN *et al.*, 2013; WAQAS *et al.*, 2014).

Além de elevar os teores de nutrientes, o BCLE também pode melhorar os indicadores de fertilidade, entre os quais SB, CTC e V% (DING *et al.*, 2016). Tais indicadores são fundamentais no manejo de solos agrícolas tropicais, pois são indicativos de correção da acidez e disponibilidade de nutrientes.

A CTC do BCLE pode continuar elevada após a pirólise, dependendo das características do LE utilizado, apesar desta se reduzir com aumento da temperatura (MÉNDEZ; TERRADILLOS; GASCÓ, 2013). A grande área superficial específica e a abundância de grupos funcionais de superfície do BCLE contribuem para elevada CTC deste material (LUO *et al.*, 2018). Assim, quando aplicado ao solo o BCLE incorpora cargas presentes em sua estrutura elevando a CTC do solo (FARIA *et al.*, 2018; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). Além disso, quando o BCLE aumenta o pH do solo indiretamente ocorre o aumento da CTC em solos com predomínio de cargas dependentes de pH, tais como os solos tropicais altamente intemperizados (EL-NAGGAR *et al.*, 2019; SHAABAN *et al.*, 2018). Nestes solos, o efeito decorrente do aumento do pH tende a ser mais relevante para a CTC do que a incorporação de cargas negativas propriamente ditas, em baixas doses de BCLE. Sendo assim, a maior CTC do solo contribuirá para a retenção de nutrientes catiônicos, disponibilizando-os, e também contribuirá para imobilização de elementos potencialmente tóxicos.

Quando o pH do solo é menor que o ponto de carga zero (PCZ) do biochar há predomínio de cargas positivas na superfície do biochar. Assim, nestas condições o biochar pode aumentar a capacidade de retenção de ânions no solo (LU *et al.*, 2013), tais como nitrato, ortofosfatos e alguns elementos potencialmente tóxicos. Chen *et al.* (2014) relataram que BCLE

pirolisado sob temperaturas de 500 a 900°C apresentaram PCZ de 8,6 a 10,2, aumentando conforme o aumento da temperatura de pirólise. Portanto, estes biochars apresentariam carga líquida positiva em solos ácidos a levemente alcalinos, contribuindo para a retenção de ânions. No entanto, quando aplicado em doses muito elevadas o biochar pode elevar o PCZ do solo que é uma característica desejável para solos ácidos de regiões tropicais.

Há uma forte relação entre CTC, SB e V%, já que esta última pode ser obtida pela razão entre SB e CTC. Assim, devido à aplicação de BCLE adicionar cátions ao solo, pode haver aumento da CTC e, conseqüentemente, da V%. Contudo, Sousa e Figueiredo (2016) só observaram aumento da V% com doses superiores a 2%, pois a aplicação de BCLE não alterou o pH do solo e conseqüentemente não resultou em significativos aumentos da CTC.

2.3.2. Efeitos na produtividade das culturas

Diferentemente das demais matérias-primas, o LE possui elevados teores de nutrientes e seu biochar tem alto potencial para uso agrícola seja como fonte de nutrientes ou condicionador de solo (PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018). Devido ao potencial do BCLE em melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, incrementos na produtividade das culturas cultivadas foram observados para no mínimo uma das temperaturas ou doses de BCLE testadas em cerca de 90% dos trabalhos avaliados (Tabela 1). O aumento no rendimento se deve à melhoria de alguma propriedade que limitava o crescimento da cultura, como fornecimento de nutriente, retenção de água, porosidade, entre outros (LAIRD *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2019b). Além da matéria-prima do biochar, diversos outros fatores estão envolvidos na resposta de aumento de produtividade, entre os quais a temperatura de pirólise e o tipo de solo.

Baixas temperaturas de pirólise (300-500°C) produzem BCLEs com maior potencial para uso como fonte de nutrientes. Mas os BCLE de temperaturas elevadas (600-900°C) são mais indicados como condicionadores de solo, principalmente pelo seu efeito alcalinizante e aumento da porosidade (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015).

Além disso, estudo de meta-análise destaca que o biochar aumentou em média 25% a produtividade das culturas em solos tropicais ácidos ou de textura grosseira. Porém, em regiões temperadas esse aumento foi menor ou mesmo negativo (JEFFERY *et al.*, 2017). De acordo com Lopes e Cox (1977), os solos tropicais, sob condições naturais, são geralmente ácidos, com baixa CTC e apresentam baixos teores disponíveis de P, Ca, Mg e Zn e estas características são os principais limitantes à produção agrícola. Assim, o aumento de produtividade relatado por Jeffery *et al.* (2017) se deve justamente ao conjunto de fatores tais como acréscimo de nutrientes

disponíveis, efeito alcalinizante do biochar e melhoria da capacidade de retenção de água no solo.

Conforme descrito no item 2.3.1, o pH do solo afeta a disponibilidade de P, a comunidade microbiana, a toxidez por alumínio, a CTC, além da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos. Portanto, a aplicação de materiais que possam aumentar o pH dos solos tropicais ácidos é uma das principais maneiras de garantir o aumento da produção agrícola nestes solos (SHI *et al.*, 2019). Assim sendo, em solos ácidos não corrigidos o aumento da produtividade das culturas é comumente associado à correção do pH promovida pelo BCLE (HOSSAIN *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019a). Porém, em solos previamente corrigidos ou com pH levemente-ácido a alcalino observa-se o aumento dos teores e da disponibilidade dos nutrientes como causa do aumento da produtividade (FARIA *et al.*, 2018; GWENZI *et al.*, 2016; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; WAQAS *et al.*, 2014). Ademais, o BCLE não apenas aumenta o teor dos nutrientes, mas também reduz sua lixiviação, tornando-os disponíveis às plantas durante o ciclo de cultivo (PAZ-FERREIRO *et al.*, 2015; YUAN *et al.*, 2016).

Diferentes culturas respondem de forma diferente ao mesmo biochar. No entanto, o aumento de produtividade após aplicação de BCLE foi relatado para várias culturas dentre as seguintes famílias botânicas: Amaryllidaceae (SONG *et al.*, 2014), Brassicaceae (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; YU *et al.*, 2019a), Cucurbitaceae (WAQAS *et al.*, 2014), Fabaceae (FATHI DOKHT *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2018; YOU *et al.*, 2019), Poaceae (FARIA *et al.*, 2018; GWENZI *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2019) e Solanaceae (HOSSAIN; STREZOV; NELSON, 2015). Entretanto, observa-se a preferência pelas culturas da família Poaceae como planta indicadora do efeito do BCLE, com maior uso de milho. Nos estudos que utilizaram esta cultura foi observado aumento de 14 a 112% na biomassa da parte aérea com aplicação de BCLE (FARIA *et al.*, 2018; GWENZI *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017). Porém, entre esses estudos, apenas Faria *et al.* (2018) estimaram o efeito do BCLE sobre a produção de grãos de milho. Os BCLEs pirolisados a 300 e 500°C apresentaram aumentos similares da produtividade de grãos, em média 39 e 37% em duas safras, respectivamente.

No trabalho de Faria *et al.* (2018) o incremento na produtividade de grãos foi acompanhado do aumento na absorção de macro e micronutrientes, com exceção do K, indicando que o aumento de produtividade poderia ser ainda maior com o fornecimento desse nutriente. A maior absorção de nutrientes já na primeira safra após a aplicação de BCLE

confirma o fornecimento de nutrientes prontamente disponíveis para o milho ao longo do ciclo de cultivo. Resultado semelhante foi obtido por Gwenzi *et al.* (2016) para a mesma cultura.

2.3.3. Efeitos no acúmulo de carbono no solo e emissão de gases do efeito estufa

A crescente concentração de gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera é um dos principais fatores relacionados à crise climática. Sendo assim, estratégias que reduzam a emissão de GEE e que proporcionem o sequestro de C no solo são fundamentais para superar essa problemática global (IPCC, 2019). Portanto, o uso de biochar para este fim tem sido bastante estudado devido ao seu potencial de reduzir a emissão de GEE e de sequestrar C no solo (WOOLF *et al.*, 2010). Tal potencial se deve ao fato de que a conversão de diversas biomassas em biochar estabilizam o C, deixando-o em forma mais resistente à decomposição biológica quando aplicado ao solo (SOHI, 2012). Ademais, o sequestro de C no solo que recebeu biochar se deve a três fatores principais: adição de C recalcitrante no solo; incorporação de matéria orgânica devido a maior produção de biomassa pelas plantas; e redução da emissão de GEE (PAUSTIAN *et al.*, 2016).

Apesar de apresentar alto teor de cinzas na sua constituição, o LE é composto de uma significativa fração orgânica (TOMASI MORGANO *et al.*, 2018) que tende a ser estável, pois a matéria orgânica facilmente decomposta é removida no processo de tratamento da água residuária e estabilização do LE. Sendo assim, a pirólise transforma os compostos do LE formando estruturas aromáticas condensadas (ZHANG *et al.*, 2015) que são altamente resistentes à decomposição biológica. Logo, BCLE produzidos a temperaturas mais altas contêm frações de C mais recalcitrantes e estes têm maior potencial para sequestrar C no solo (FIGUEIREDO *et al.*, 2019c).

Além de incorporar C recalcitrante, a aplicação de biochar no solo também favorece a adição de matéria orgânica derivada das culturas e sua estabilização no solo (LEHMANN, 2007a). O aumento de produtividade pelo BCLE promove crescimento da biomassa radicular e aérea. Assim, após o ciclo de cultivo, em condições tropicais, apenas uma pequena parte desse material é humificada e se torna matéria orgânica do solo (MOS). Porém, as alterações nas propriedades físicas do solo e a interação entre os minerais do solo e as partículas de BCLE, reduzem a taxa de decomposição da MOS (WANG; XIONG; KUZYAKOV, 2016). Isso se deve à proteção da MOS por meio de complexos organominerais estabilizados através da formação de microagregados e adsorção da MOS no biochar (FIGUEIREDO *et al.*, 2019c; PLAZA *et al.*, 2016). Apesar disso, a curto prazo também pode ser observada mineralização da MOS nativa (efeito *priming* positivo) devido ao estímulo da atividade da biomassa microbiana

do solo. Tal estímulo se deve à adição de biochar contendo elevados teores de nutrientes e C orgânico lábil (ZIMMERMAN; GAO; AHN, 2011). Sendo assim, o efeito *priming* positivo é mais frequente em biochars produzidos a baixas temperaturas.

De acordo com Figueiredo *et al.* (2019c), o uso de BCLE em associação ou não com adubação mineral aumentou o C orgânico total no solo em curto prazo. Ademais, as frações lábeis da MOS aumentaram com BCLE pirolisado a baixa temperatura (300°C), enquanto que BCLE de temperatura mais alta (500°C) aumentou as frações estáveis da MOS.

Por fim, o biochar pode mitigar a emissão de GEE a partir do solo. Os principais mecanismos bióticos e abióticos envolvidos são: efeito alcalinizante do biochar; impacto nas propriedades físicas do solo (aeração); interação com a dinâmica do N no solo; interação com o C orgânico dissolvido do solo; liberação de compostos tóxicos; e interação com a biota do solo (CAYUELA *et al.*, 2014). Ainda, a emissão de GEE em solos com biochar depende do tipo de biomassa, das condições de pirólise, do tipo de solo e das condições climáticas locais (MUKHERJEE; LAL, 2013).

Poucos estudos avaliaram a emissão de GEE com BCLE. Khan et al (2013) relataram redução média de 97% na emissão de N₂O em solo com BCLE e as reduções na emissão de CH₄ foram maiores que 100%, indicando que o solo passou a ser um dreno de metano. Contudo, as emissões de NO₂ inicialmente aumentaram e diminuíram em seguida. Ibrahim *et al.* (2017) também verificaram redução nas emissões de CO₂ e CH₄ ao longo de todo o período de avaliação, 27-34% e 31-36%, respectivamente. E também observaram aumento inicial nas emissões de N₂O e posterior redução de 17-26%. Assim, com base nesses estudos, o BCLE é capaz de acumular carbono em formas estáveis no solo, contribuindo, assim, com a redução da emissão de GEE a curto prazo.

2.3.4. Efeitos nos metais pesados

No processo de tratamento de águas residuárias, os metais pesados (MP) são parcialmente removidos, acumulando-se no LE. Ademais, os teores de MPs no LE variam de acordo com o grau de industrialização da região geradora e o processo de tratamento adotado, além de apresentar variação sazonal (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). Contudo, é certo que a conversão do LE em BCLE concentra MPs, pois vários destes não volatilizam nas condições de pirólise empregadas (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; FIGUEIREDO *et al.*, 2019a). As principais exceções são Hg e As, e em temperaturas muito elevadas uma fração de alguns MPs também pode ser perdida. Figueiredo *et al.* (2019a) observaram taxa de retenção de MPs superior a 82% nos BCLE pirolisados a 300 e 500°C. Sendo assim, o BCLE pode apresentar teores de MPs que

inviabilizem sua aplicação no solo para fins agrícolas dependendo do teor no LE, da temperatura de pirólise e da regulamentação local.

Os limites para os teores de MPs no LE e seus derivados são regulamentados por cada país (Tabela 2), bem como a dose máxima aplicável no solo. Assim, no Brasil, a regulamentação vigente é a Resolução n° 375, de 29 de agosto de 2006, do CONAMA (BRASIL, 2006). Os limites definidos pela legislação brasileira são mais rigorosos que os americanos, estabelecidos pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), e, de modo geral, próximos ao limite inferior da regulamentação europeia. Em média, os limites americanos são 113% maiores do que os brasileiros (USEPA, 1993). Apesar disso, até o presente momento não há regulamentações específicas no Brasil para MPs nos biochars. A Iniciativa Internacional do Biochar (IBI) estabeleceu padrões para os biochars com base nas regulamentações de vários países (Tabela 2), contudo ela engloba biochars produzidos a partir de qualquer matéria-prima (IBI, 2015). Assim, conforme relatado por Yang *et al.* (2018), BCLE apresentou teores de Cd, Cu, Ni e Se acima dos limites locais regulamentados, porém todos os MPs analisados se enquadraram nos padrões da IBI. Van Wesenbeeck *et al.* (2014) também verificaram que BCLE produzido em uma pequena ilha no Havaí apresentou teores de MPs superiores aos permitidos pela legislação local para aplicação no solo.

Tabela 2 – Concentração máxima permitida de metais pesados no lodo de esgoto ou produtos derivados e nos biochars (segundo Iniciativa Internacional do Biochar - IBI)

Metal pesado	Concentração máxima permitida (mg kg ⁻¹ , base seca)			
	Brasil ^a	Estados Unidos ^b	União Europeia ^c	IBI ^d
Arsênio (As)	41	75	nd	13-100
Bário (Ba)	1300	nd	nd	nd
Cádmio (Cd)	39	85	20-40	1,4-39
Chumbo (Pb)	300	840	750-1200	121-300
Cobre (Cu)	1500	4300	1000-1750	143-6000
Crômio (Cr)	1000	nd	nd	93-1200
Mercúrio (Hg)	17	57	16-25	1-17
Molibdênio (Mo)	50	75	nd	5-75
Níquel (Ni)	420	420	300-400	47-420
Selênio (Se)	100	100	nd	2-200
Zinco (Zn)	2800	7500	2500-4000	416-7400

Fontes: (a) Resolução n° 375, de 29 de agosto de 2006, do CONAMA; (b) *40 Code of Federal Regulations Part 503.13*, USEPA; (c) *Council Directive 86/278/EEC*, de 12 de junho de 1986; (d) *IBI Biochar Standards*. nd: não definido.

Por outro lado, em todos os estudos avaliados na base de dados *Web of Science*TM em 2 de março de 2020 sobre os teores de MPs em solos após a aplicação de BCLE, foi relatado

aumento do teor total de pelo menos um MP no solo (Tabela 3). Tais respostas dependem de múltiplos fatores, entre os quais: teor de MP no solo e no biochar, temperatura de pirólise, dose aplicada, além de ser variável para cada MP (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; YUE *et al.*, 2017). Assim, os teores totais de MPs nos BCLE utilizados nos estudos da Tabela 3 variaram nas seguintes faixas (mg kg^{-1}): As (0,1-24,8), Cd (0,3-4,6), Cr (2-149), Cu (7-352), Mn (58-386), Ni (3-72), Pb (3-265), Zn (127-2080). No geral, em solos com baixo teor de MPs recebendo dose elevada de biochar produzido a alta temperatura há tendência ao aumento do teor total de MPs (TIAN *et al.*, 2019; YUE *et al.*, 2017). Apesar disso, do ponto de vista agrícola e ambiental, o teor total não é o melhor indicador do conteúdo de MPs do solo. No mais, de acordo com Paz-Ferreiro *et al.* (2018), alguns estudos sugerem que o risco associado ao BCLE é superestimado quando ele é enquadrado nas mesmas regulamentações do LE.

Um melhor indicador do MP no solo é o teor disponível, pois este permite visualizar o potencial de absorção e bioacumulação do MP nas plantas, além de permitir inferir sobre sua lixiviação no solo. Assim, em cerca de 75% dos estudos avaliados houve redução na disponibilidade de pelo menos um MP no solo após aplicação de BCLE (Tabela 3). Alguns estudos relataram aumento dos teores de alguns MPs (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; IBRAHIM *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2013; KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2017; SHAO *et al.*, 2019). Porém, a maior parte dos aumentos ocorreu naqueles MPs que também exercem função de micronutrientes (Cu e Zn). Além disso, apesar de não terem verificado redução nos teores disponíveis, Figueiredo *et al.* (2019a) relataram que, em solos tropicais após aplicação de BCLE pirolisados a 300 e 500°C, os teores disponíveis corresponderam a menos de 1,2% do teor total de MP.

As reduções na disponibilidade de MPs no solo verificadas nos estudos apresentados na Tabela 3 são explicadas pela sua imobilização. A imobilização é função do pH, CTC, C orgânico dissolvido, área superficial, porosidade e grupos funcionais do biochar, além das alterações destes parâmetros do solo (IBRAHIM *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2017). No mais, a imobilização dos MPs pode ocorrer por mais de um mecanismo de interação com o biochar, entre os quais: precipitação, complexação, redução, troca iônica, atração eletrostática (LI *et al.*, 2017). Assim, alguns mecanismos podem ser mais efetivos para determinado MP. Por exemplo, os grupos funcionais oxigenados foram mais efetivos em reduzir a disponibilidade de Cu do que o aumento de pH (JIANG; XU, 2013). De tudo isso conclui-se que as respostas à adição de BCLE são muito variáveis devido à complexidade da interação solo-biochar.

Como consequência da baixa disponibilidade pode ocorrer redução da absorção e da bioacumulação de MPs nas plantas cultivadas em solos com BCLE (Tabela 3). Quando o BCLE é aplicado em solos contaminados com MPs há redução na bioacumulação destes contaminantes nos tecidos vegetais (IBRAHIM *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; TIAN *et al.*, 2019; YUE *et al.*, 2017), porém, este efeito é variável entre as culturas. No entanto, a bioacumulação de As, Cd e Pb foi relatada em alguns estudos (GWENZI *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2013; WAQAS *et al.*, 2014; YUE *et al.*, 2017). Além disso, alguns dos aumentos na absorção de MPs são daqueles que também têm função de micronutrientes, como Cu, Mn e Zn (FARIA *et al.*, 2018; GWENZI *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2019). O Zn foi relatado como o MP presente em maior teor no BCLE (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; GWENZI *et al.*, 2016; MÉNDEZ *et al.*, 2012), assim aumento em sua absorção é comum (Tabela 3). E, além disso, é benéfico em função de ser um micronutriente comumente deficiente nos solos tropicais (LOPES; COX, 1977).

Dessa forma, o BCLE dentro das regulamentações locais tem potencial para uso agrícola sem que haja acúmulo de MP no solo. Além disso, ele pode ser utilizado em solos contaminados objetivando reduzir a disponibilidade dos contaminantes. Apesar disso, ainda há muito para saber a respeito dos efeitos de longo prazo do BCLE sobre os teores de metais pesados no solo.

2.4. Efeitos agroambientais de longo prazo do biochar

Conforme descrito anteriormente, muitos dos efeitos de curto prazo do BCLE no solo já foram elucidados. Através de meta-análise sobre a viabilidade do biochar conclui-se que cerca de dois terços dos 428 dados revisados foram de estudos de um ano ou são resultados do primeiro de vários anos estudados (BACH; WILSKE; BREUER, 2016). Portanto, os efeitos de longo prazo permanecem desconhecidos para uma grande parte dos biochars e condições de aplicação. As terras pretas de índio, na Amazônia brasileira, são os casos mais estudados dos efeitos de longo prazo da aplicação ao solo de materiais ricos em carbono pirogênico similares ao biochar (LEHMANN *et al.*, 2003). Porém, devido às incertezas da forma que foram produzidas e incorporadas ao solo, seus resultados são difíceis de serem extrapolados para outros tipos de clima, de solo e para o contexto agronômico atual. Além disso, uma nova hipótese sobre a origem das terras pretas de índio foi recentemente apresentada, indicando a deposição aluvial como fenômeno que explica o enriquecimento de nutrientes e carbono nos perfis dessas terras.

Com o passar do tempo, as propriedades físicas e químicas do biochar podem se alterar. Tais alterações podem ser estudadas em biochars envelhecidos naturalmente ou artificialmente. Entretanto, meta-análise recente de 42 estudos revelou que os processos de envelhecimento artificial propostos ainda não são capazes de simular adequadamente o envelhecimento natural no solo (LI *et al.*, 2019b). Ainda de acordo com os resultados desta meta-análise, o envelhecimento natural reduz o teor de C e aumenta o de H, O e N na superfície dos biochars. A oxidação do esqueleto aromático ocorre primeiro na superfície com produção de carboxilas, carbonilas, hidroxilas e fenóis, reduzindo o C do biochar e aumentando o teor de O na superfície (MIA; DIJKSTRA; SINGH, 2017). Os teores de H e N do biochar envelhecido aumentam devido à adsorção de MOS e nutrientes em sua superfície (LI *et al.*, 2019b). Entretanto, o bloqueio dos poros por partículas de MOS, argila e água pode retardar a oxidação da estrutura interna do biochar (DE LA ROSA *et al.*, 2018). Li *et al.* (2019b) também mostraram que o envelhecimento natural dos biochars aumenta a CTC e a área superficial específica, além de reduzir o pH. Essas modificações são consequências da oxidação do biochar e de sua fragmentação física. As ligações entre os grupos funcionais oxigenados constantemente formados e os cátions na solução do solo liberam H⁺, reduzindo o pH do biochar. Essa redução no pH pode aumentar a disponibilidade de MPs. Com relação à adsorção de MP, Kumar *et al.* (2018) relataram a imobilização de Zn em biochars (palha de grãos e esterco bovino) envelhecidos em solo contaminado com este MP. O Zn do solo foi transferido para os biochars por diferentes mecanismos, como precipitação, interação eletrostática, e retenção em microagregados organominerais em sua superfície.

De la Rosa (2018) avaliaram o efeito do envelhecimento do BCLE e de outras matérias-primas sobre sua composição e estrutura após 2 anos em condições de campo. O teor de C reduziu 16% no primeiro ano e permaneceu inalterado no segundo, pois, diferentemente dos biochars de madeira, o BCLE possuía maior teor de C lábil. O teor de N diminuiu até o sexto mês, permanecendo praticamente constante após esse período. Além disso, confirmou-se que o BCLE envelhecido ficou menos aromático e mais funcionalizado. Por fim, o fato da composição do BCLE ter sido alterada no período de avaliação, 2 anos, indica que sob condições de campo o biochar apresenta meia vida muito menor do que centenas a milhares de anos, como indicam outros estudos (SPOKAS, 2010; WOOLF *et al.*, 2010).

Estudos recentes trazem resultados do comportamento do biochar a longo prazo, porém comumente utilizam biochars produzidos a partir de outras matérias-primas que não o LE, especialmente madeira e biomassas de resíduos vegetais (CORNELISSEN *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2019b; LAIRD *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2018). Esses estudos têm avaliado o

comportamento de longo prazo do biochar sobre as propriedades físicas e químicas do solo, a produtividade das culturas, o sequestro de carbono, a dinâmica de MPs, entre outros. Entretanto, até o presente momento, nenhum deles utilizou BCLE.

Os estudos de longo prazo são fundamentais para compreender o comportamento do biochar e sua interação com o sistema solo-planta. Além disso, eles também são necessários para avaliar se os investimentos em produção e aplicação de biochar podem ser recuperados através dos aumentos de produtividade decorrentes de seu uso (KÄTTERER *et al.*, 2019). De modo geral, os estudos têm indicado que o biochar apresenta um atraso em expressar seu potencial para aumento de produtividade, comumente no primeiro ano. Steiner *et al.* (2007) relataram que somente um ano após aplicação de biochar em solo ácido no Brasil (pH 4,5) a produção de grãos dobrou na presença de fertilizantes minerais. Mas este efeito reduziu gradativamente ao longo das safras seguintes. Major *et al.* (2010) também não verificaram aumento de produtividade no primeiro ano, porém os aumentos foram crescentes nos anos seguintes. Estes estudos justificaram esse atraso pela recalcitrância dos biochars e, conseqüentemente, a liberação lenta de nutrientes. Além disso, nestes experimentos os biochars continuaram a aumentar a produtividade no quarto ano após aplicação. Isso indica que o biochar continuou a exercer influência sobre o sistema solo-planta, não tendo atingido ainda o estado estacionário (MAJOR *et al.*, 2010; STEINER *et al.*, 2007). Porém, em solo temperado no qual também houve atraso no aumento de produtividade, o estado estacionário foi alcançado no quarto ano após aplicação de casca de nozes pirolisadas a 900°C (GRIFFIN *et al.*, 2017). Assim, o tempo necessário para alcançar o estado estacionário depende principalmente da matéria-prima do biochar e das condições ambientais locais.

Além do mais, a longevidade dos aumentos de produtividade se deve à duração das melhorias nas propriedades mais limitantes para o sistema solo-planta. Dessa forma, pode ser função da duração da correção do pH, do aumento da disponibilidade de nutrientes, da supressão de compostos tóxicos, dentre outros (LAIRD *et al.*, 2017). Kätterer *et al.* (2019) avaliaram a aplicação de 100 t ha⁻¹ de biochar de madeira em solo argiloso para cultivo de soja e milho por 10 anos. O biochar aumentou a produtividade média ao longo de todos os anos, independentemente da associação com adubação mineral ou não. Os aumentos foram função da correção do pH, do aumento na capacidade de armazenamento de água, de melhorias estruturais no solo e aumento da retenção de nutrientes. Porém, a longo prazo, os teores disponíveis de P e K permaneceram inalterados. Cornelissen *et al.* (2018) avaliaram a aplicação de 15 t ha⁻¹ de biochars de casca de cacau e de palha de arroz ao longo de cinco safras em solo ácido arenoso de região tropical úmida. Com biochar de casca de cacau, a produtividade

máxima foi na segunda safra, se manteve elevada na terceira e quarta, porém na quinta retornou para o nível da primeira safra. Contudo, mesmo na última a produtividade foi maior que a do controle. A causa primária do aumento de produtividade foi a capacidade do biochar de neutralizar os ácidos do solo, expressa pelo aumento do pH e da V%. Ainda de acordo com Cornelissen *et al.* (2018): (i) a maior produtividade na segunda safra se deve a geração de camada orgânica na superfície do biochar, a qual contribui para a retenção de nutrientes e cria ambiente favorável para os microrganismos; (ii) a lixiviação dos cátions básicos devido a elevada precipitação local causou a redução do pH e, então, a produtividade começou a decair após 3 a 5 safras. Logo, os autores indicam que este biochar deve ser reaplicado a cada 3 safras.

Jin *et al.* (2019a) avaliaram aplicação única de biochar de palha de trigo em diferentes doses (2,5-40 t ha⁻¹) para cultivo de colza em solo ácido por 5 anos. Para este tipo de solo, o aumento de pH e a melhoria das propriedades hidráulicas do solo foram mais relevantes para o aumento de produtividade do que o teor de nutrientes. O local do estudo é região de clima subtropical com estação seca definida e baixos teores de P disponível no solo. Após aplicação, houve aumento do pH, P disponível, N total, NH₄⁺, NO₃⁻ e C orgânico do solo, porém os efeitos enfraqueceram com o passar do tempo. Além do mais, Jin *et al.* (2019b) destacaram que a eficiência do biochar variou entre culturas ao longo do tempo. Para a batata-doce o aumento se manteve por 5 anos, mas para a colza o efeito foi menos pronunciado e esvaeceu após 3 anos.

No que tange aos efeitos do biochar nas propriedades químicas do solo, ainda não é possível estabelecer padrões e relações claras. Os efeitos variam consideravelmente devido aos múltiplos fatores envolvidos nessa dinâmica, entre eles os relacionados ao biochar, o solo, o clima, a espécie cultivada, o manejo do sistema, entre outros (JIN *et al.*, 2019a; KÄTTERER *et al.*, 2019; PANDIT *et al.*, 2018). Assim, através de meta-análise, concluiu-se que reduções nos teores de NO₃⁻-N e NH₄⁺-N foram observadas sob condições controladas (em casa de vegetação e em incubações de solo), porém em estudos de campo as respostas não foram significativas. Tanto nos estudos sob condições controladas quanto nos de campo houve aumento do P disponível no solo (36-135%), mas em campo os aumentos foram menores (12%). Além disso, considerando apenas estudos com duração superior a um ano, houve aumento do P disponível (9%), porém não houve alteração significativa nos teores de NO₃⁻-N e NH₄⁺-N no solo (GAO; DELUCA; CLEVELAND, 2019).

O acúmulo de C no solo é observado por longo tempo após o período de aplicação do biochar. Assim, este efeito depende de dois fatores principais: (i) taxa de degradação do C lábil e tempo de permanência do biochar no solo; (ii) e capacidade do biochar de proteger a MOS da decomposição microbiana (AL-WABEL *et al.*, 2018). Dessa forma, diversos estudos de campo

têm relatado aumento do C orgânico do solo ao longo de períodos de 2,5 a 10 anos (JIN *et al.*, 2019a; KÄTTERER *et al.*, 2019; LAIRD *et al.*, 2017; PANDIT *et al.*, 2018). Nestes estudos, o acúmulo de C no solo é atribuído à adição de C recalcitrante via biochar. Em estudo de 5 anos com biochar de casca de arroz e casca de algodão também foi relatado aumento no C total do solo proporcional a dose de biochar aplicada. Porém, houve redução do C orgânico nativo do solo devido ao efeito *priming*. Assim, apesar da aplicação de altas doses de biochar (30-90 t ha⁻¹) ter aumentado a MOS total, esta acelerou a mineralização da MOS nativa reduzindo seu teor no solo quando maior a dose de biochar aplicada (DONG *et al.*, 2018). Ademais, os balanços de massa para o C no solo superestimam o sequestro de C atribuído à adição de biochar, pois os aumentos de biomassa também contribuem para entradas de C no solo (KÄTTERER *et al.*, 2019).

Inicialmente a duração do efeito de sequestro de C no solo com aplicação de biochar foi estimada como de décadas a milênios (LEHMANN *et al.*, 2015). Porém, a maioria destes resultados são de incubações de biochars frescos. Assim, estudos recentes mostram que em condições tropicais apenas biochars produzidos em temperaturas elevadas poderiam resistir no solo por períodos de até 100 anos (FANG; SINGH; SINGH, 2015). Portanto, é provável que a durabilidade do BCLE seja menor sob condição de campo, na qual a flutuação das condições ambientais ao longo do tempo pode acelerar sua decomposição.

Além disso, os efeitos de longo prazo dos biochars nos MPs no solo ainda são pouco estudados. E os resultados existentes variam de acordo com as características do biochar, do solo e das condições ambientais, além de variarem entre os diversos MPs (CUI *et al.*, 2016; SUI *et al.*, 2018). Assim, é fundamental compreender o comportamento desses elementos potencialmente tóxicos ao longo do tempo, pois, mesmo em biochars com teores dentro das regulamentações, com sua decomposição pode haver disponibilização. Neste caso, poderia haver risco ao ambiente e à saúde pública devido a lixiviação e/ou bioacumulação dos MPs.

As principais alterações relacionadas à imobilização de MPs no solo são aumento de pH e adsorção. Como a longo prazo pode ocorrer redução do pH e aumento das cargas do solo, o efeito sobre a disponibilidade de MPs será um balanço das contribuições destes para o sistema (SUI *et al.*, 2018). Além disso, com o tempo pode haver bloqueio dos poros por compostos insolúveis, o que reduziria a efetividade do biochar em reduzir os riscos associados aos MPs no solo (SHAABAN *et al.*, 2018). Estudo de longo prazo em solos contaminados comprovaram a eficiência do biochar de palha de trigo em imobilizar Cd e Pb ao longo de cinco anos (CUI *et al.*, 2016). Wu *et al.* (2018) também observaram efeito similar para Zn em estudo de campo de seis anos, contudo em solo não contaminado. A aplicação de biochar aumentou o pH e a MOS,

reduziu a mobilidade do Zn e sua absorção, além de ter aumentado a proporção de Zn ligado à MOS. Entre os MPs, o Pb apresentou maior afinidade pelo biochar do que os demais (BOGUSZ; OLESZCZUK, 2020), assim, é comum observar maior redução na disponibilidade deste MP.

Por fim, a longevidade das melhorias nas propriedades físicas do solo permite inferir sobre a duração de seu efeito indireto sobre o crescimento das plantas nos solos que receberam biochar. Estudos de longa duração têm mostrado que o biochar é capaz de reduzir a densidade e aumentar a formação e estabilidade de agregados e a retenção de água do solo (BURRELL *et al.*, 2016; KÄTTERER *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020). Ademais, a redução da densidade do solo só se manteve com aplicação de altas doses de biochar, caso contrário este efeito esvaece com o passar do tempo (JIN *et al.*, 2019a).

Em síntese, até o momento são escassos os estudos sobre os efeitos de longo prazo do BCLE. Assim, estudo recente enfatiza a necessidade de compreender a longevidade dos efeitos do biochar em condições de campo (SHAABAN *et al.*, 2018). No mais, estudos de longa duração também são necessários para avaliar o efeito de biochars ricos em nutrientes, como o BCLE, nas dinâmicas do C, N e P e na produtividade das culturas (GONZAGA *et al.*, 2018). Outra questão que requer maior compreensão é o comportamento dos MPs no solo a longo prazo após aplicação de BCLE (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; HE *et al.*, 2019). Dessa forma, este estudo se prestará a esclarecer os efeitos agroambientais de longo prazo do BCLE em condições de campo tropicais, avaliando também os efeitos de sua associação com a adubação mineral.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar o efeito temporal do biochar de lodo de esgoto (BCLE) produzido em diferentes temperaturas nos indicadores de fertilidade e ambientais de Latossolo do Cerrado brasileiro.

3.2. Objetivos específicos

1. Avaliar o efeito do BCLE pirolisado a 300°C (BC300) e 500°C (BC500) e sua interação com a adubação mineral nos seguintes indicadores químicos de fertilidade ao longo de 5 anos: pH, H+Al, N total, P disponível, K, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis.
2. Avaliar o efeito do BC300 e do BC500 nos teores de metais pesados (MP) totais e disponíveis do solo ao longo de 5 anos.
3. Avaliar o efeito da aplicação de BCLE e da sua combinação com adubação mineral nos componentes de produção do milho e nos teores foliares de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) ao longo de cinco safras.

4. HIPÓTESES

1. A aplicação de 15 t ha⁻¹ de BCLE por duas safras consecutivas resulta em efeito residual de pelo menos três anos sobre os indicadores de fertilidade do solo.
2. A aplicação de 15 t ha⁻¹ de BCLE por duas safras consecutivas eleva os teores totais de MPs no solo nos anos de sua aplicação e, apesar disso, os teores disponíveis de MPs no solo reduzem com a aplicação de BCLE.
3. BCLE apresenta efeito residual sobre a produtividade de grãos de milho e resulta em produtividade similar à obtida com adubação mineral ao longo dos cinco anos de avaliação.

5. REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; SURAPANENI, A.; JEGATHEESAN, V.; SHAH, K.; PAZ-FERREIRO, J. Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. 133846, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133846
- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72–78, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.010
- AL-WABEL, M. I.; HUSSAIN, Q.; USMAN, A. R. A.; AHMAD, M.; ABDULJABBAR, A.; SALLAM, A. S.; OK, Y. S. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. **Land Degradation & Development**, v. 29, n. 7, p. 2124–2161, 2018. DOI: 10.1002/ldr.2829
- BACH, M.; WILSKÉ, B.; BREUER, L. Current economic obstacles to biochar use in agriculture and climate change mitigation. **Carbon Management**, v. 7, n. 3–4, p. 183–190, 2016. DOI: 10.1080/17583004.2016.1213608
- BIEDERMAN, L. A.; HARPOLE, W. S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 202–214, 2013. DOI: 10.1111/gcbb.12037
- BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil. **Chemosphere**, v. 239, p. 124719, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124719
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, nº 167, Seção 1, p. 141-146, 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2019.
- BURRELL, L. D.; ZEHETNER, F.; RAMPAZZO, N.; WIMMER, B.; SOJA, G. Long-term effects of biochar on soil physical properties. **Geoderma**, v. 282, p. 96–102, 2016. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.07.019
- COMPANHIA DE ABASTECIMENTO E SANEAMENTO DO DISTRITO FEDERAL (CAESB). **Relatório de indicadores de desempenho: resultados 2019**. Brasília, DF: CAESB, 2020. Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/indicadores-e-resultados>
- CAYUELA, M. L.; VAN ZWIETEN, L.; SINGH, B. P.; JEFFERY, S.; ROIG, A.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 191, p. 5–16, 2014. DOI: 10.1016/j.agee.2013.10.009
- CHEN, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47–54, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.048

- COLLIVIGNARELLI, M. C.; CANATO, M.; ABBÀ, A.; CARNEVALE MIINO, M. Biosolids: what are the different types of reuse? **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 117844, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117844
- CORNELISSEN, G.; JUBAEDAH; NURIDA, N. L.; HALE, S. E.; MARTINSEN, V.; SILVANI, L.; MULDER, J. Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 561–568, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.380
- CUI, L. *et al.* Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment. **Ecological Engineering**, v. 93, p. 1–8, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.05.007
- DE LA ROSA, J. M.; ROSADO, M.; PANEQUE, M.; MILLER, A. Z.; KNICKER, H. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 969–976, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.124
- DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHOU, L.; ZHENG, B. Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 2, p. 36, 2016. DOI: 10.1007/s13593-016-0372-z
- DONG, X.; SINGH, B. P.; LI, G.; LIN, Q.; ZHAO, X. Biochar application constrained native soil organic carbon accumulation from wheat residue inputs in a long-term wheat-maize cropping system. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 252, p. 200–207, 2018. DOI: 10.1016/j.agee.2017.08.026
- EL-NAGGAR, A.; LEE, S. S.; RINKLEBE, J.; FAROOQ, M.; SONG, H.; SARMAH, A. K.; ZIMMERMAN, A. R.; AHMAD, M.; SHAHEEN, S. M.; OK, Y. S. Biochar application to low fertility soils: a review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, p. 536–554, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.09.034
- FANG, Y.; SINGH, B.; SINGH, B. P. Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 80, p. 136–145, 2015. DOI: 10.1016/j.soilbio.2014.10.006
- FARIA, W. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; COSER, T. R.; VALE, A. T.; SCHNEIDER, B. G. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 505–519, 2018. DOI: 10.1080/03650340.2017.1360488
- FATHI DOKHT, H.; MOVAHEDI NAEINI, S. A.; DORDIPOUR, E.; DE JONG, L. W.; HEZARJARIBI, E. Effects of sewage sludge and its biochar on soybean yield in fine-textured loess soil. **Environmental Health Engineering and Management**, v. 4, n. 2, p. 81–91, 2017. DOI: 10.15171/EHEM.2017.12
- FIGUEIREDO, C.; LOPES, H.; COSER, T.; VALE, A.; BUSATO, J.; AGUIAR, N.; NOVOTNY, E.; CANELLAS, L. Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 6, p. 881–889, 2018. DOI: 10.1080/03650340.2017.1407870
- FIGUEIREDO, C. C. de; CHAGAS, J. K. M.; DA SILVA, J.; PAZ-FERREIRO, J. Short-term

effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. **Geoderma**, v. 344, p. 31–39, 2019a. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.01.052

FIGUEIREDO, C. C. de; FARIAS, W. M.; COSER, T. R.; PAULA, A. M. de; SILVA, M. R. S. da; PAZ-FERREIRO, J. Sewage sludge biochar alters root colonization of mycorrhizal fungi in a soil cultivated with corn. **European Journal of Soil Biology**, v. 93, p. 103092, 2019b. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2019.103092

FIGUEIREDO, C. C. de; FARIAS, W. M.; MELO, B. A. de; CHAGAS, J. K. M.; VALE, A. T.; COSER, T. R. Labile and stable pools of organic matter in soil amended with sewage sludge biochar. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 6, p. 770–781, 2019 c. DOI: 10.1080/03650340.2018.1524577

FIJALKOWSKI, K.; RORAT, A.; GROBELAK, A.; KACPRZAK, M. J. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1126–1136, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.068

FRIŠTÁK, V.; PIPÍŠKA, M.; SOJA, G. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1772–1778, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.015

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 116–140, 2008. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.014

GAO, S.; DELUCA, T. H.; CLEVELAND, C. C. Biochar additions alter phosphorus and nitrogen availability in agricultural ecosystems: A meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 654, p. 463–472, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.124

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; DE ALMEIDA, A. Q.; DE CARVALHO JUNIOR, J. I. T.; ANDRADE, K. R. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **CATENA**, v. 162, p. 414–420, 2018. DOI: 10.1016/j.catena.2017.10.018

GRIFFIN, D. E.; WANG, D.; PARIKH, S. J.; SCOW, K. M. Short-lived effects of walnut shell biochar on soils and crop yields in a long-term field experiment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 236, p. 21–29, 2017. DOI: 10.1016/j.agee.2016.11.002

GWENZI, W.; MUZAVA, M.; MAPANDA, F.; TAURO, T. P. Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 15, n. 6, p. 1395–1406, 2016. DOI: 10.1016/S2095-3119(15)61154-6

HE, L.; ZHONG, H.; LIU, G.; DAI, Z.; BROOKES, P. C.; XU, J. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 846–855, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.151

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; NELSON, P. F. Comparative assessment of the effect of wastewater sludge biochar on growth, yield and metal bioaccumulation of cherry tomato. **Pedosphere**, v. 25, n. 5, p. 680–685, 2015. DOI: 10.1016/S1002-0160(15)30048-5

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; YIN CHAN, K.; NELSON, P. F. Agronomic properties of

wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). **Chemosphere**, v. 78, n. 9, p. 1167–1171, 2010. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.01.009

HUANG, Z.; LU, Q.; WANG, J.; CHEN, X.; MAO, X.; HE, Z. Inhibition of the bioavailability of heavy metals in sewage sludge biochar by adding two stabilizers. **PLoS one**, v. 12, n. 8, p. e0183617, 2017. DOI: 10.1371/journal.pone.0183617

IBRAHIM, M.; LI, G.; KHAN, S.; CHI, Q.; XU, Y. Biochars mitigate greenhouse gas emissions and bioaccumulation of potentially toxic elements and arsenic speciation in *Phaseolus vulgaris* L. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19524–19534, 2017. DOI: 10.1007/s11356-017-9605-1

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. **International Biochar Initiative**, n. November, p. 23, 2015. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/>

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Special Report on Climate Change and Land**. Disponível em: <https://www.ipcc.ch>

JEFFERY, S.; ABALOS, D.; PRODANA, M.; BASTOS, A. C.; VAN GROENIGEN, J. W.; HUNGATE, B. A.; VERHEIJEN, F. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. **Environmental Research Letters**, v. 12, n. 5, p. 053001, 2017. DOI: 10.1088/1748-9326/aa67bd

JIANG, J.; XU, R. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization. **Bioresour Technol**, v. 133, p. 537–545, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.161

JIN, Z.; CHEN, C.; CHEN, X.; HOPKINS, I.; ZHANG, X.; HAN, Z.; JIANG, F.; BILLY, G. The crucial factors of soil fertility and rapeseed yield - A five year field trial with biochar addition in upland red soil, China. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1467–1480, 2019a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.412

JIN, Z.; CHEN, C.; CHEN, X.; JIANG, F.; HOPKINS, I.; ZHANG, X.; HAN, Z.; BILLY, G.; BENAVIDES, J. Soil acidity, available phosphorus content, and optimal biochar and nitrogen fertilizer application rates: A five-year field trial in upland red soil, China. **Field Crops Research**, v. 232, p. 77–87, 2019b. DOI: 10.1016/j.fcr.2018.12.013

KÄTTERER, T.; ROOBROECK, D.; ANDRÉN, O.; KIMUTAI, G.; KARLTUN, E.; KIRCHMANN, H.; NYBERG, G.; VANLAUWE, B.; RÖING DE NOWINA, K. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya. **Field Crops Research**, v. 235, p. 18–26, 2019. DOI: 10.1016/j.fcr.2019.02.015

KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. G. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8624–8632, 2013. DOI: 10.1021/es400554x

KHANMOHAMMADI, Z.; AFYUNI, M.; MOSADDEGHI, M. R. Effect of sewage sludge and its biochar on chemical properties of two calcareous soils and maize shoot yield.

Archives of Agronomy and Soil Science, v. 63, n. 2, p. 198–212, 2017. DOI: 10.1080/03650340.2016.1210787

KIRCHMANN, H.; BÖRJESSON, G.; KÄTTERER, T.; COHEN, Y. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. **Ambio**, v. 46, n. 2, p. 143–154, 2017. DOI: 10.1007/s13280-016-0816-3

KUMAR, A.; JOSEPH, S.; TSECHANSKY, L.; PRIVAT, K.; SCHREITER, I. J.; SCHÜTH, C.; GRABER, E. R. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 953–961, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.157

LAIRD, D. A.; NOVAK, J. M.; COLLINS, H. P.; IPPOLITO, J. A.; KARLEN, D. L.; LENTZ, R. D.; SISTANI, K. R.; SPOKAS, K.; VAN PELT, R. S. Multi-year and multi-location soil quality and crop biomass yield responses to hardwood fast pyrolysis biochar. **Geoderma**, v. 289, p. 46–53, 2017. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.11.025

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143–144, 2007 a. DOI: 10.1038/447143a

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 5, n. 7, p. 381–387, 2007 b. DOI: 10.1890/1540-9295(2007)5[381:BITB]2.0.CO

LEHMANN, J.; ABIVEN, S.; KLEBER, M.; PAN, G.; SINGH, B. P.; SOHI, S. P.; ZIMMERMAN, A. R. Persistence of biochar in soil. *In*: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (org.). **Biochar for Environmental Management: science, technology and implementation**. 2. ed. New York: Routledge, 2015. p. 235–282.

LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WODOS, W. I. (org.). **Amazonian Dark Earths**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. *E-book*. DOI: 10.1007/1-4020-2597-1

LI, F.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; SUN, T.; LIU, F.; ARAI, Y. Effects of biochar amendments on soil phosphorus transformation in agricultural soils. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Advances in Agronomy**, v.158. Cambridge: Academic Press, 2019a. p. 1–42. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2019.07.002

LI, G.; KHAN, S.; IBRAHIM, M.; SUN, T.-R.; TANG, J.-F.; COTNER, J. B.; XU, Y.-Y. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 348, p. 100–108, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.031

LI, H.; DONG, X.; DA SILVA, E. B.; DE OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072

LI, H.; LU, X.; XU, Y.; LIU, H. How close is artificial biochar aging to natural biochar aging in fields? A meta-analysis. **Geoderma**, v. 352, p. 96–103, 2019b. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.06.006

LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 890–902, 2019c. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.106

- LOPES, A. S.; COX, F. R. A survey of the fertility status of surface soils under “Cerrado” vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 4, p. 742–747, 1977. DOI: 10.2136/sssaj1977.03615995004100040026x
- LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 137–143, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.004
- LUO, C.; DENG, Y.; INUBUSHI, K.; LIANG, J.; ZHU, S.; WEI, Z.; GUO, X.; LUO, X. Sludge biochar amendment and alfalfa revegetation improve soil physicochemical properties and increase diversity of soil microbes in soils from a rare earth element mining wasteland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 965, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15050965
- MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S. J.; LEHMANN, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. **Plant and Soil**, v. 333, n. 1–2, p. 117–128, 2010. DOI: 10.1007/s11104-010-0327-0
- MÉNDEZ, A.; GÓMEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1354–1359, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.092
- MÉNDEZ, A.; TERRADILLOS, M.; GASCÓ, G. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 124–130, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.006
- MIA, S.; DIJKSTRA, F. A.; SINGH, B. Long-Term Aging of Biochar: A Molecular Understanding With Agricultural and Environmental Implications. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Advances in Agronomy**, v.141. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 1–51. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2016.10.001
- MUKHERJEE, A.; LAL, R. Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions. **Agronomy**, v. 3, n. 2, p. 313–339, 2013. DOI: 10.3390/agronomy3020313
- NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015. DOI: 10.1590/01000683rbc20140818
- PANDIT, N. R.; MULDER, J.; HALE, S. E.; ZIMMERMAN, A. R.; PANDIT, B. H.; CORNELISSEN, G. 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**, v. 637–638, p. 1333–1341, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.107
- PAUSTIAN, K.; LEHMANN, J.; OGLE, S.; REAY, D.; ROBERTSON, G. P.; SMITH, P. Climate-smart soils. **Nature**, v. 532, n. 7597, p. 49–57, 2016. DOI: 10.1038/nature17174
- PAZ-FERREIRO, J.; LIANG, C.; FU, S.; MENDEZ, A.; GASCO, G. The Effect of Biochar and Its Interaction with the Earthworm *Pontoscolex corethrurus* on Soil Microbial Community Structure in Tropical Soils. **PLOS ONE**, v. 10, n. 4, p. e0124891, 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0124891

- PAZ-FERREIRO, J.; NIETO, A.; MÉNDEZ, A.; ASKELAND, M.; GASCÓ, G. Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 956, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15050956
- PLAZA, C.; GIANNETTA, B.; FERNÁNDEZ, J. M.; LÓPEZ-DE-SÁ, E. G.; POLO, A.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; ZACCONE, C. Response of different soil organic matter pools to biochar and organic fertilizers. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 225, p. 150–159, 2016. DOI: 10.1016/j.agee.2016.04.014
- SHAABAN, M.; VAN ZWIETEN, L.; BASHIR, S.; YOUNAS, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; CHHAJRO, M. A.; KUBAR, K. A.; ALI, U.; RANA, M. S.; MEHMOOD, M. A.; HU, R. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 429–440, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.006
- SHAO, Q.; JU, Y.; GUO, W.; XIA, X.; BIAN, R.; LI, L.; LI, W.; LIU, X.; ZHENG, J.; PAN, G. Pyrolyzed municipal sewage sludge ensured safe grain production while reduced C emissions in a paddy soil under rice and wheat rotation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 9244–9256, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04417-6
- SHI, R.; LI, J.; NI, N.; XU, R. Understanding the biochar's role in ameliorating soil acidity. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 18, n. 7, p. 1508–1517, 2019. DOI: 10.1016/S2095-3119(18)62148-3
- SILVA, L. C. R. *et al.* A new hypothesis for the origin of Amazonian Dark Earths. **Nature Communications**, v. 12, p. 127, 2021. DOI: 10.1038/s41467-020-20184-2
- SOHI, S. P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, n. 6110, p. 1034–1035, 2012. DOI: 10.1126/science.1225987
- SONG, X. D.; XUE, X. Y.; CHEN, D. Z.; HE, P. J.; DAI, X. H. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. **Chemosphere**, v. 109, p. 213–220, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.070
- SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016. DOI: 10.1080/01448765.2015.1093545
- SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v. 1, n. 2, p. 289–303, 2010. DOI: 10.4155/cmt.10.32
- STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; DE MACÊDO, J. L. V.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, v. 291, n. 1–2, p. 275–290, 2007. DOI: 10.1007/s11104-007-9193-9
- SUI, F.; ZUO, J.; CHEN, D.; LI, L.; PAN, G.; CROWLEY, D. E. Biochar effects on uptake of cadmium and lead by wheat in relation to annual precipitation: a 3-year field study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 4, p. 3368–3377, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0652-4

TIAN, K.; LIU, W.-J.; QIAN, T.-T.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Investigation on the evolution of N-containing organic compounds during pyrolysis of sewage sludge. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 18, p. 10888–10896, 2014. DOI: 10.1021/es5022137

TIAN, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. The sewage sludge biochar at low pyrolysis temperature had better improvement in urban soil and turf grass. **Agronomy**, v. 9, n. 3, p. 156, 2019. DOI: 10.3390/agronomy9030156

TOMASI MORGANO, M.; LEIBOLD, H.; RICHTER, F.; STAPF, D.; SEIFERT, H. Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment. **Waste Management**, v. 73, p. 487–495, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.049

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **40 CFR Part 503**: standards for the use or disposal of sewage sludge. 1993. Disponível em: <https://www.epa.gov/biosolids/biosolids-laws-and-regulations>. Acesso em: 30 nov. 2019.

VAN WESENBEECK, S.; PRINS, W.; RONSSE, F.; ANTAL, M. J. Sewage sludge carbonization for biochar applications: fate of heavy metals. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5318–5326, 2014. DOI: 10.1021/ef500875c

WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects. **GCB Bioenergy**, v. 8, n. 3, p. 512–523, 2016. DOI: 10.1111/gcbb.12266

WAQAS, M.; KHAN, S.; QING, H.; REID, B. J.; CHAO, C. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. **Chemosphere**, v. 105, p. 53–61, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.064

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; STREET-PERROTT, F. A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, n. 1, p. 56, 2010. DOI: 10.1038/ncomms1053

WU, P.; CUI, P. X.; FANG, G. D.; WANG, Y.; WANG, S. Q.; ZHOU, D. M.; ZHANG, W.; WANG, Y. J. Biochar decreased the bioavailability of Zn to rice and wheat grains: Insights from microscopic to macroscopic scales. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 160–167, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.236

YANG, Y.; MEEHAN, B.; SHAH, K.; SURAPANENI, A.; HUGHES, J.; FOUCHÉ, L.; PAZ-FERREIRO, J. Physicochemical properties of biochars produced from biosolids in Victoria, Australia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 7, p. 1459, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15071459

YOU, J.; SUN, L.; LIU, X.; HU, X.; XU, Q. Effects of sewage sludge biochar on soil characteristics and crop yield in loamy sand soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 4, p. 2973–2980, 2019. DOI: 10.15244/pjoes/93294

YU, G. *et al.* Influence of sewage sludge biochar on the microbial environment, chinese cabbage growth, and heavy metals availability of soil. In: ABROL, V.; SHARMA, P. (org.). **Biochar - an imperative amendment for soil and the environment**. [S.l.]: IntechOpen, 2019a. *E-book*. DOI: 10.5772/intechopen.82091

- YU, H.; ZOU, W.; CHEN, J.; CHEN, H.; YU, Z.; HUANG, J.; TANG, H.; WEI, X.; GAO, B. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 8–21, 2019b. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.117
- YUAN, H.; LU, T.; WANG, Y.; CHEN, Y.; LEI, T. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. **Geoderma**, v. 267, p. 17–23, 2016. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.12.020
- YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v. 173, p. 551–556, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.096
- ZHANG, J.; LÜ, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 9406, 2015. DOI: 10.1038/srep09406
- ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. J.; CHANG, Y.; LEE, Y. J. Sludge treatment: Current research trends. **Bioresour Technol**, v. 243, p. 1159–1172, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.070
- ZHANG, Q.; SONG, Y.; WU, Z.; YAN, X.; GUNINA, A.; KUZYAKOV, Y.; XIONG, Z. Effects of six-year biochar amendment on soil aggregation, crop growth, and nitrogen and phosphorus use efficiencies in a rice-wheat rotation. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118435, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118435
- ZHOU, D.; LIU, D.; GAO, F.; LI, M.; LUO, X. Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 681, 2017. DOI: 10.3390/ijerph14070681
- ZIMMERMAN, A. R.; GAO, B.; AHN, M.-Y. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 6, p. 1169–1179, 2011. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.02.005
- ZONG, Y.; WANG, Y.; SHENG, Y.; WU, C.; LU, S. Ameliorating soil acidity and physical properties of two contrasting texture Ultisols with wastewater sludge biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 25726–25733, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-9509-0

CAPÍTULO I

EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS INDICADORES DE FERTILIDADE DO SOLO, NUTRIÇÃO E PRODUTIVIDADE DO MILHO

6. EFEITO TEMPORAL DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NOS INDICADORES DE FERTILIDADE DO SOLO, NUTRIÇÃO E PRODUTIVIDADE DO MILHO

6.1. RESUMO

Biochar de lodo de esgoto (BCLE) é o produto sólido obtido após a pirólise do lodo. O BCLE tem sido estudado como uma alternativa para o uso agrícola do lodo de esgoto. Nos últimos dez anos, centenas de estudos avaliaram os efeitos do BCLE como um condicionador do solo. No entanto, a maior parte desses trabalhos foi conduzida por curto período e, normalmente, em vasos. Dessa forma, restam dúvidas sobre o comportamento de longo prazo do BCLE sob condições de campo. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar, sob condições de campo, ao longo de cinco anos, os efeitos do BCLE pirolisado em diferentes temperaturas, combinado ou não com fertilizante mineral, nos indicadores de fertilidade e na produtividade do milho cultivado em Latossolo do Cerrado brasileiro. Para tal, foram avaliados solos que receberam biochar pirolisado a 300 e 500°C (BC300 e BC500, respectivamente) e biochar em associação com adubação mineral (BC300+NPK e BC500+NPK). Foram determinados pH, H+Al, teores de macronutrientes no solo e nas folhas do milho. A produtividade de grãos também foi determinada. No solo, ao longo de cinco anos, os BCLEs aumentaram o teor total de N e o teor de P disponível. O BCLE se destacou como uma fonte de liberação lenta de P. Apesar disso, os biochars foram incapazes de elevar o pH do solo e de fornecer K em quantidade satisfatória. A combinação do BCLE com fertilizante mineral NPK forneceu todos os macronutrientes para o milho, além de aumentar os teores foliares, principalmente de P. Devido a essas melhorias do *status* nutricional do solo e das plantas, houve aumento médio de 16% da produtividade de grãos nos solos que receberam aplicação de BC300+NPK. De modo geral, os biochars pirolisados a diferentes temperaturas apresentaram comportamento similar sobre os parâmetros avaliados. Portanto, o BCLE apresenta potencial para fornecer nutrientes ao solo, com efeito residual de, no mínimo, três anos, podendo ser potencializado pela aplicação combinada com fertilizante mineral NPK.

Palavras-chave: biossólido, pirólise, macronutrientes, qualidade do solo, *Zea mays* L.

6.2. ABSTRACT

Sewage sludge biochar (SSBC) is the solid product obtained after the pyrolysis of sludge. Biochar has been studied as an alternative for the agricultural use of sewage sludge. In recent ten years, hundreds of studies have evaluated the effects of SSBC as a soil amendment. However, most of these studies have been conducted over a short period of time and usually in pots. Thus, doubts remain about the long-term behavior of SSBC under field conditions. So, the objective of this study was to evaluate, under field conditions, over five years the effects of SSBC pyrolysed at different temperatures, combined or not with mineral fertilizer, on the fertility indicators and yield of corn grown in an Oxisol. For this purpose, soils receiving biochar produced at 300 and 500°C (BC300 and BC500, respectively) and biochar in combination with mineral fertilization (BC300+NPK and BC500+NPK) were evaluated. Soil pH, H+Al, macronutrient contents in soil and corn leaves were determined. The grain yield was also determined. In soil, over five years, SSBC increased total N and available P content. SSBC

stood out as a slow-release P source. Nevertheless, biochars were unable to raise the soil pH and provide K in satisfactory amount. The combination of SSBC with mineral NPK fertilizer provided all the macronutrients for corn and increased the leaf contents, mainly P. Due to these improvements in the nutritional status of the soil and plants, there was an average increase of 16% in grain yield in soils that received BC300+NPK application. In general, the biochars pyrolysed at different temperatures showed similar behavior on the parameters evaluated. Therefore, SSBC has the potential to provide nutrients to the soil, with a residual effect of at least three years, and can be enhanced by application combined with mineral NPK fertilizer.

Keywords: biosolids, pyrolysis, macronutrient, soil quality, *Zea mays* L.

6.3. INTRODUÇÃO

Estima-se que até 47% da superfície terrestre apresenta algum nível de degradação, pelo menos no grau moderado (GIBBS; SALMON, 2015). Esse cenário é ainda mais desafiador em regiões tropicais, onde os solos são predominantemente limitados pela elevada acidez e pela baixa disponibilidade de nutrientes (SANCHEZ, 2019). Além disso, a previsão de aumento de mais de 26% da população mundial até 2050 (UN, 2019) e o aumento da renda nos países em desenvolvimento elevarão a demanda mundial por alimentos (FAO, 2017). Para suprir essa demanda crescente será fundamental recuperar o potencial produtivo dos solos, destacadamente de regiões tropicais (IPBES, 2018). Nas últimas décadas, o uso de fertilizantes minerais solúveis tem sido intenso nessas áreas tropicais (FAO, 2019). Porém, embora a demanda por fertilizantes aumente, as reservas minerais são limitadas e estão se esgotando (CORDELL; WHITE, 2014; PRAKASH; VERMA, 2016). Assim, é prioritário avaliar e desenvolver tecnologias que empreguem fontes alternativas de nutrientes para garantir a segurança alimentar.

Outra consequência do crescimento populacional é o aumento da geração de resíduos (KAZA *et al.*, 2018). Entre eles, o lodo de esgoto (LE) é um resíduo sólido rico em nutrientes, principalmente N e P (NASCIMENTO *et al.*, 2020), gerado em grande quantidade. Porém, o LE pode apresentar alto potencial contaminante, além de elevado custo de gerenciamento (LAMAstra; SUCIU; TREVISAN, 2018). O tratamento térmico por pirólise tem sido apresentado como uma alternativa para viabilizar o uso agrícola do LE (FIGUEIREDO *et al.*, 2019a; SHAO *et al.*, 2019). O produto final desse processo é denominado biochar de LE (BCLE).

Nos últimos anos, diversos estudos foram conduzidos para avaliar os efeitos do BCLE sobre os nutrientes e os indicadores de fertilidade do solo e a produtividade das culturas. Num levantamento realizado na base de dados *Web of Science*TM, em 23 de março de 2020, não foi observado um padrão definido para o efeito da aplicação de BCLE sobre o pH do solo. A alteração do pH do solo é influenciada por múltiplos fatores tais como a dose e o pH do biochar,

o pH inicial do solo e a capacidade tamponante tanto do biochar quanto do solo (BIEDERMAN; HARPOLE, 2013). De modo geral, foi observado aumento da disponibilidade de nutrientes no solo, principalmente P, N, Ca e S (KHAN *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2019; ZONG *et al.*, 2018). Além disso, a aplicação de BCLE ao solo também melhorou os indicadores de fertilidade, como a capacidade de troca de cátions (CTC) e a saturação por bases (V%) (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016), em mais de 50% das condições experimentais avaliadas. Essas melhorias contribuíram para o aumento de produtividade das culturas relatado em mais de 85% das condições experimentais (FARIA *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2018; TIAN *et al.*, 2019). De modo geral, o aumento da qualidade de solos de baixa fertilidade natural após a adição de biochar é consequência de um ou mais dos seguintes fatores: ciclagem de nutrientes, correção da acidez, aumento da CTC, estímulo ao crescimento da microbiota, aumento da retenção de água e sequestro de C no solo (EL-NAGGAR *et al.*, 2019).

Interessante destacar que mais de 75% dos estudos com BCLE foram realizados sob condições controladas (i.e., em casa de vegetação ou incubação de solo) (LUO *et al.*, 2018; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; TIAN *et al.*, 2019; YOU *et al.*, 2019). Além disso, todos os estudos foram conduzidos por curto período que compreende um ou, no máximo, dois ciclos culturais ou dois anos agrícolas. Assim, devido às transformações promovidas pelo envelhecimento natural do BCLE no solo (DE LA ROSA *et al.*, 2018) é necessário validar a manutenção desses efeitos a longo prazo sob condições de campo (GONZAGA *et al.*, 2018; SHAABAN *et al.*, 2018). Os estudos de longo prazo são fundamentais para compreender o comportamento do biochar e sua interação com o sistema solo-planta (PANDIT *et al.*, 2018). Além disso, esses estudos são necessários para avaliar a viabilidade econômica da aplicação de biochar como um condicionador do solo (BI *et al.*, 2019; KÄTTERER *et al.*, 2019). Um segundo levantamento bibliográfico incluindo apenas estudos de longo prazo foi realizado na base *Web of Science*TM em 24 de junho de 2020. A maior parte desses ensaios de campo confirma o aumento a longo prazo da produtividade das culturas e da fertilidade do solo após aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; HALE *et al.*, 2020; MAJOR *et al.*, 2010; PANDIT *et al.*, 2018). Nesses estudos, os biochars foram aplicados em solos com algum tipo de limitação. Assim, a principal causa do aumento de produtividade das culturas foi a correção dessas limitações prévias (YU *et al.*, 2019), como: (i) aumento da disponibilidade de nutrientes (JIN *et al.*, 2019b; KÄTTERER *et al.*, 2019); (ii) correção da acidez do solo (BI *et al.*, 2019; HALE *et al.*, 2020); e (iii) melhoria das propriedades físicas/hidráulicas do solo (LAIRD *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2014). De maneira geral, os teores disponíveis de K, Ca, P e Mg foram aumentados em experimentos de longa duração com biochar (GRIFFIN *et al.*, 2017; LIU *et al.*,

2019; STEINER *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2020). Ademais, biochars produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas apresentam teores de nutrientes distintos (LI *et al.*, 2019b). Assim, esses fatores estão diretamente relacionados com os efeitos a longo prazo do biochar.

Apesar disso, em mais da metade dos ensaios de longa duração, os biochars só expressaram seu potencial para aumento de produtividade um ano após sua aplicação, a partir da segunda safra (GRIFFIN *et al.*, 2017; JONES *et al.*, 2012; LIANG *et al.*, 2014; MAJOR *et al.*, 2010; PANDIT *et al.*, 2018; STEINER *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2020). Esse efeito foi observado tanto em solos de regiões tropicais (CORNELISSEN *et al.*, 2018; MAJOR *et al.*, 2010) quanto de clima temperado (JONES *et al.*, 2012; LIANG *et al.*, 2014). As principais hipóteses descritas para esse atraso foram: (i) baixa reatividade dos biochars (PANDIT *et al.*, 2018); (ii) recalitrância e lenta liberação de nutrientes (MAJOR *et al.*, 2010; STEINER *et al.*, 2007); e (iii) demora em melhorar a estrutura do solo (ZHANG *et al.*, 2020).

Ademais, os estudos de longa duração também mostram que é comum a redução gradual do aumento de produtividade a partir da segunda safra (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; JONES *et al.*, 2012; STEINER *et al.*, 2007). Esse processo é atribuído ao retorno das condições limitantes do solo corrigidas por meio da aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2019a). A longevidade dos aumentos de produtividade se deve à duração das melhorias nas propriedades mais limitantes para o sistema solo-planta. Em alguns casos, o biochar pode expressar todo seu potencial durante o período de avaliação (JIN *et al.*, 2019b; LIANG *et al.*, 2014). Assim, a produtividade da cultura sob efeito residual do biochar retorna ao nível no solo não adubado, atingindo o estado estacionário (GRIFFIN *et al.*, 2017; JIN *et al.*, 2019b).

Até o momento, todos os estudos de longo prazo utilizaram biochars produzidos a partir de madeira ou resíduos de culturas e pirolisados a uma temperatura única (BI *et al.*, 2019; KÄTTERER *et al.*, 2019; LAIRD *et al.*, 2017; PANDIT *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020). Portanto, ainda é necessário compreender o comportamento temporal de longo prazo de biochars ricos em nutrientes (GONZAGA *et al.*, 2018), como o BCLE. Ademais, ainda são escassos os estudos de campo com biochars obtidos em diferentes temperaturas, combinados ou não com fertilizantes minerais. O objetivo do presente estudo foi avaliar, sob condições de campo, ao longo de cinco anos, os efeitos do BCLE pirolisado a diferentes temperaturas e da sua combinação com adubação mineral nos indicadores de fertilidade e na produtividade do milho cultivado em Latossolo do Cerrado brasileiro. As seguintes hipóteses foram propostas: (i) a aplicação de BCLE por duas safras consecutivas melhora os indicadores de fertilidade do

solo por pelo menos três anos; (ii) o efeito diferencial entre os BCLEs pirolisados a diferentes temperaturas se acentua na fase residual; (iii) o BCLE tem efeito residual na produtividade de grãos de milho e resulta em rendimento similar ao obtido com adubação mineral ao longo dos cinco anos de avaliação.

6.4. MATERIAL E MÉTODOS

6.4.1. Produção e caracterização dos biochars de lodo de esgoto

Amostras homogêneas de LE foram coletadas nas estações de tratamento de esgoto (ETE) Gama e Samambaia (Brasília, Distrito Federal). Ambas as ETES tratam esgoto predominantemente doméstico e utilizam sistema de tratamento terciário no qual o LE é centrifugado, disposto em leitos de secagem solar até atingir cerca de 20% de umidade e, posteriormente, armazenado. No laboratório, as amostras de LE foram passadas em peneira de malha de 8 mm, homogeneizadas novamente e, em seguida, utilizadas para produção de biochars a temperaturas de 300°C (BC300) e 500°C (BC500) em forno mufla (modelo KK-220, Linn Elektro Therm, Eschenfelden, Alemanha). O LE foi pirolisado em recipiente metálico adaptado à mufla. A temperatura foi aumentada a cerca de 2,5°C min⁻¹, controlada por termostato digital, e a temperatura máxima foi mantida por 30 minutos. Após a pirólise os BCLEs foram pesados e armazenados em sacos plásticos até serem aplicados no solo. A caracterização química, física e microbiológica do LE e dos BCLEs é apresentada na Tabela 4. Os métodos utilizados na caracterização do LE e dos BCLEs estão descritos no Anexo 1.

Tabela 4 – Caracterização do lodo de esgoto (LE), dos biochars pirolisados a 300 (BC300) e 500°C (BC500) e do solo antes da instalação do experimento

Característica	Unidade	LE	BC300	BC500	Solo
pH (CaCl ₂)	-	4,8±0,4	5,8±0,2	6,5±0,3	4,9
C	%	21,0±0,4	23,4±0,4	19,0±0,2	1,98 ^a
H	%	4,2±0,1	3,6±0,1	1,7±0,1	nd
N	%	3,0±0,1	3,3±0,1	2,3±0,1	nd
C/N	-	7,0±0,1	7,0±0,1	8,3±0,1	nd
N-NO ₃ ⁻	mg kg ⁻¹	23,3±3,4	17,5±2,8	5,8±0,9	nd
N-NH ₄ ⁺	mg kg ⁻¹	461±36	432±31	169±20	nd
P	g kg ⁻¹	35,7±2,8	41,1±3,2	61,3±5,6	0,0023 ^b
K	g kg ⁻¹	0,8±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1	0,061
Ca	g kg ⁻¹	6,6±0,2	6,7±0,2	8,2±0,3	1,908
Mg	g kg ⁻¹	0,8±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	0,418
S	g kg ⁻¹	6,7±0,2	15,1±1,0	7,4±0,4	nd
VP	mL g ⁻¹	0,022±0,001	0,027±0,001	0,053±0,002	nd
ASE	m ² g ⁻¹	18,2±1,2	20,2±1,8	52,5±4,3	nd
Helmintos	ovos viáveis g ⁻¹ (bs)	nd	0	0	nd
Coliformes termotolerantes	NMP g ⁻¹ (bs)	nd	<1	<1	nd
Material volátil	% (bs)	55,3±3,4	36,8±4,4	17,8±0,6	nd
Cinzas	% (bs)	41,0±3,7	56,6±2,6	77,6±0,6	nd
Carbono fixo	% (bs)	3,6±1,3	6,5±1,8	4,7±0,1	nd
Rendimento	%	-	86±8	65±4	-
Teor total de metal pesado					
Cd	mg kg ⁻¹	21±8	24±1	32±1	19±1
Co	mg kg ⁻¹	14±1	16±1	19±2	22±1
Cr	mg kg ⁻¹	86±2	79±3	121±4	116±3
Cu	mg kg ⁻¹	110±2	152±2	138±3	6±1
Mn	mg kg ⁻¹	82±2	102±1	128±4	70±4
Ni	mg kg ⁻¹	59±5	50±4	76±2	23±2
Pb	mg kg ⁻¹	142±19	198±2	193±14	0,6±1,4
Zn	mg kg ⁻¹	391±2	446±8	537±2	24±1
Teor disponível de metal pesado					
Cd	mg kg ⁻¹	4,1±0,1	0,9±0,2	1,6±0,2	0,02±0,03
Co	mg kg ⁻¹	0,7±0,1	0,2±0,1	0,4±0,1	0,01±0,01
Cr	mg kg ⁻¹	0,4±0,1	0,1±0,1	0,2±0,1	0,09±0,04
Cu	mg kg ⁻¹	9,1±0,2	3,9±0,2	0,6±0,2	0,39±0,01
Mn	mg kg ⁻¹	17,9±1,3	3,6±0,7	3,8±0,6	1,72±0,09
Ni	mg kg ⁻¹	2,0±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,16±0,01
Pb	mg kg ⁻¹	3,0±0,1	1,3±0,4	1,9±0,8	0,53±0,04
Zn	mg kg ⁻¹	61,1±1,5	15,1±0,3	16,1±2,3	0,34±0,17

Valores médios ± desvio padrão (n=3); VP: volume de poros; ASE: área superficial específica; ^a: carbono orgânico (Walkley-Black); ^b: P disponível (Mehlich-1); nd: não determinado; bs: base seca. Modificado a partir de Faria *et al.* (2018) e Chagas *et al.* (2021).

6.4.2. Área e delineamento experimental

O estudo foi realizado a partir da coleta de solos em um experimento de campo instalado em Brasília-DF, (-15,945833°; -47,928611°; 1095 m). O clima da região é classificado como tropical estacional de savana (Aw, Köppen). A precipitação média anual na região é de 1400 mm (2001-2018) com estação chuvosa de outubro a março e estação seca de abril a setembro e temperatura média anual variando de 14,7 a 25,4°C. O solo da área foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso (areia: 45 g kg⁻¹; silte: 360 g kg⁻¹; argila: 595 g kg⁻¹) (SANTOS *et al.*, 2018) ou *Typic Haplustox* (SOIL SURVEY STAFF, 2014). Até 2005 a área experimental era coberta por vegetação nativa do Cerrado. A partir de então a área foi desmatada e utilizada como pastagem até a instalação do experimento em 2014 (Figura 1), quando apresentava características de pastagem degradada. Antes do estabelecimento do experimento o solo da área experimental (0-0,20 m) foi amostrado por meio de uma amostra composta por 10 subamostras e foram determinadas as propriedades químicas (Tabela 5). Detalhes sobre as metodologias utilizadas estão descritos na seção 6.4.4.

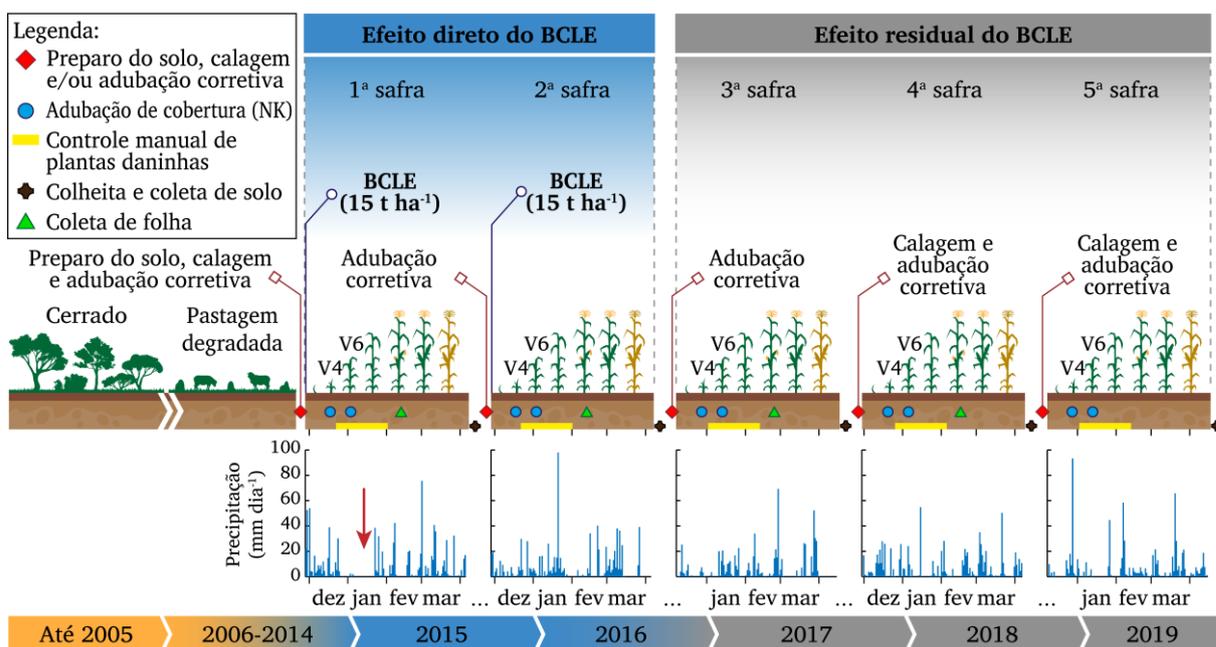


Figura 1 – Diagrama do histórico de uso da área incluindo os tratos culturais, as adubações e as precipitações diárias durante o período de avaliação do experimento com biochar de lodo de esgoto (BCLE)

Tabela 5 – Propriedades químicas do solo antes da instalação do experimento

pH	CO	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	Al ³⁺	H+Al	CTC	V
(CaCl ₂)	(g kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)		(cmol _c kg ⁻¹)					(%)	
4,9	19,8	2,3	61	2,4	0,9	3,4	0,04	5,9	9,3	36,6

CO: carbono orgânico; SB: soma de bases; CTC: capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases. Adaptado de Faria *et al.* (2018).

Foi utilizado delineamento em blocos casualizados com quatro repetições e seis tratamentos: 1) controle - sem biochar e sem adubação mineral; 2) NPK - adubação mineral com NPK; 3) BC300 - aplicação de biochar pirolisado a 300°C; 4) BC300+NPK; 5) BC500 - aplicação de biochar pirolisado a 500°C; 6) BC500+NPK. As parcelas experimentais mediam 20 m² (5 m × 4 m) e eram compostas por 5 linhas espaçadas em 0,9 m entre si com 6 plantas m⁻¹, resultando em 66666 plantas ha⁻¹. A área útil para amostragem correspondeu às três linhas centrais de cada parcela.

6.4.3. Histórico da condução do experimento

O experimento foi instalado em novembro de 2014 e foram avaliadas cinco safras: 1^a) 2015, 2^a) 2016, 3^a) 2017, 4^a) 2018 e 5^a) 2019, de acordo com a data de colheita. Cada safra compreendeu o período entre novembro do ano anterior e maio/junho do ano avaliado. A semeadura do milho foi realizada entre a última semana de novembro e a primeira de dezembro. Foi cultivado o híbrido LG 6030 nas primeiras 4 safras e na safra 2019 foi cultivado o híbrido RB9789 VIP3.

Todas as operações de manejo e adubações realizadas ao longo dos cinco anos de avaliação estão apresentadas na Figura 1 e na Tabela A1. Antes da instalação do experimento a área não recebia insumos e, portanto, se encontrava em estado de degradação. Assim, na primeira safra foi aplicado calcário em toda a área para corrigir a acidez do solo (Tabela 5) e elevar a saturação por bases (V) para aproximadamente 55%. Nas duas últimas safras, o calcário foi reaplicado, quando necessário, para manter V em 55%. Além disso, devido aos baixos teores de P e K disponíveis no solo (Tabela 5), também foi necessário realizar adubação corretiva em toda a área nas duas primeiras safras. A partir da terceira safra, a adubação corretiva passou a ser realizada conforme a necessidade de cada parcela (Tabela A1). Essa é uma prática comum para viabilizar o cultivo de grãos nos solos do Cerrado brasileiro (SANCHEZ, 2019). Essas operações foram necessárias para assegurar uma produção mínima de grãos nas parcelas não adubadas durante a safra e, assim, permitir a comparação com os demais tratamentos.

Ainda antes do plantio, nas duas primeiras safras foram aplicados 15 t ha⁻¹ de BCLE (peso seco) por safra (Figura 1). O BCLE foi incorporado ao solo em área total, na camada de 0-0,20 m utilizando-se enxada rotativa. A aplicação de BCLE foi suspensa a partir da terceira safra (2017-2019) para avaliar o efeito residual. A dose de BCLE foi baseada em estudo prévio que indicou que maiores produtividades foram obtidas com aplicação de 10-20 t ha⁻¹ de BCLE (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016).

Em todas as safras a adubação mineral de plantio foi aplicada na linha de semeadura. Também foi realizada adubação de cobertura nos estágios V4 (quatro folhas desenvolvidas) e V6 (seis folhas desenvolvidas). A adubação mineral foi aplicada conforme interpretação da análise química do solo para cada safra e recomendação para a cultura do milho para atingir a produtividade de 10 t ha⁻¹ de grãos, seguindo as recomendações de Sousa e Lobato (2004). As parcelas com adubação mineral (NPK, BC300+NPK e BC500+NPK) foram adubadas ao longo das cinco safras (Tabela A1).

Somente tratamentos mecânicos foram realizados para controle de pragas e doenças, sem aplicação de agroquímicos. As plantas daninhas foram controladas manualmente, quando necessário, com base no grau de interferência (Figura 1).

6.4.4. Propriedades químicas do solo

Em cada safra, após a colheita, o solo foi amostrado na camada 0-0,20 m com trado holandês (Figura 1). Cinco subamostras por parcela foram retiradas e misturadas para obter uma amostra composta. As amostras de solo foram passadas em peneira de malha de 2 mm e secas ao ar. Em seguida foram analisados pH, teores disponíveis de P, K, Ca e Mg, N total e acidez potencial (H+Al) conforme Teixeira *et al.* (2017). O pH do solo foi determinado em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (1:2,5 m/v). O teor total de N do solo foi determinado em analisador elementar (Eurovector EA3000, Milão, Itália). Os teores disponíveis de P e K foram extraídos por Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e determinados por espectrofotometria e fotometria de chama, respectivamente. Cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺) foram extraídos por KCl 1 mol L⁻¹. O teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ foram estimados por espectrofotometria de emissão óptica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP-OES) (ICPE-9000, Shimadzu, Japão) e o Al³⁺ por titulação com solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. A H+Al foi extraída por solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0. Os teores de MPs foram determinados conforme metodologia descrita na seção 7.4.2.

6.4.5. Teor foliar de macronutrientes

Nas quatro primeiras safras (2015, 2016, 2017 e 2018), amostras de folhas de milho de cinco plantas aleatórias das 3 linhas centrais foram coletadas por ocasião do florescimento (estádio R2) (Figura 1). O terço médio da folha inferior contrária à espiga foi coletado. As amostras de folha foram armazenadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação de ar a 65°C até peso constante. Em seguida, as folhas foram moídas e determinados os teores de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) conforme Malavolta, Vitti e Oliveira (1997): N foi determinado pelo método semi-micro Kjeldahl; P foi estimado pelo método colorimétrico do metavanadato; K, Ca, Mg e S foram determinados por espectrometria de absorção atômica após digestão nitroperclórica. Os teores de nutrientes nas folhas foram comparados com limites estabelecidos por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997) para a cultura do milho.

6.4.6. Componentes da produtividade do milho

Em cada safra, a colheita foi realizada entre maio e junho após o milho atingir a maturidade fisiológica (Figura 1). Após a colheita, a produtividade de grãos e a matéria seca da parte aérea foram determinadas. Para tal, nas 3 linhas centrais de cada parcela foram amostradas 15 plantas. As plantas foram secas em estufa de circulação a 65°C até atingir peso constante para determinar a matéria seca da parte aérea. As espigas das plantas amostradas foram debulhadas manualmente e a produtividade de grãos foi corrigida para 13% de umidade.

6.4.7. Ocorrência de veranicos

As plantas de milho são mais sensíveis ao estresse hídrico no período entre os estádios V5 (cinco folhas desenvolvidas) e R1 (embonecamento e polinização) (MAGALHÃES; DURÃES, 2006). Portanto, a ocorrência de veranicos nesse período pode afetar drasticamente o rendimento do milho (SCHUSSLER; WESTGATE, 1991). Sendo assim, a regularidade da precipitação durante esse período crítico foi avaliada por meio da chuva abundante e bem distribuída (AWDR) (TREMBLAY *et al.*, 2012), conforme equação (1). Os dados de precipitação diária acumulada (Figura 1) foram obtidos a partir de uma estação meteorológica situada a cerca de 500 m da área experimental.

$$AWDR = \frac{-\sum(p_i \ln p_i)}{\ln n} \times \text{precipitação acumulada} \quad (1)$$

Onde, p_i é a razão entre a precipitação diária e a precipitação total acumulada em um dado período de tempo e n é o número de dias do período.

6.4.8. Análise estatística

Para comparar tratamentos, safras e a interação entre eles (efeitos fixos), os dados foram analisados considerando um experimento com medidas repetidas no tempo usando modelo linear misto com auxílio do PROC MIXED do SAS (SAS Inc., Estados Unidos). A parcela foi utilizada como efeito aleatório. Esse tipo de análise foi selecionado com base em estudos prévios de longa duração com aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; KÄTTERER *et al.*, 2019). Além disso, os parâmetros do modelo foram estimados pelo método da verossimilhança máxima restrita (*restricted maximum likelihood - REML*) e o cálculo do número aproximado de graus de liberdade foi realizado pelo método Kenward-Roger (KENWARD; ROGER, 1997). A estrutura da matriz de covariância foi testada para cada variável analisada e a estrutura *Variance Components* foi escolhida como a mais adequada para todos, com base no *Akaike information criterion* (AIC) (AKAIKE, 1974). A normalidade dos resíduos foi verificada pelo teste de Anderson-Darling e os dados não-normais foram submetidos à transformação Box-Cox (BOX; COX, 1964). A homocedasticidade dos resíduos foi verificada graficamente. As médias dos fatores fixos cujo $p < 0,05$ foram comparadas pelo teste de Tukey ou Tukey-Kramer ($\alpha = 0,05$), para dados balanceados e desbalanceados, respectivamente.

As correlações de Pearson ($|r_{ij}|$) entre as propriedades do solo, teores foliares de nutrientes e a produtividade de grãos foram representadas por rede de correlações e diagrama de fluxo (FRUCHTERMAN; REINGOLD, 1991), respectivamente. Em ambos os gráficos, as correlações positivas foram destacadas na cor verde e as negativas em vermelho. Na rede de correlação, a espessura da linha é definida por $|r_{ij}|$ e o comprimento da linha é inversamente proporcional a $|r_{ij}|$. Somente foram exibidas $|r_{ij}| \geq 0,35$ na rede de correlação e no diagrama de fluxo. Estes gráficos foram produzidos por meio do pacote “*qgraph*” (EPSKAMP *et al.*, 2012) no R 4.0.2 (R CORE TEAM, 2020).

6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1. Componentes da acidez do solo

A aplicação de 30 t ha⁻¹ de BCLE não alterou significativamente o pH do solo comparada aos tratamentos que não a receberam (Figura 2A), variando entre 4,6 e 5,4 ao longo dos anos. A acidez potencial (H+Al) também não foi afetada pela aplicação de BCLE (Figura 2B). Assim, algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar esses fenômenos. Primeiro, os BCLEs aplicados não eram alcalinos (pH≤6,5), portanto, sem efeito na correção da acidez do solo. Normalmente, o efeito alcalino do biochar é mais expressivo quando obtido em temperatura maior do que 600°C (ZHANG *et al.*, 2015). Segundo, aplicações de calcário antes da instalação do experimento e ao longo das safras com o intuito de manter um nível mínimo de produtividade (Figura 1) contribuíram para a constância do nível de acidez do solo. Dessa forma, de modo geral, os teores de Al³⁺ no solo se mantiveram zerados nos anos com aplicação e sob efeito residual do BCLE (dados não apresentados). Portanto, apesar dos solos do Cerrado serem predominantemente ácidos (LOPES; GUILHERME, 2016), no presente estudo não houve limitação considerável quanto à toxidez por Al³⁺. Ademais, para um mesmo tratamento, os valores dos componentes da acidez (pH e H+Al) variaram entre safras devido aos múltiplos fatores que influenciam essas propriedades do solo (Figura 2Aa e 2Ba).

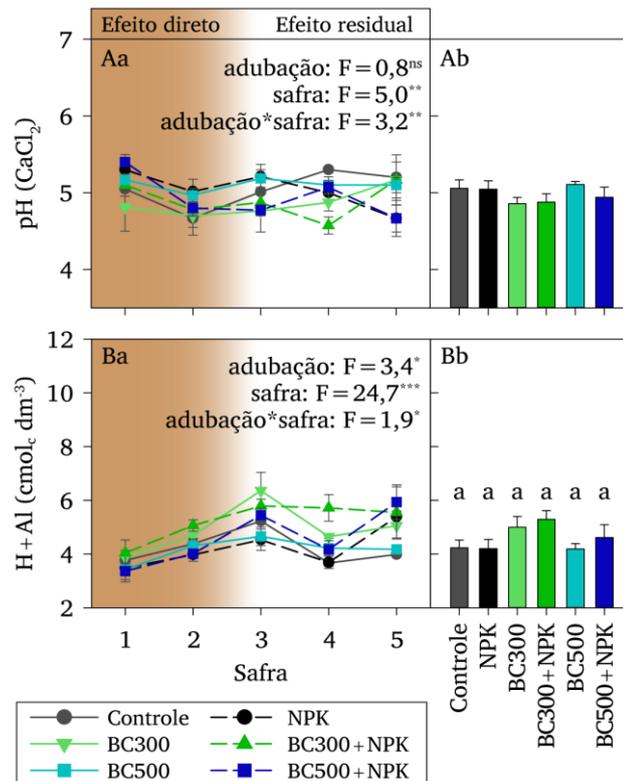


Figura 2 – pH (A) e acidez potencial (H+Al) (B) do solo ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b). Fator significativo a 5% (*), 1% (**), e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$).

Em outros estudos de longo prazo, diferente dos resultados obtidos no presente trabalho, foi verificado aumento do pH de solos ácidos devido à aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; HALE *et al.*, 2020; JIN *et al.*, 2019b). De modo geral, nesses estudos utilizou-se biochars alcalinos ($pH \geq 8,4$) em solos não corrigidos, contrastando com a acidez dos solos ($pH \leq 4,2$).

6.5.2. *Macronutrientes no solo*

Os teores de macronutrientes do solo ao longo das cinco safras são apresentados na Figura 3. Os efeitos mais pronunciados da aplicação de BCLE, exclusiva ou combinada com fertilizante mineral, foram verificados para P, N e K.

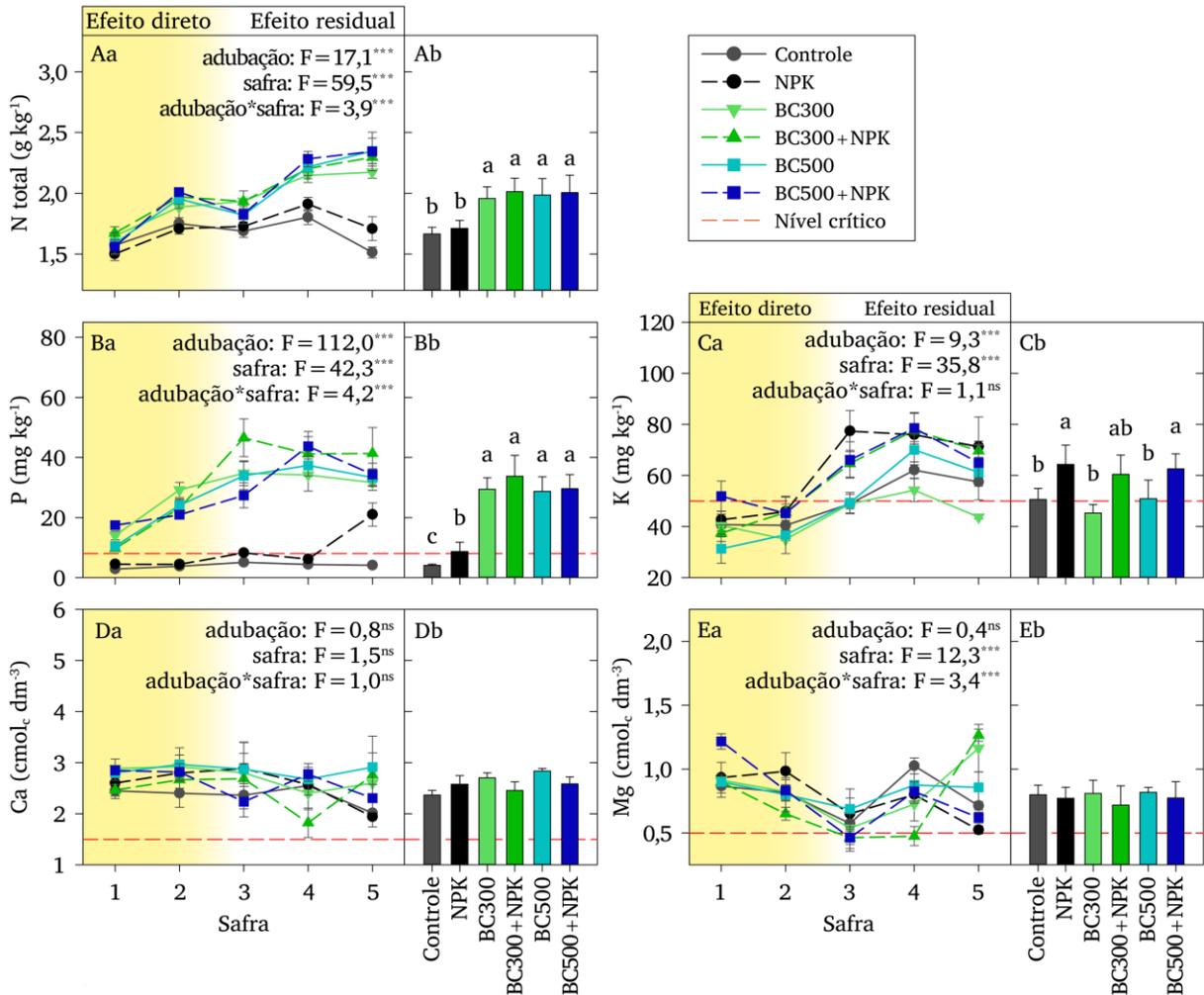


Figura 3 – N total (A), P disponível (B), e os teores trocáveis de K (C), Ca (D) e Mg (E) do solo ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b); nível crítico para solos do Cerrado brasileiro (SOUSA; LOBATO, 2004). Fator significativo a 5% (*), 1% (***) e 0,1% (****) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$).

6.5.2.1. Nitrogênio (N)

Independentemente da temperatura de pirólise e da associação com adubação mineral, em média, a aplicação de BCLE aumentou ($p < 0,05$) o N total do solo em cerca de 42% após cinco anos, comparado aos solos sem BCLE (Figura 3Aa). Onde não foi aplicado BCLE (controle e NPK), o teor total de N no solo permaneceu praticamente constante e, na média dos anos, estes tratamentos não diferiram entre si (Figura 3Ab). Além disso, a quantidade total de N aplicada por meio das adubações no período de cinco anos foi aproximadamente: NPK = 900 kg ha⁻¹, BC300 = 990 kg ha⁻¹, BC500 = 690 kg ha⁻¹, BC300+NPK = 1890 kg ha⁻¹, BC500+NPK = 1590 kg ha⁻¹. Apesar do tratamento NPK ter fornecido quantidade de N intermediária entre os tratamentos com BC300 e BC500, na última safra os solos com adubação mineral não

alcançaram o teor de N dos solos com BCLE. Esses resultados confirmam a maior eficiência no uso do ^{15}N pelo milho cultivado em solo sob efeito residual de BCLE verificada em trabalho prévio na mesma área experimental com uso de sulfato de amônio (FIGUEIREDO *et al.*, 2020b). Essa maior eficiência no uso do N promovida por BCLE também foi obtida com uso de ureia (KÄTTERER *et al.*, 2019), que é notoriamente suscetível a perdas por volatilização (PUGA *et al.*, 2020). De maneira geral, o biochar age reduzindo as perdas de N do solo. Algumas explicações têm sido apresentadas para essa maior eficiência de N promovida pelo biochar, com destaque para: maior retenção de NH_4 no solo; redução das emissões de N gasoso, além da redução da lixiviação de N (FIGUEIREDO *et al.*, 2020b; GÜEREÑA *et al.*, 2013).

Ademais, o acúmulo contínuo de N no solo sob efeito residual do BCLE (Figura 3Aa) pode ser consequência do incremento de matéria orgânica do solo (MOS). De fato, em trabalho prévio, nas mesmas condições experimentais do presente estudo, BCLE aumentou os teores de C orgânico do solo, após a aplicação de 30 t ha^{-1} (FIGUEIREDO *et al.*, 2019b). Isso também foi verificado em trabalho com aplicação de 5% de BCLE (500°C) em solo arenoso para cultivo de alfafa em vasos (LUO *et al.*, 2018). O acúmulo de MOS pode ser atribuído ao aumento da produção de biomassa vegetal promovida pela aplicação de biochar (FIGUEIREDO *et al.*, 2019b). Além disso, a formação e a estabilização de agregados no solo podem ser obtidas com o uso do biochar. Os agregados estáveis protegem a matéria orgânica da decomposição (ZHANG *et al.*, 2020) e, conseqüentemente, reduzem a velocidade de mineralização do N. Por outro lado, doses de biochar acima de 30 t ha^{-1} podem apresentar efeito inverso, acelerando a decomposição da matéria orgânica e a mineralização do N (LUO *et al.*, 2017).

6.5.2.2. Fósforo (P)

Análogo ao N total, os BCLEs em associação ou não com NPK aumentaram os teores disponíveis de P no solo em média 6-7 vezes, comparado ao controle, e 2-3 vezes, comparado ao NPK (Figura 3Bb). Os biochars forneceram cerca de 4,5-7,2 vezes mais P total ao solo comparado à adubação mineral. Entretanto, enquanto o fertilizante mineral fornece P em formas 100% solúveis e prontamente disponíveis para as plantas, cerca de apenas 4% do P total do solo fornecido pelo BCLE está em forma biodisponível (FIGUEIREDO *et al.*, 2020a). Assim, as duas aplicações de BC500 e BC300 forneceram cerca de 74 e 49 kg ha^{-1} de P disponível, respectivamente. Para o BC300, a quantidade de P disponível aplicada é próxima à aportada em uma safra por meio da adubação mineral (45 kg ha^{-1}). Portanto, a dinâmica de fornecimento do P foi diferente nos solos com biochar e sem biochar.

Esses resultados demonstram que o BCLE age como uma fonte de liberação lenta, reabastecendo o solo com fontes disponíveis de P ao longo dos anos, mesmo quando não há reaplicação desse condicionador do solo. As explicações para isso passam pela composição das formas químicas de P no biochar. Grande parte do P no biochar está ligado a Ca (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016), fração associada a minerais de baixa solubilidade, sendo que em solos com pH baixo o Ca-P é lentamente disponibilizado. Ademais, o fato de os BCLEs apresentarem Ca<1% e pH<7,5 maximiza a liberação de P no solo (BUSS *et al.*, 2018). Portanto, no presente estudo, os biochars supriram a carência de P do solo mantendo o teor disponível acima do nível crítico, 8 mg kg⁻¹ (SOUSA; LOBATO, 2004), nas cinco safras avaliadas (Figura 3Ba).

Embora o BC500 tenha mais P total do que o BC300, ambos os biochars forneceram teores similares de P disponível no solo ao longo dos anos (Figura 3Bb). Possivelmente, a predominância de formas mais recalcitrantes (mais estáveis) de P obtidas em temperaturas de pirólise mais elevadas (ADHIKARI *et al.*, 2019) expliquem a ausência de diferença entre os biochars no fornecimento de P disponível. Além disso, o teor relativamente alto de P no BCLE (LI *et al.*, 2019a) poderia ser ainda maior utilizando sistemas avançados de recuperação de P no tratamento de águas residuárias (MELIA *et al.*, 2017; TONINI; SAVEYN; HUYGENS, 2019), tais como: a precipitação de estruvita e a remoção biológica por organismos acumuladores de P.

Até a terceira safra houve um aumento gradual da quantidade de P disponível no solo. Ademais, durante o efeito residual houve manutenção dos níveis de P disponível no solo, exceto uma ligeira queda verificada no BC500+NPK (Figura 3Bb). A disponibilização contínua de P por três anos consecutivos, mesmo em um solo com alta capacidade de adsorção de P (LOPES; GUILHERME, 2016), é um aspecto surpreendente e confirma a sua atuação como fonte de P de liberação lenta. Outros estudos com biochars da mesma matéria-prima corroboram este potencial do BCLE (ADHIKARI *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2020a). Em solo ácido e intemperizado, a liberação de matéria orgânica dissolvida pelo biochar limita a adsorção do P aos oxí-hidróxidos e, portanto, o P se torna mais disponível (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016). Por outro lado, biochars de resíduos vegetais não puderam manter o aumento da disponibilidade de P a longo prazo devido ao baixo teor desse nutriente nas matérias-primas (GRIFFIN *et al.*, 2017; JIN *et al.*, 2019b).

Adicionalmente, apesar da duração desse efeito permanecer desconhecida, o período de três anos de efeito residual, avaliado no presente estudo, contribui para justificar os investimentos na aplicação de BCLE em áreas com baixos teores de P (KÄTTERER *et al.*, 2019). Além disso, os resultados reforçam a necessidade de trabalhos futuros que avaliem o

potencial do BCLE como fonte de P. Portanto, o reaproveitamento de resíduos ricos em P e que disponibilizem este nutriente continuamente contribui para a economia circular (TONINI; SAVEYN; HUYGENS, 2019) e para a sustentabilidade da agricultura tropical (KÄTTERER *et al.*, 2019).

6.5.2.3. Potássio (K)

O K foi afetado pela aplicação de fertilizantes de forma distinta comparado a N e P. Quando considerada a média das cinco safras, apenas os solos que receberam adubação mineral (NPK) apresentaram teor de K trocável maior que o nível crítico (Figura 3Cb). Portanto, os biochars foram incapazes de disponibilizar K adequadamente. Não houve diferença significativa entre os biochars pirolisados a diferentes temperaturas. Considerando o total de K aplicado nas cinco safras, os biochars adicionaram 32 kg ha⁻¹ (BC300) e 38 kg ha⁻¹ (BC500), que correspondem, em média, a apenas 7,2% do K que foi aplicado por meio da adubação mineral (480 kg ha⁻¹). Esse efeito pode ser atribuído ao baixo teor de K na matéria-prima (Tabela 4). De modo geral, o K é eliminado na forma de sais solúveis juntamente com o efluente líquido não sendo incorporado na parte sólida do LE (KIRCHMANN *et al.*, 2017). Os resultados do presente trabalho divergem da maioria dos estudos de longa duração com biochars de diversas matérias-primas, nos quais houve aumento do teor de K no solo (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; PANDIT *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020). De modo geral, nesses estudos houve aplicação de biochars ricos em K ou doses muito elevadas foram adotadas.

Logo, para fornecer K exclusivamente via BCLE doses muito elevadas seriam necessárias, tornando sua aplicação inviável sob as perspectivas econômica, agrônômica e ambiental. Nesse sentido, para melhorar o equilíbrio de nutrientes pode-se enriquecer o BCLE com fontes minerais ou orgânicas de K (FARIA *et al.*, 2018; NGUYEN *et al.*, 2017) ou suplementar K por meio de outras fontes, como realizado no presente estudo (BC300+NPK e BC500+NPK). A aplicação de BCLE+NPK garantiu o fornecimento de maior teor de K trocável comparado aos solos que receberam exclusivamente biochar. Dessa forma, trabalhos futuros precisam ser realizados para buscar tecnologias de enriquecimento do BCLE com K, ou mesmo para definir estratégias de suplementação de K quando do uso de BCLE.

Ademais, o comportamento temporal do K (Figura 3Ca) é um sinal da recuperação inicial do estado de degradação do solo (EL-NAGGAR *et al.*, 2019). Pois, a partir da terceira safra perdeu-se menos K e houve, portanto, aumento dos níveis desse nutriente no solo, inclusive no controle. Como o K é altamente móvel, especialmente em solos tropicais intemperizados (NEVES; ERNANI; SIMONETE, 2009; WERLE; GARCIA; ROSOLEM,

2008), o acúmulo de MOS promovido pela aplicação de biochar (FIGUEIREDO *et al.*, 2019b) e pela recuperação natural do solo ao longo dos anos pode ter contribuído para reter o K adicionado ao solo.

6.5.2.4. *Cálcio (Ca) e magnésio (Mg)*

A aplicação de BCLE, exclusivo ou combinado com NPK, não alterou os teores de Ca e Mg no solo (Figura 3D e Figura 3E). De fato, se a quantidade total de Ca e Mg fornecida pelo biochar estivesse na forma trocável, a dose de 30 t ha⁻¹ forneceria, na camada de 0-20 cm, apenas 0,50 cmol_c dm⁻³ de Ca e 0,22 cmol_c dm⁻³ de Mg via BC300 e 0,62 cmol_c dm⁻³ de Ca e 0,21 cmol_c dm⁻³ de Mg via BC500. Dessa forma, percebe-se que o BCLE teve pouca influência na alteração desses cátions ao longo do tempo. Portanto, a manutenção dos teores de Ca e Mg ao longo do tempo provavelmente foi influenciada pelas calagens realizadas para corrigir a acidez do solo (Figura 1). Assim, de modo geral, os teores desses nutrientes se mantiveram acima do nível crítico durante todo o período de avaliação.

6.5.3. *Teor foliar de macronutrientes*

De maneira geral, com exceção do N, as plantas apresentaram teores de nutrientes dentro da faixa de suficiência (Figura 4). Os teores totais e disponíveis de nutrientes no solo são bons indicadores do nível de fertilidade, porém eles podem não refletir o real estado nutricional das plantas (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Os teores foliares de nutrientes também podem sofrer o efeito de diluição, que ocorre quando a planta produz mais biomassa aérea e o teor do nutriente pode ser menor do que em plantas que cresceram pouco por outras deficiências (JARRELL; BEVERLY, 1981). Assim, de maneira geral, os biochars, em associação ou não com adubação mineral, alteraram o teor foliar de N, P, Ca e S comparado ao controle (Figura 4).

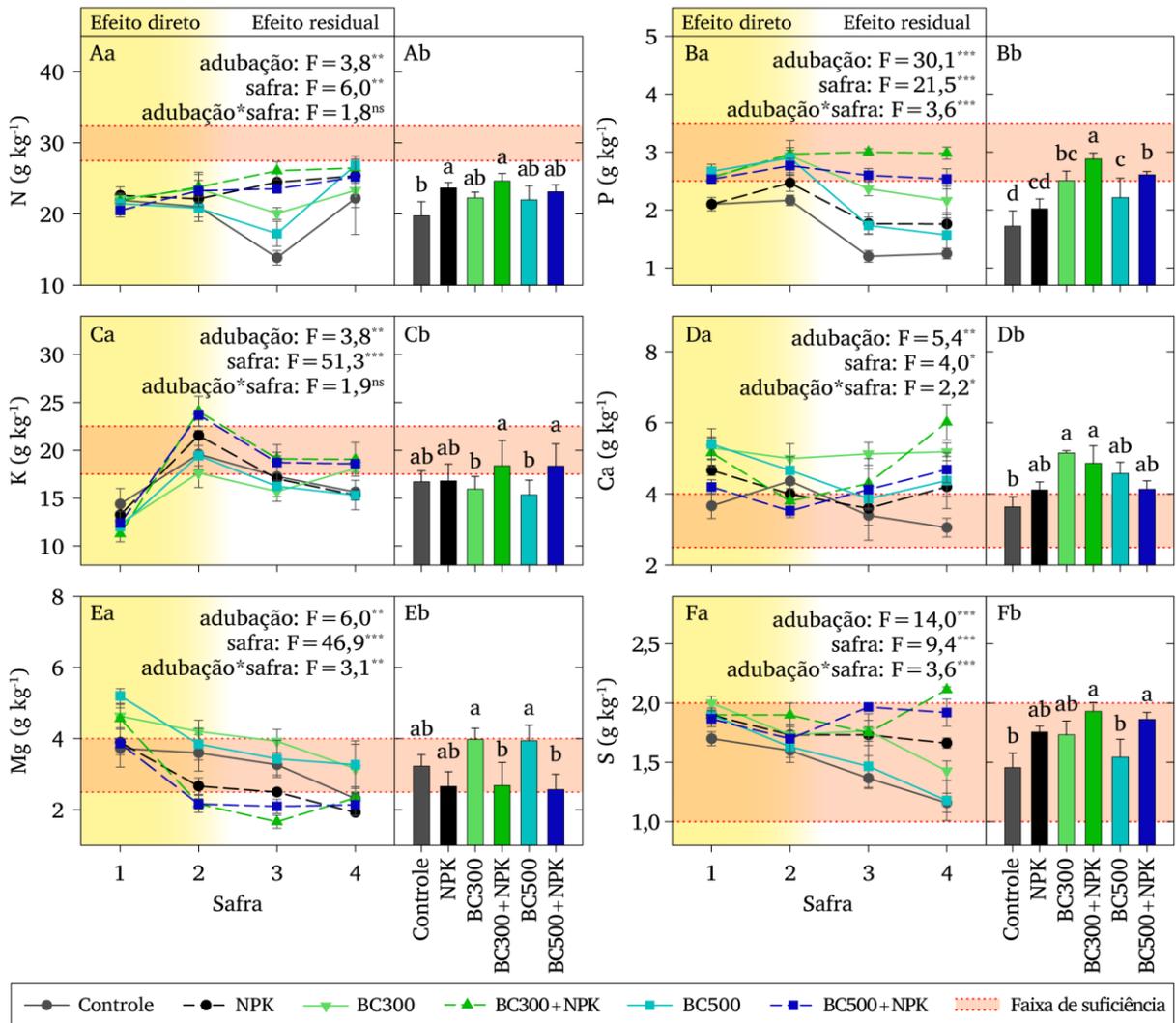


Figura 4 – Teor foliar de N (A), P (B), K (C), Ca (D), Mg (E) e S (F) ao longo de 5 safras (a); e média das safras por adubação (b); faixa de suficiência para plantas de milho (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n = 3$).

Diferente das alterações promovidas no solo, os biochars combinados com NPK aumentaram apenas o teor foliar de P, 29% com BC500+NPK e 42% com BC300+NPK, quando comparados à fertilização mineral exclusiva. Em relação ao controle, o teor foliar de P foi maior de 28 a 67% em todos os tratamentos que receberam BCLE, independentemente da associação com a adubação mineral (Figura 4Bb). Fósforo é um dos macronutrientes extraídos em menor quantidade pelas plantas de milho (SILVA *et al.*, 2018) e não é comum o consumo de luxo deste nutriente. Ademais, nos solos com BCLE+NPK o teor foliar de P permaneceu dentro da faixa de suficiência durante todo o período de avaliação, indicando que as combinações entre BCLE e NPK foram as mais efetivas em fornecer P às plantas de milho.

Esses resultados validam a capacidade dos biochars de atuarem como fonte de liberação lenta de P (FIGUEIREDO *et al.*, 2020a; GLASER; LEHR, 2019), como destacado anteriormente.

O aumento de N total no solo com BCLE não se traduziu em maior teor deste nutriente na folha de milho (Figura 4Ab). O teor médio de N nas folhas ao longo dos anos variou de 19,8 a 24,7 mg kg⁻¹. Apesar de aumentar a eficiência de uso do N do fertilizante mineral (FIGUEIREDO *et al.*, 2020b), a aplicação exclusiva de BCLE pode reduzir a disponibilidade de N ao longo dos anos. Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar essa baixa relação entre N total no solo e o teor desse nutriente nas folhas das plantas. Assim, apesar dos biochars acumularem N total no solo (Figura 3Ab), a predominância de formas de N em compostos aromáticos heterocíclicos, formados durante a pirólise, pode ter reduzido a disponibilidade de N às plantas (PANEQUE *et al.*, 2017). Haider *et al.* (2020) alertam que o N presente no biochar pode apresentar menor disponibilidade em campo do que em condições de vaso. Os autores destacam que a distribuição e incorporação de biochar no campo pode tornar mais difícil o contato raiz-nutriente para a absorção de N. Por meio de meta-análise de 124 estudos foi observado que as formas disponíveis de N no solo (NO₃⁻-N e NH₄⁺-N) com biochar são controladas principalmente pelo pH (GAO; DELUCA; CLEVELAND, 2019). Assim, em solos com pH<5,5 é comum a redução do teor de N disponível. Adicionalmente, também pode ocorrer maior imobilização de N pela biomassa microbiana em solos com biochar (ZHANG *et al.*, 2014). Portanto, apesar do acúmulo de N no solo, essas alterações em conjunto explicam a provável imobilização desse nutriente, reduzindo o teor foliar de N, tal como relatado por Gonzaga *et al.* (2018). Além disso, o teor foliar de N nos tratamentos com aplicação de fertilizante mineral (NPK) se manteve constante ao longo das safras (Figura 4Aa). Isso indica que, no presente estudo, a adubação mineral realizada em cada safra ofereceu maior estabilidade no fornecimento de N em relação aos biochars aplicados apenas nas duas primeiras safras.

Comparado ao controle, a associação entre BCLE e NPK aumentou o teor foliar de S (Figura 4Fb) entre 28 e 33%, na média dos anos. Apesar de não ter sido analisado o teor disponível de S no solo, é provável que ambas as fontes de nutrientes, BCLE e superfosfato simples (~8% S), tenham contribuído para esse efeito. Além disso, o sinergismo entre P e S é discutido na seção 6.5.4.1. Em relação ao Ca, considerando a média das cinco safras, os solos que receberam BC300 aumentaram o teor foliar desse nutriente (Figura 4Db), comparado ao controle. Provavelmente, a presença de compostos de Ca menos estáveis no BC300 pode ter fornecido maior teor desse nutriente às plantas.

Na média dos anos, o teor de K nas folhas de milho variou de 15,4 a 18,4 mg kg⁻¹. O baixo teor foliar de K nas plantas que receberam exclusivamente BC300 ou BC500 (em média

15,9 e 15,4 mg kg⁻¹, respectivamente) enfatiza a limitação desses biochars em suprir a demanda do milho por esse nutriente (Figura 4Cb). Na primeira safra houve déficit hídrico severo e foi observada deficiência generalizada de K (de 11,3 a 14,4 mg kg⁻¹). A partir do segundo ano as concentrações foliares de K nos solos com BC300+NPK e BC500+NPK se mantiveram dentro da faixa de suficiência. O maior teor foliar de K nas plantas que receberam BCLE+NPK, comparada àquelas que receberam exclusivamente BCLE, decorre do maior teor de K trocável no solo e da retenção do K aplicado ao solo. Esse resultado é enfatizado pela diferença entre as plantas que receberam NPK e aquelas que receberam BCLE+NPK. A grande área superficial específica e a elevada quantidade de cargas elétricas no biochar (LUO *et al.*, 2018) contribuíram para reter no solo o K proveniente da adubação mineral e, assim, aumentar o teor desse nutriente nas folhas de milho. Além disso, o envelhecimento do biochar sob condições de campo promove sua funcionalização, com aumento das cargas de superfície e da área superficial (YI *et al.*, 2020), e pode favorecer a retenção de nutrientes.

Contrário ao comportamento do K, os maiores teores foliares de Mg foram verificados com aplicação exclusiva de BCLE (Figura 4Ea). Com a aplicação conjunta de BCLE e NPK, os teores foliares de Mg decresceram significativamente, próximos ao limite inferior da faixa de suficiência, demonstrando um forte antagonismo entre K e Mg, como será discutido na seção 6.5.4.1.

De maneira geral, os resultados indicam que a melhoria do *status* nutricional das plantas depende da dose aplicada de BCLE, do teor de nutrientes disponíveis no biochar e da espécie cultivada. Em estudo prévio, a aplicação de 5% de biochars pirolisados a diferentes temperaturas aumentou o teor foliar de N, P e K nos tecidos de grama (TIAN *et al.*, 2019). Aplicando 20 t ha⁻¹ de uma mistura de madeira e LE pirolisada a 800°C, Shao *et al.* (2019) observaram o aumento de P e N nas folhas de arroz, porém o teor de K não se alterou. Em outro estudo, doses de até 60 t ha⁻¹ de biochar de biossólido (550-700 °C) aumentaram o teor de P, mas não alteraram o teor de N em plantas de milho (GONZAGA *et al.*, 2017). Sendo que, biochars ricos em cinzas, tais como os BCLEs, têm maior capacidade de melhorar o *status* nutricional das plantas em relação a biochars de outras matérias-primas (LUO *et al.*, 2014).

6.5.4. Produtividade de grãos

Devido à melhoria da fertilidade do solo (N total e P disponível) e do *status* nutricional das plantas (P), os biochars, combinados ou não com adubação mineral, aumentaram (p<0,05) de 47 a 129% a produtividade de grãos (Figura 5Ab) e a matéria seca da parte aérea de 40 a 93% (Figura 5Bb) em relação ao controle. De modo geral, a maior produtividade média de

grãos ($10,3 \text{ t ha}^{-1}$) e de matéria seca da parte aérea ($6,9 \text{ t ha}^{-1}$) foi observada no solo com BC300+NPK, com aumentos de 16 e 12%, respectivamente, em relação ao NPK ($8,9$ e $6,2 \text{ t ha}^{-1}$, respectivamente). Em seguida, BC500+NPK e NPK também apresentaram altos rendimentos. Biochars obtidos nas diferentes temperaturas apresentaram efeitos similares nas propriedades do solo e da planta. Como resultado, na média das cinco safras, os biochars promoveram produtividade de grãos similares entre si. Provavelmente, a proximidade nas temperaturas de pirólise adotadas e a aplicação de dose relativamente alta (30 t ha^{-1}) podem ter limitado esse efeito. Sendo que, biochars pirolisados a temperaturas mais altas ($>600^\circ\text{C}$) deixam de ter propósito nutricional e passam a ter maior importância no sequestro de carbono e na adsorção de contaminantes (ZHANG *et al.*, 2015).

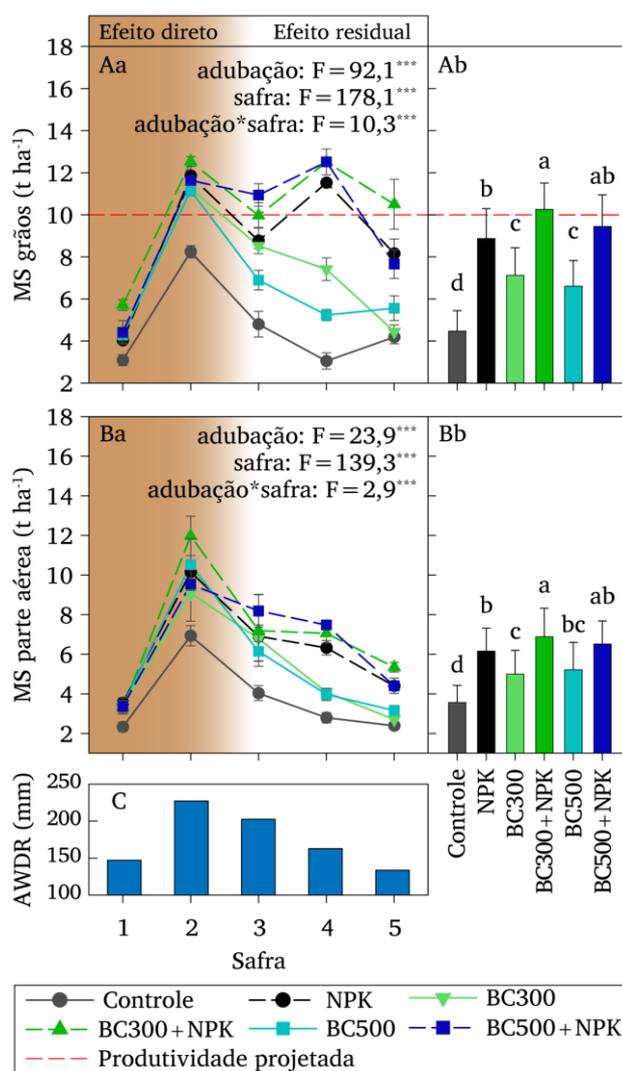


Figura 5 – Matéria seca (MS) de grãos (A) e da parte aérea (B) das plantas de milho ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e precipitação abundante e bem distribuída (AWDR) ao longo das safras (C). Fator significativo a 5% (*), 1% (**), e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o erro padrão ($n=4$).

Na primeira safra, todas as adubações resultaram em rendimento de grãos muito inferior ao esperado (10 t ha^{-1}) (Figura 5Aa). Três causas principais podem explicar esse efeito: i) a primeira safra coincidiu com o primeiro ano de cultivo no solo degradado (WORTMAN *et al.*, 2017); ii) ocorreu veranico severo em janeiro de 2015 (seta vermelha na Figura 1); e iii) a lenta liberação de nutrientes devido à recalcitrância dos BCLEs, conforme observado em vários estudos de longa duração (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; JONES *et al.*, 2012; LIANG *et al.*, 2014; PANDIT *et al.*, 2018). Quando frescos os biochars são mais hidrofóbicos (MIA; DIJKSTRA; SINGH, 2017), o que pode limitar a liberação de nutrientes logo após sua aplicação. Apesar disso, ao favorecer a oxidação da estrutura do BCLE, o envelhecimento contribui para liberar nutrientes (DE LA ROSA *et al.*, 2018), o que pode levar de semanas a meses. Assim, nas demais safras, a produtividade de grãos nas parcelas com adubação mineral variou ao redor da produtividade esperada (de $7,7$ a $12,5 \text{ t ha}^{-1}$).

A região central do Brasil, dentro do bioma Cerrado, apresenta um fenômeno climático conhecido como “veranico” que é caracterizado pela sequência de dias sem chuva no meio do período chuvoso (SILVA *et al.*, 2017). O “veranico” pode variar de poucos dias a um mês e normalmente ocorre no mês de janeiro, quando, normalmente afeta a fase do milho de maior demanda hídrica na região. Esse fenômeno promove grande variação nas produtividades de grãos ao longo dos anos. De modo geral, no presente estudo, tanto a matéria seca de grãos (para os tratamentos sem NPK) quanto a da parte aérea se correlacionaram com a AWDR durante o período crítico ($r=0,65$ e $0,68$, respectivamente) (Figura 5C). Assim, nota-se que o comportamento temporal da produtividade foi influenciado principalmente pela disponibilidade hídrica. A ocorrência de déficit hídrico entre os estágios V5 e R1 é crítico para definição do potencial produtivo do milho, pois interfere na alongação do tubo polínico (SCHUSSLER; WESTGATE, 1991). Além disso, esses estágios frequentemente acontecem no mês de janeiro, no qual a chance de ocorrer veranicos de até 10 dias consecutivos é 82% maior (SILVA *et al.*, 2017). Nos solos sem adubação mineral a produtividade de grãos foi altamente suscetível a déficit hídrico durante o período crítico (Figura 5Aa). Além da disponibilidade hídrica, questões nutricionais também contribuíram para as diferenças entre adubações, como será discutido adiante.

Os solos que receberam adubação mineral, com ou sem o BCLE, mantiveram a produtividade de grãos elevada durante todo o período (Figura 5Aa). Por outro lado, durante o período de efeito residual dos BCLEs, a produtividade declinou nos solos sem adubação mineral. Apesar disso, nos solos com BC300 e BC500, a produtividade média superou o controle em 59 e 47%, respectivamente. Diversos estudos de longo prazo também observaram

redução progressiva da produtividade após suspender a aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; JIN *et al.*, 2019a; LIANG *et al.*, 2014). As principais hipóteses levantadas nesses estudos foram: (i) a reacidificação do solo devido à lixiviação dos elementos de reação alcalina em locais de precipitação intensa (JIN *et al.*, 2019a); e (ii) a redução da fertilidade do solo devido à exportação de nutrientes pelas plantas (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017). Entre essas hipóteses, como no presente estudo não foi observada reacidificação do solo, a explicação mais provável para o declínio da produtividade é a disponibilidade limitada de K (FARIA *et al.*, 2018) e outros micronutrientes não abordados no presente estudo.

Com essa redução gradual, na quinta safra os solos adubados apenas com BC300 ou BC500 não diferiram do controle ($p < 0,05$), alcançando o estado estacionário (Figura 5Aa). Portanto, os BCLEs mostraram todo seu efeito residual três anos após suspender sua aplicação, provavelmente devido à pequena quantidade de K no BCLE. Cornelissen *et al.* (2018) avaliaram ao longo de cinco safras a aplicação de 15 t ha^{-1} de biochars de casca de cacau e de palha de arroz em solo ácido e indicaram que este deve ser reaplicado a cada três anos. Com base nos resultados obtidos, intervalo semelhante é recomendado para reaplicar BCLE nas condições da região central do Brasil.

6.5.4.1. *Relações entre fertilidade do solo e nutrição do milho*

Por meio da rede de correlações (Figura 6A) verifica-se que as propriedades químicas do solo não se correlacionaram diretamente com produtividade. Apenas N (0,40) e P (0,39) do solo apresentaram correlação positiva, mas muito baixa, com o componente produtividade. Isto demonstra que a característica heterogênea do biochar, apresentando nutrientes em diferentes formas químicas (ADHIKARI *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2020a, 2020b), além do efeito do seu envelhecimento no solo (DE LA ROSA *et al.*, 2018), dificulta a obtenção de uma relação direta entre a disponibilidade e absorção de nutrientes e, conseqüentemente, produtividade. Além disso, como discutido anteriormente, a disponibilidade hídrica foi um fator determinante da produtividade entre safras.

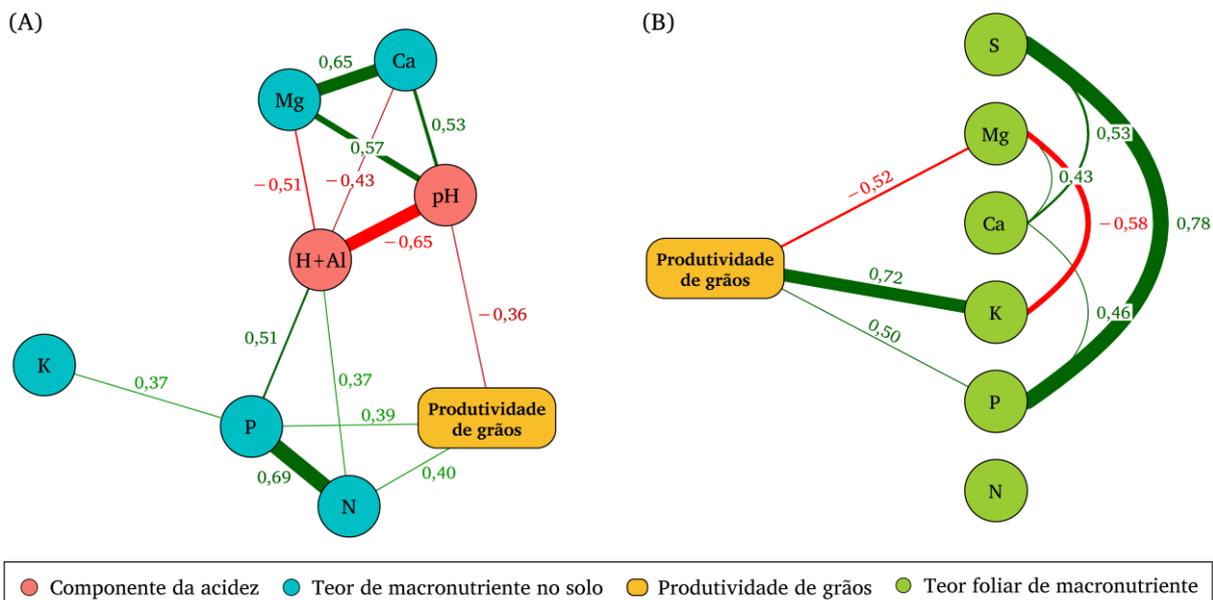


Figura 6 – Rede de correlações (A) entre a produtividade de grãos, pH, macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg) e acidez potencial (H+Al); e diagrama de fluxo (B) entre produtividade de grãos e teores foliares de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S).

Comparados às propriedades do solo, os teores foliares dos nutrientes apresentaram relações mais claras com produtividade de grãos de milho (Figura 6B). Os teores foliares de K (0,72), P (0,50) e Mg (-0,52) apresentaram as maiores correlações com produtividade de grãos. Potássio foliar foi o nutriente que apresentou maior correlação com a produtividade. Isso indica que este nutriente foi o principal limitante à produtividade do milho. De fato, pequenos incrementos em seu teor foliar resultam diretamente em aumento de produção (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017). Por outro lado, o Mg foliar apresentou correlação negativa com K e com produtividade de grãos. Esses nutrientes são antagônicos entre si (FAGERIA, 2001). Portanto, uma maior quantidade disponível de Mg no solo pode ter limitado a absorção de K. Assim, em virtude da limitação de K houve redução da produtividade. Tal resultado reforça o suprimento inadequado de K às plantas por meio do uso desse BCLE.

A produtividade de grãos não se correlacionou com o teor de P no solo (0,39) na mesma magnitude que o teor de P nas folhas (0,50). Isso porque muito P foi aportado ao solo por meio do BCLE e, pela lei dos incrementos decrescentes, nesse nível de P o aumento de produtividade não é mais linear (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017). Além disso, foi observado sinergismo entre as concentrações foliares de P e S, $r=0,78$ (Figura 6B). Ambos os nutrientes competem entre si por sítios de adsorção no solo. Como grande quantidade de PO_4 , um forte competidor por sítios de adsorção, foi aportada ao solo por meio da aplicação de BCLE, houve desorção de SO_4 e aumento do S na solução do solo (ABDIN *et al.*, 2003).

Conseqüentemente o teor foliar de S aumentou indiretamente devido ao P adicionado e as concentrações foliares de ambos os nutrientes se correlacionaram positivamente.

6.6. CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo confirmaram a hipótese de que a aplicação de 30 t ha⁻¹ de BCLE promove efeito residual no fornecimento de nutrientes do solo por até três anos após a suspensão da sua aplicação. O BCLE se destacou pela sua capacidade em disponibilizar P, atuando como uma fonte de liberação lenta desse nutriente. Nos solos com BCLE, o teor disponível de P permaneceu acima do nível mínimo requerido pela cultura do milho ao longo dos cinco anos de avaliação, indicando o suprimento adequado de P. Apesar disso, os BCLEs foram incapazes de fornecer K em quantidade satisfatória. Assim, para assegurar a manutenção de níveis adequados de produção, são necessários estudos futuros para avaliar a suplementação com K e o potencial do BCLE enriquecido com esse macronutriente a fim de produzir fertilizantes organominerais. Quando associado à adubação mineral (NPK), o BCLE supriu a demanda por K e também aumentou o teor foliar de P. Em conjunto, esses resultados validam o aumento médio de 16% da produtividade de grãos obtido com a aplicação de BC300+NPK. Em virtude desses resultados e por apresentar uma menor demanda energética em relação ao BC500, a pirólise do LE a 300°C resulta em um produto mais vantajoso para uso agrícola. Diante disso, o BCLE pode atuar como um condicionador do solo com uso potencial na correção de solos pobres em P. Por fim, estudos futuros também são importantes para avaliar a capacidade bioestimulante dos componentes do BCLE e suas contribuições para o aumento de produtividade.

6.7. REFERÊNCIAS

ABDIN, M. Z.; AHMAD, A.; KHAN, N.; KHAN, I.; JAMAL, A.; IQBAL, M. Sulphur interaction with other nutrients. *In*: ABROL, Y. P.; AHMAD, A. (org.). **Sulphur in plants**. Dordrecht: Springer, 2003. p. 359–374. *E-book*. DOI: 10.1007/978-94-017-0289-8_20

ADHIKARI, S.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; SURAPANENI, A.; JEGATHEESAN, V.; SHAH, K.; PAZ-FERREIRO, J. Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. 133846, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133846

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974. DOI: 10.1109/TAC.1974.1100705

BI, Y.; CAI, S.; WANG, Y.; XIA, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Assessing the

viability of soil successive straw biochar amendment based on a five-year column trial with six different soils: views from crop production, carbon sequestration and net ecosystem economic benefits. **Journal of Environmental Management**, v. 245, p. 173–186, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.03.051

BIEDERMAN, L. A.; HARPOLE, W. S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 202–214, 2013. DOI: 10.1111/gcbb.12037

BOX, G. E. P.; COX, D. R. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 26, n. 2, p. 211–252, 1964. DOI: 10.1111/j.2517-6161.1964.tb00553.x

BUSS, W.; ASSAVAVITTAYANON, K.; SHEPHERD, J. G.; HEAL, K. V.; SOHI, S. Biochar phosphorus release is limited by high pH and excess calcium. **Journal of Environmental Quality**, v. 47, n. 5, p. 1298–1303, 2018. DOI: 10.2134/jeq2018.05.0181

CHAGAS, J. K. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; DA SILVA, J.; PAZ-FERREIRO, J. The residual effect of sewage sludge biochar on soil availability and bioaccumulation of heavy metals: Evidence from a three-year field experiment. **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111824, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111824

CORDELL, D.; WHITE, S. Life's bottleneck: sustaining the world's phosphorus for a food secure future. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 39, n. 1, p. 161–188, 2014. DOI: 10.1146/annurev-environ-010213-113300

CORNELISSEN, G.; JUBAEDAH; NURIDA, N. L.; HALE, S. E.; MARTINSEN, V.; SILVANI, L.; MULDER, J. Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 561–568, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.380

DE LA ROSA, J. M.; ROSADO, M.; PANEQUE, M.; MILLER, A. Z.; KNICKER, H. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 969–976, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.124

EL-NAGGAR, A.; LEE, S. S.; RINKLEBE, J.; FAROOQ, M.; SONG, H.; SARMAH, A. K.; ZIMMERMAN, A. R.; AHMAD, M.; SHAHEEN, S. M.; OK, Y. S. Biochar application to low fertility soils: a review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, p. 536–554, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.09.034

EPSKAMP, S.; CRAMER, A. O. J.; WALDORP, L. J.; SCHMITTMANN, V. D.; BORSBOOM, D. qgraph: network visualizations of relationships in psychometric data. **Journal of Statistical Software**, v. 48, n. 4, p. 1–18, 2012. DOI: 10.18637/jss.v048.i04

FAGERIA, V. D. Nutrient interactions in crop plants. **Journal of Plant Nutrition**, v. 24, n. 8, p. 1269–1290, 2001. DOI: 10.1081/PLN-100106981

FARIA, W. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; COSER, T. R.; VALE, A. T.; SCHNEIDER, B. G. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 505–519, 2018. DOI: 10.1080/03650340.2017.1360488

FERREIRA, I. E. P.; ZOCCHI, S. S.; BARON, D. Reconciling the Mitscherlich's law of diminishing returns with Liebig's law of the minimum. Some results on crop modeling. **Mathematical Biosciences**, v. 293, p. 29–37, 2017. DOI: 10.1016/j.mbs.2017.08.008

FIGUEIREDO, C. C. D.; CHAGAS, J. K. M.; DA SILVA, J.; PAZ-FERREIRO, J. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. **Geoderma**, v. 344, p. 31–39, 2019a. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.01.052

FIGUEIREDO, C. C. de; FARIAS, W. M.; MELO, B. A. de; CHAGAS, J. K. M.; VALE, A. T.; COSER, T. R. Labile and stable pools of organic matter in soil amended with sewage sludge biochar. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 6, p. 770–781, 2019b. DOI: 10.1080/03650340.2018.1524577

FIGUEIREDO, C. C. de; PINHEIRO, T. D.; DE OLIVEIRA, L. E. Z.; DE ARAUJO, A. S.; COSER, T. R.; PAZ-FERREIRO, J. Direct and residual effect of biochar derived from biosolids on soil phosphorus pools: a four-year field assessment. **Science of the Total Environment**, v. 739, p. 140013, 2020a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140013

FIGUEIREDO, C. C. de; WICKERT, É. G.; VIEIRA NEVES, H. C.; COSER, T. R.; PAZ-FERREIRO, J. Sewage sludge biochar increases nitrogen fertilizer recovery: Evidence from a 15 N tracer field study. **Soil Use and Management**, 2020b. DOI: 10.1111/sum.12672

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **The future of food and agriculture: trends and challenges**. Roma: Food and Agriculture Organization of United Nations, 2017. *E-book*. DOI: ISBN 978-92-5-109551-5

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT Fertilizers by Nutrient domain**. 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN>. Acesso em: 22 jul. 2020.

FRUCHTERMAN, T. M. J.; REINGOLD, E. M. Graph drawing by force-directed placement. **Software: Practice and Experience**, v. 21, n. 11, p. 1129–1164, 1991. DOI: 10.1002/spe.4380211102

GAO, S.; DELUCA, T. H.; CLEVELAND, C. C. Biochar additions alter phosphorus and nitrogen availability in agricultural ecosystems: A meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 654, p. 463–472, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.124

GIBBS, H. K.; SALMON, J. M. Mapping the world's degraded lands. **Applied Geography**, v. 57, p. 12–21, 2015. DOI: 10.1016/j.apgeog.2014.11.024

GLASER, B.; LEHR, V.-I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 9338, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-45693-z

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; DE ALMEIDA, A. Q.; DE CARVALHO JUNIOR, J. I. T.; ANDRADE, K. R. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **CATENA**, v. 162, p. 414–420, 2018. DOI: 10.1016/j.catena.2017.10.018

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C. L.; COMERFORD, N. B.; MOLINE, E. F. da V.;

SHIRLEY, J. P.; GUIMARAES, D. V. Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. **Soil and Tillage Research**, v. 165, p. 59–65, 2017. DOI: 10.1016/j.still.2016.07.009

GRIFFIN, D. E.; WANG, D.; PARIKH, S. J.; SCOW, K. M. Short-lived effects of walnut shell biochar on soils and crop yields in a long-term field experiment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 236, p. 21–29, 2017. DOI: 10.1016/j.agee.2016.11.002

GÜEREÑA, D.; LEHMANN, J.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; HYLAND, C.; RIHA, S. Nitrogen dynamics following field application of biochar in a temperate North American maize-based production system. **Plant and Soil**, v. 365, n. 1–2, p. 239–254, 2013. DOI: 10.1007/s11104-012-1383-4

HAIDER, G.; JOSEPH, S.; STEFFENS, D.; MÜLLER, C.; TAHERYMOOSAVI, S.; MITCHELL, D.; KAMMANN, C. I. Mineral nitrogen captured in field-aged biochar is plant-available. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 13816, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-70586-x

HALE, S. E.; NURIDA, N. L.; JUBAEDAH; MULDER, J.; SØRMO, E.; SILVANI, L.; ABIVEN, S.; JOSEPH, S.; TAHERYMOOSAVI, S.; CORNELISSEN, G. The effect of biochar, lime and ash on maize yield in a long-term field trial in a Ultisol in the humid tropics. **Science of the Total Environment**, v. 719, p. 137455, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137455

INTERGOVERNMENTAL SCIENCE-POLICY PLATFORM ON BIODIVERSITY AND ECOSYSTEM SERVICES (IPBES). **The assessment report on land degradation and restoration: summary for policymakers**. Bonn, Germany: IPBES secretariat, 2018. *E-book*. Disponível em: <https://ipbes.net/assessment-reports/ldr>

JARRELL, W. M.; BEVERLY, R. B. The dilution effect in plant nutrition studies. In: BRADY, N. C. (org.). **Advances in Agronomy**, v.34. New York, NY: Academic Press, 1981. p. 197–224. *E-book*. DOI: 10.1016/S0065-2113(08)60887-1

JIN, Z.; CHEN, C.; CHEN, X.; HOPKINS, I.; ZHANG, X.; HAN, Z.; JIANG, F.; BILLY, G. The crucial factors of soil fertility and rapeseed yield - A five year field trial with biochar addition in upland red soil, China. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1467–1480, 2019a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.412

JIN, Z.; CHEN, C.; CHEN, X.; JIANG, F.; HOPKINS, I.; ZHANG, X.; HAN, Z.; BILLY, G.; BENAVIDES, J. Soil acidity, available phosphorus content, and optimal biochar and nitrogen fertilizer application rates: A five-year field trial in upland red soil, China. **Field Crops Research**, v. 232, p. 77–87, 2019b. DOI: 10.1016/j.fcr.2018.12.013

JONES, D. L.; ROUSK, J.; EDWARDS-JONES, G.; DELUCA, T. H.; MURPHY, D. V. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 45, p. 113–124, 2012. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.10.012

KÄTTERER, T.; ROOBROECK, D.; ANDRÉN, O.; KIMUTAI, G.; KARLTUN, E.; KIRCHMANN, H.; NYBERG, G.; VANLAUWE, B.; RÖING DE NOWINA, K. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya. **Field Crops Research**, v. 235, p. 18–26, 2019. DOI: 10.1016/j.fcr.2019.02.015

- KAZA, S.; YAO, L.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. **What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050**. Washington, DC: The World Bank, 2018. (Urban Development Series). *E-book*. DOI: 10.1596/978-1-4648-1329-0
- KENWARD, M. G.; ROGER, J. H. Small sample inference for fixed effects from restricted maximum likelihood. **Biometrics**, v. 53, n. 3, p. 983–997, 1997. DOI: 10.2307/2533558
- KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. G. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8624–8632, 2013. DOI: 10.1021/es400554x
- KIRCHMANN, H.; BÖRJESSON, G.; KÄTTERER, T.; COHEN, Y. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. **Ambio**, v. 46, n. 2, p. 143–154, 2017. DOI: 10.1007/s13280-016-0816-3
- LAIRD, D. A.; NOVAK, J. M.; COLLINS, H. P.; IPPOLITO, J. A.; KARLEN, D. L.; LENTZ, R. D.; SISTANI, K. R.; SPOKAS, K.; VAN PELT, R. S. Multi-year and multi-location soil quality and crop biomass yield responses to hardwood fast pyrolysis biochar. **Geoderma**, v. 289, p. 46–53, 2017. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.11.025
- LAMASTRA, L.; SUCIU, N. A.; TREVISAN, M. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 10, 2018. DOI: 10.1186/s40538-018-0122-3
- LI, F.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; SUN, T.; LIU, F.; ARAI, Y. Effects of biochar amendments on soil phosphorus transformation in agricultural soils. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Advances in Agronomy**, v.158. Cambridge: Academic Press, 2019a. p. 1–42. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2019.07.002
- LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 890–902, 2019b. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.106
- LIANG, F.; LI, G.; LIN, Q.; ZHAO, X. Crop yield and soil properties in the first 3 years after biochar application to a calcareous soil. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 525–532, 2014. DOI: 10.1016/S2095-3119(13)60708-X
- LIU, X.; ZHOU, J.; CHI, Z.; ZHENG, J.; LI, L.; ZHANG, X.; ZHENG, J.; CHENG, K.; BIAN, R.; PAN, G. Biochar provided limited benefits for rice yield and greenhouse gas mitigation six years following an amendment in a fertile rice paddy. **CATENA**, v. 179, p. 20–28, 2019. DOI: 10.1016/j.catena.2019.03.033
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Advances in Agronomy**, v.137. Cambridge: Academic Press, 2016. p. 1–72. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2015.12.004
- LUO, C.; DENG, Y.; INUBUSHI, K.; LIANG, J.; ZHU, S.; WEI, Z.; GUO, X.; LUO, X. Sludge biochar amendment and alfalfa revegetation improve soil physicochemical properties and increase diversity of soil microbes in soils from a rare earth element mining wasteland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 965, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15050965

- LUO, S.; WANG, S.; TIAN, L.; LI, S.; LI, X.; SHEN, Y.; TIAN, C. Long-term biochar application influences soil microbial community and its potential roles in semiarid farmland. **Applied Soil Ecology**, v. 117–118, p. 10–15, 2017. DOI: 10.1016/j.apsoil.2017.04.024
- LUO, Y.; JIAO, Y.; ZHAO, X.; LI, G.; ZHAO, L.; MENG, H. Improvement to maize growth caused by biochars derived from six feedstocks prepared at three different temperatures. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 533–540, 2014. DOI: 10.1016/S2095-3119(13)60709-1
- MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M. **Fisiologia da produção de milho**. Sete Lagoas, MG: Embrapa Milho e Sorgo, 2006.
- MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S. J.; LEHMANN, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. **Plant and Soil**, v. 333, n. 1–2, p. 117–128, 2010. DOI: 10.1007/s11104-010-0327-0
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997.
- MELIA, P. M.; CUNDY, A. B.; SOHI, S. P.; HOODA, P. S.; BUSQUETS, R. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v. 186, p. 381–395, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.089
- MIA, S.; DIJKSTRA, F. A.; SINGH, B. Long-Term Aging of Biochar: A molecular understanding with agricultural and environmental implications. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Advances in Agronomy**, v.141. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 1–51. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2016.10.001
- NASCIMENTO, A. L.; DE SOUZA, A. J.; OLIVEIRA, F. C.; COSCIONE, A. R.; VIANA, D. G.; REGITANO, J. B. Chemical attributes of sewage sludges: relationships to sources and treatments, and implications for sludge usage in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120746, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120746
- NEVES, L. S. das; ERNANI, P. R.; SIMONETE, M. A. Mobilidade de potássio em solos decorrente da adição de doses de cloreto de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 25–32, 2009. DOI: 10.1590/S0100-06832009000100003
- NGUYEN, T. T. N.; WALLACE, H. M.; XU, C.-Y.; XU, Z.; FARRAR, M. B.; JOSEPH, S.; VAN ZWIETEN, L.; BAI, S. H. Short-term effects of organo-mineral biochar and organic fertilisers on nitrogen cycling, plant photosynthesis, and nitrogen use efficiency. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 12, p. 2763–2774, 2017. DOI: 10.1007/s11368-017-1839-5
- PANDIT, N. R.; MULDER, J.; HALE, S. E.; ZIMMERMAN, A. R.; PANDIT, B. H.; CORNELISSEN, G. 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**, v. 637–638, p. 1333–1341, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.107
- PANEQUE, M.; DE LA ROSA, J. M.; KERN, J.; REZA, M. T.; KNICKER, H. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen? **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 314–323, 2017. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.09.019

PRAKASH, S.; VERMA, J. P. Global perspective of potash for fertilizer production. In: MEENA, V. S.; MAURYA, B. R.; VERMA, J. P.; MEENA, R. S. (org.). **Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture**. New Delhi: Springer India, 2016. p. 327–331. *E-book*. DOI: 10.1007/978-81-322-2776-2_23

PUGA, A. P.; QUEIROZ, M. C. de A.; LIGO, M. A. V.; CARVALHO, C. S.; PIRES, A. M. M.; MARCATTO, J. de O. S.; ANDRADE, C. A. de. Nitrogen availability and ammonia volatilization in biochar-based fertilizers. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 66, n. 7, p. 992–1004, 2020. DOI: 10.1080/03650340.2019.1650916

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria, 2020. Disponível em: <https://www.r-project.org/>

SANCHEZ, P. A. **Properties and management of soils in the tropics**. 2. ed. New York, NY: Cambridge University Press, 2019. *E-book*. DOI: 10.1017/9781316809785

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. Á. de; LUMBREAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAÚJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SCHNEIDER, F.; HADERLEIN, S. B. Potential effects of biochar on the availability of phosphorus - mechanistic insights. **Geoderma**, v. 277, p. 83–90, 2016. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.05.007

SCHUSSLER, J. R.; WESTGATE, M. E. Maize kernel set at low water potential: I. Sensitivity to reduced assimilates during early kernel growth. **Crop Science**, v. 31, n. 5, p. 1189–1195, 1991. DOI: 10.2135/cropsci1991.0011183X003100050023x

SHAABAN, M.; VAN ZWIETEN, L.; BASHIR, S.; YOUNAS, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; CHHAJRO, M. A.; KUBAR, K. A.; ALI, U.; RANA, M. S.; MEHMOOD, M. A.; HU, R. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 429–440, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.006

SHAO, Q.; JU, Y.; GUO, W.; XIA, X.; BIAN, R.; LI, L.; LI, W.; LIU, X.; ZHENG, J.; PAN, G. Pyrolyzed municipal sewage sludge ensured safe grain production while reduced C emissions in a paddy soil under rice and wheat rotation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 9244–9256, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04417-6

SILVA, C. G. M.; RESENDE, Á. V. de; GUTIÉRREZ, A. M.; MOREIRA, S. G.; BORGHI, E.; ALMEIDA, G. O. Macronutrient uptake and export in transgenic corn under two levels of fertilization. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 53, n. 12, p. 1363–1372, 2018. DOI: 10.1590/s0100-204x2018001200009

SILVA, F. A. M. da; EVANGELISTA, B. A.; MALAQUIAS, J. V.; OLIVEIRA, A. D. de; MULLER, A. G. **Análise temporal de variáveis climáticas monitoradas entre 1974 e 2013 na estação principal da Embrapa Cerrados**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2017. *E-book*. Disponível em: http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/versaomodelo/html/2017/bolpd/bold_340.shtml

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**. 12. ed. Washington, DC: USDA-Natural

Resources Conservation Service, 2014.

SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016. DOI: 10.1080/01448765.2015.1093545

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (org.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; DE MACÊDO, J. L. V.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, v. 291, n. 1–2, p. 275–290, 2007. DOI: 10.1007/s11104-007-9193-9

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TIAN, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. The sewage sludge biochar at low pyrolysis temperature had better improvement in urban soil and turf grass. **Agronomy**, v. 9, n. 3, p. 156, 2019. DOI: 10.3390/agronomy9030156

TONINI, D.; SAVEYN, H. G. M.; HUYGENS, D. Environmental and health co-benefits for advanced phosphorus recovery. **Nature Sustainability**, v. 2, p. 1051–1061, 2019. DOI: 10.1038/s41893-019-0416-x

TREMBLAY, N. *et al.* Corn response to nitrogen is influenced by soil texture and weather. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 6, p. 1658–1671, 2012. DOI: 10.2134/agronj2012.0184

UNITED NATIONS (UN). Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World Population Prospects 2019**. 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/>. Acesso em: 27 nov. 2019.

WERLE, R.; GARCIA, R. A.; ROSOLEM, C. A. Lixiviação de potássio em função da textura e da disponibilidade do nutriente no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2297–2305, 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000600009

WORTMAN, S. E.; HOLMES, A. A.; MIERNICKI, E.; KNOCHE, K.; PITTELKOW, C. M. First-season crop yield response to organic soil amendments: a meta-analysis. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 4, p. 1210–1217, 2017. DOI: 10.2134/agronj2016.10.0627

YI, Q.; LIANG, B.; NAN, Q.; WANG, H.; ZHANG, W.; WU, W. Temporal physicochemical changes and transformation of biochar in a rice paddy: Insights from a 9-year field experiment. **Science of the Total Environment**, v. 721, p. 137670, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137670

YOU, J.; SUN, L.; LIU, X.; HU, X.; XU, Q. Effects of sewage sludge biochar on soil characteristics and crop yield in loamy sand soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 4, p. 2973–2980, 2019. DOI: 10.15244/pjoes/93294

YU, H.; ZOU, W.; CHEN, J.; CHEN, H.; YU, Z.; HUANG, J.; TANG, H.; WEI, X.; GAO, B. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 8–21, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.117

ZHANG, J.; LÜ, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 9406, 2015. DOI: 10.1038/srep09406

ZHANG, Q.; SONG, Y.; WU, Z.; YAN, X.; GUNINA, A.; KUZYAKOV, Y.; XIONG, Z. Effects of six-year biochar amendment on soil aggregation, crop growth, and nitrogen and phosphorus use efficiencies in a rice-wheat rotation. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118435, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118435

ZHANG, Q. Z.; DIJKSTRA, F. A.; LIU, X. R.; WANG, Y. D.; HUANG, J.; LU, N. Effects of biochar on soil microbial biomass after four years of consecutive application in the north China Plain. **PLoS ONE**, v. 9, n. 7, 2014. DOI: 10.1371/journal.pone.0102062

ZONG, Y.; WANG, Y.; SHENG, Y.; WU, C.; LU, S. Ameliorating soil acidity and physical properties of two contrasting texture Ultisols with wastewater sludge biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 25726–25733, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-9509-0

6.8. ANEXO 1

Métodos para caracterização do BCLE

O pH foi determinado em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (1:5 m/v) (BRASIL, 2014). Os teores totais de C, N e H foram determinados em analisador elementar (PE 2400, series II CHNS/O, PerkinElmer, Norwalk, Estados Unidos). Nitrato (N-NO_3^-) e amônio (N-NH_4^+) foram determinados pelo método Kjeldhal (BREMNER; KEENEY, 1965). Macronutrientes foram determinados após digestão ácida com HNO_3/HCl (3:1 v/v) (SILVA, 2009) e dosados como segue: P foi determinado pelo método do ácido molibdovanadofosfórico; K por fotometria de chama; Ca, Mg e S foram determinados por espectrofotometria de emissão ótica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP-OES) (ICPE-9000, Shimadzu, Japão). Os teores totais de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) foram extraídos por digestão ácida em microondas (MARS Xpress, CEM, Stallings, Estados Unidos) e determinados em ICP-OES (USEPA, 2007). O volume de poros (VP) e a área superficial específica (ASE) foram medidos por isotermas de adsorção de N_2 a $-196,2^\circ\text{C}$ em analisador de área superficial (NOVA 2200, Quantachrome). Coliformes termotolerantes foram determinados de acordo com método estabelecido pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA) e também foi determinado o número de ovos de helmintos (AYRES *et al.*, 1991). Materiais voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados através da perda de massa a diferentes temperaturas (ASTM, 2007). O rendimento foi calculado como a relação entre a massa de LE pirolisada e a massa de BCLE obtida.

Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D1762-84: Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. **ASTM International**, v. 84, p. 2, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07>

AYRES, R. M.; STOTT, R.; LEE, D. L.; MARA, D. D.; SILVA, S. A. Comparison of techniques for the enumeration of human parasitic helminth eggs in treated wastewater. **Environmental Technology**, v. 12, n. 7, p. 617–623, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593339109385048>

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, orgaminerais e corretivos**. Brasília: MAPA/SDA/CGAL, 2014. *E-book*. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual_in-5_-analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf

BREMNER, J. M.; KEENEY, D. R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. **Analytica Chimica Acta**, v. 32, n. 1450, p. 485–495, 1965. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88973-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88973-4)

SILVA, F. C. da (org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Method 3051a: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils>. Acesso em: 25 jan. 2020.

Tabela A1 – Adubações e tratos culturais durante o experimento com biochar de lodo de esgoto (BCLE)

Safr	Tratamento	Antes do plantio do milho (out/nov)				Plantio (nov/dez)	Crescimento do milho		Colheita* (mai/jun)	Coleta de solo* (mai/jun)
		Preparo do solo*	Calagem ^a *	Adubação corretiva ^b *	BCLE (t ha ⁻¹)		Adubação	AC		
2015	Controle	Aração e gradagem	1,24 t ha ⁻¹	87,3 kg ha ⁻¹ P (1110 kg ha ⁻¹ superfosfato simples) e 42,3 kg ha ⁻¹ K (85 kg ha ⁻¹ cloreto de potássio)	-	-	-	Manual	Manual	Pós-colheita
	NPK				-	NPK ^c	NK ^d			
	BC300				15	-	-			
	BC300+NPK				15	NPK	NK			
	BC500				15	-	-			
	BC500+NPK				15	NPK	NK			
2016	Controle	Sem preparo	-	43,6 kg ha ⁻¹ P (555 kg ha ⁻¹ superfosfato simples) e 50 kg ha ⁻¹ K (100 kg ha ⁻¹ cloreto de potássio)	-	-	-	Manual	Manual	Pós-colheita
	NPK				-	NPK	NK			
	BC300				15	-	-			
	BC300+NPK				15	NPK	NK			
	BC500				15	-	-			
	BC500+NPK				15	NPK	NK			
2017	Controle	Sem preparo	-	Conforme necessidade de cada parcela	-	-	-	Manual	Manual	Pós-colheita
	NPK				-	NPK	NK			
	BC300				-	-	-			
	BC300+NPK				-	NPK	NK			
	BC500				-	-	-			
	BC500+NPK				-	NPK	NK			
2018	Controle	Sem preparo	Conforme necessário	Conforme necessidade de cada parcela	-	-	-	Manual	Manual	Pós-colheita
	NPK				-	NPK	NK			
	BC300		para elevar a saturação por bases a 55%		-	-	-			
	BC300+NPK				-	NPK	NK			
	BC500				-	-	-			
	BC500+NPK				-	NPK	NK			
2019	Controle	Sem preparo	Conforme necessário	Conforme necessidade de cada parcela	-	-	-	Manual	Manual	Pós-colheita
	NPK				-	NPK	NK			
	BC300		para elevar a saturação por bases a 55%		-	-	-			
	BC300+NPK				-	NPK	NK			
	BC500				-	-	-			
	BC500+NPK				-	NPK	NK			

AC: adubação de cobertura; CPD: controle de plantas daninhas; *: em todos os tratamentos; a: calcário dolomítico com PRNT 100%; b: de acordo com Sousa e Lobato (2004); c: 30 kg N ha⁻¹ + 45 kg P ha⁻¹ + 48 kg K ha⁻¹ (714 kg ha⁻¹ NPK [4-14-8]); d: 75 kg N ha⁻¹ + 48 kg K ha⁻¹ no estágio V4 + 75 kg N ha⁻¹ no estágio V6.

CAPÍTULO II

EFEITOS DE LONGO PRAZO DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NO ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO TROPICAL

7. EFEITOS DE LONGO PRAZO DO BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO NO ACÚMULO E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO TROPICAL

7.1. RESUMO

O tratamento térmico por pirólise tem sido apresentado como uma alternativa sustentável para viabilizar o uso agrícola do lodo de esgoto (LE). O produto sólido do processo pirolítico desse resíduo é denominado biochar de lodo de esgoto (BCLE) e apresenta diversas vantagens para uso como fertilizante ou condicionador do solo. Apesar disso, ainda há dúvidas sobre o acúmulo e a dinâmica de metais pesados (MP) em solo adubado com BCLE ao longo dos anos. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar em condições de campo, ao longo de cinco anos, o efeito do BCLE produzido em diferentes temperaturas no acúmulo e disponibilidade de MPs no solo. Para tal, 15 t ha⁻¹ de BCLE produzido a 300 e 500°C foram aplicados nas duas primeiras safras. A aplicação foi suspensa da terceira à quinta safra para avaliar o efeito residual do BCLE em solo cultivado com milho. Foram determinados os teores totais e disponíveis de MP no solo pós-colheita. Os teores totais de MPs apresentaram a seguinte variação ao longo dos cinco anos (mg kg⁻¹): Cd (16,8-20,0), Co (19,5-21,5), Cr (98,2-125,7), Cu (8,1-17,1), Mn (62,9-85,7), Ni (20,3-35,0), Pb (27,0-52,4), e Zn (20,3-35,8). Não houve alteração na disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb ao longo dos anos. Além disso, um efeito residual do BCLE foi o aumento da disponibilidade de metais que são considerados elementos essenciais (Cu, Mn e Zn) e benéficos (Co) para as plantas. Assim, em relação à contaminação por MPs, a pirólise do LE de origem doméstica se mostrou uma estratégia adequada para viabilizar o uso seguro deste resíduo na agricultura tropical.

Palavras-chave: bio sólido, pirólise, qualidade do solo, elementos traço, DTPA

7.2. ABSTRACT

Thermal treatment by pyrolysis has been proposed as a sustainable alternative to enable the agricultural use of sewage sludge. The solid product obtained via pyrolysis of sewage sludge is called sewage sludge biochar and presents several advantages for its use as a fertilizer or soil conditioner. However, there are concerns about the accumulation and dynamics of heavy metals in soil amended with sewage sludge biochar over the years. This study examined the effect of sewage sludge biochar, under field conditions for 5 years, on the accumulation and availability of heavy metals in a tropical soil. For this, 15 t ha⁻¹ of sewage sludge biochar produced at 300 and 500°C were applied in the first two growing seasons. Application was interrupted from the third to the fifth seasons to assess the residual effect of sewage sludge biochar in the soil. The total and available heavy metal concentrations were determined. The total contents of heavy metals showed the following variation in the soil over the 5 years (mg kg⁻¹): Cd (16,8-20,0), Co (19,5-21,5), Cr (98,2-125,7), Cu (8,1-17,1), Mn (62,9- 85,7), Ni (20,3-35,0), Pb (27,0-52,4), and Zn (20,3-35,8). There was no change in the availability of Cd, Cr, Ni, and Pb over the years. Additionally, a residual effect of the sewage sludge biochar was the increase in availability of heavy metals that are considered essential (Cu, Mn, and Zn) and beneficial elements (Co) for plants. Therefore, in relation to contamination by heavy metals, the pyrolysis of sewage sludge

of domestic origin proved to be an adequate strategy to enable the safe use of this residue in tropical agriculture.

Keywords: biosolids, pyrolysis, soil quality, trace elements, DTPA

7.3. INTRODUÇÃO

A produção mundial de lodo de esgoto (LE) tem acompanhado o crescimento populacional (UN, 2019) e a ampliação dos índices globais de tratamento de esgoto (JMP, 2019). Portanto, alternativas seguras e sustentáveis de disposição do LE são necessárias (MATEO-SAGASTA; RASCHID-SALLY; THEBO, 2015). Entre as alternativas tecnológicas propostas, a conversão térmica do LE, por meio da pirólise, gerando um produto sólido denominado biochar de LE (BCLE) tem se mostrado promissora para estabilização desse resíduo e uso agrícola, com diversos benefícios agrônômicos e ambientais (PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018).

Apesar dos benefícios citados, ainda há preocupação sobre a possibilidade de aumento dos teores de metais pesados (MP) no solo com aplicação contínua de BCLE (PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018). Tal preocupação se deve aos teores normalmente elevados de MPs no LE (RAHEEM *et al.*, 2018), como consequência do tratamento conjunto de efluentes industriais e domésticos, além da ineficiência dos métodos convencionais de tratamento de esgoto em remover esses contaminantes (FU; WANG, 2011). Além disso, a pirólise concentra os teores de MP totais no BCLE devido à perda de água e de compostos voláteis durante o aquecimento (FIGUEIREDO *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2015). Assim sendo, mesmo aplicando BCLE com teores totais de MPs inferiores aos limites locais regulamentados, todos os estudos avaliados na base de dados *Web of Science*[™], em 02 de março de 2020, sobre os teores de MPs em solos após a aplicação de BCLE relataram acúmulo no solo de pelo menos um dos MPs analisados (Tabela A2).

Do ponto de vista agrícola e ambiental, o teor total pode não ser o melhor indicador da biodisponibilidade de MP do solo (ALLOWAY, 2013). O teor disponível permite visualizar o potencial de absorção e bioacumulação dos MPs nas plantas, além de permitir inferir sobre sua lixiviação no solo (ADRIANO, 2001). Assim, em cerca de 75% dos estudos avaliados houve redução na disponibilidade de pelo menos um MP no solo após aplicação de BCLE (Tabela A2). Deste percentual, cerca de 50% das reduções ocorreram em áreas contaminadas por MPs (LI *et al.*, 2018; WAQAS *et al.*, 2014). Nesse levantamento também houve aumento da concentração de MPs disponíveis pela aplicação de BCLE, porém, 80% dos aumentos foram de MPs que também são considerados micronutrientes para as plantas, como Cu, Mn, Ni e Zn

(IBRAHIM *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2012). Como consequência da baixa disponibilidade, os níveis de absorção de MPs pelas plantas se mantiveram ou reduziram em cerca de 80% dos casos (Tabela A2). Além disso, o aumento da absorção de Zn é comum, pois frequentemente este é o MP presente em maior teor no BCLE (GWENZI *et al.*, 2016; SHAO *et al.*, 2019). Bioacumulação de As, Cd e Pb foi relatada em apenas dois estudos (HUANG *et al.*, 2017; YUE *et al.*, 2017).

Todos os estudos sobre BCLE reunidos na Tabela A2 têm em comum o fato de apresentarem efeitos de curto prazo, englobando um ou, no máximo, dois ciclos culturais ou dois anos agrícolas (FIGUEIREDO *et al.*, 2019; KHAN *et al.*, 2013; KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2017). Além disso, cerca de 75% desses estudos de curto prazo são experimentos conduzidos em vasos ou incubações de solo (MÉNDEZ *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2019; WAQAS *et al.*, 2014). Portanto, os efeitos de longo prazo permanecem desconhecidos para uma grande parte dos biochars e condições de aplicação a campo. De acordo com a revisão de Bach, Wilske e Breuer (2016), cerca de dois terços de 428 dados sobre uso de biochar, obtidos por meta-análise, foram de estudos com duração de até um ano. O envelhecimento inevitável em condições de campo promove fragmentação física e oxidação da estrutura do biochar (DE LA ROSA *et al.*, 2018). Como consequência, há aumento dos grupos funcionais de superfície (TAN *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2020), da capacidade de troca de cátions (CTC), da área superficial específica (ASE) e da porosidade (DONG *et al.*, 2017). Também ocorre adsorção de matéria orgânica na superfície de biochars envelhecidos (KUMAR *et al.*, 2018). O aumento das cargas e da superfície de interação nas partículas de BCLE pode favorecer a imobilização de MPs com o passar do tempo. Por outro lado, a acidificação e a decomposição do BCLE (LI *et al.*, 2019) podem disponibilizar MPs. Deste modo, como a mobilidade dos MPs está relacionada principalmente ao pH, CTC, C orgânico dissolvido, ASE, porosidade e grupos funcionais (LI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2017), modificações desses parâmetros do solo e do BCLE ao longo do tempo podem afetar a disponibilidade dos MPs. Assim, a longo prazo a disponibilidade de MPs será o balanço dos efeitos do envelhecimento sobre o sistema solo-BCLE (SUI *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, poucos estudos de longa duração têm avaliado os efeitos da aplicação de biochar de algumas matérias-primas. Por exemplo, em solos contaminados, a aplicação de biochar de palha de trigo foi capaz de reduzir a disponibilidade e absorção de Cd e Pb a longo prazo (BIAN *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2016; QUAN *et al.*, 2020; SUI *et al.*, 2018). De maneira geral, essas reduções foram atribuídas ao aumento do pH e da matéria orgânica do solo (MOS), bem como a adsorção de MPs nos minerais do solo e na camada orgânica formada

na superfície do biochar (BIAN *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2016). No entanto, esse efeito tende a reduzir com o passar do tempo (SUI *et al.*, 2018). No mais, em solo não contaminado, houve acúmulo de Zn com múltiplas aplicações de biochars de palha de arroz e trigo por seis anos (WU *et al.*, 2018). Apesar disso, o teor disponível e a extração de Zn reduziram, principalmente com aplicação de maiores quantidades de biochar (123 e 270 t ha⁻¹).

Até o momento, não há estudos na literatura que tenham avaliado o efeito de longo prazo do BCLE sobre o acúmulo e disponibilidade de MPs no solo. Estudo prévio realizado na mesma área experimental do presente estudo demonstrou, em curto prazo, que a aplicação de 15 t ha⁻¹ de BCLE não promoveu acúmulo de MPs (exceto Mn) e aumentou o teor de Zn disponível no solo (FIGUEIREDO *et al.*, 2019). Portanto, é fundamental validar a manutenção desses efeitos a longo prazo em solo não contaminado a fim de monitorar e compreender as implicações agrícolas e ambientais dos MPs em sistema com BCLE. É imprescindível responder esses questionamentos antes de difundir amplamente o uso do BCLE (HE *et al.*, 2019; QUAN *et al.*, 2020). Além disso, há necessidade de se comparar a aplicação de biochar com fertilizantes minerais que costumam ser importantes fontes de MPs em solos cultivados por longo período (ALLOWAY, 2013; LOGANATHAN *et al.*, 2003; TU; ZHENG; CHEN, 2000).

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do BCLE produzido em diferentes temperaturas e aplicado sob condições de campo ao longo de 5 anos, comparado com a adubação mineral, no acúmulo e disponibilidade de MPs em Latossolo do Cerrado brasileiro.

7.4. MATERIAL E MÉTODOS

7.4.1. Detalhes sobre obtenção e caracterização dos biochars, área e delineamento experimental, histórico e condução do experimento são apresentados nos itens 6.4.1 a 6.4.3

Foram avaliadas três repetições de quatro tratamentos do experimento: 1) controle – sem biochar e sem adubação mineral; 2) NPK – adubação mineral com NPK; 3) BC300 – aplicação de biochar pirolisado a 300°C; 4) BC500 – aplicação de biochar pirolisado a 500°C.

7.4.2. Metais pesados totais e disponíveis

As amostras de solo foram passadas em peneira de malha de 2 mm, secas ao ar e, em seguida, analisados os teores totais e disponíveis de MPs. No presente estudo, os MPs totais

extraídos conforme o método USEPA SW 846 3051a (USEPA, 2007) foram considerados como MPs totais. Em um tubo de *teflon*, 0,5 g de solo moído e seco foi adicionado juntamente com 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl. A mistura foi solubilizada com auxílio de forno micro-ondas (MARS Xpress, CEM Corporation, Stallings, EUA) por 4 min e 30 segundos a 175°C. Após resfriamento, o extrato foi filtrado em papel filtro qualitativo e a solução obtida teve seu volume completado para 50 mL em balões de fluoropolímero (PFA).

A fração do MP extraível em DTPA foi considerada como disponível e foi extraída conforme Lindsay e Norvell (1978), com modificação no tempo de centrifugação. Dez gramas de solo foram extraídos com solução DTPA a pH 7,3 [ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA 5 mmol L⁻¹) + trietanolamina (TEA 0,1 mol L⁻¹) + cloreto de cálcio (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹)] na razão de 1:2. As amostras foram extraídas por 2 h a 220 rpm em mesa agitadora horizontal. Em seguida, a suspensão foi centrifugada por 5 min a 3000 rpm e o sobrenadante foi filtrado em papel filtro quantitativo.

A concentração dos elementos nos extratos foi dosada por ICP-OES (ICPE-9000, Shimadzu, Japão) e foram determinados os teores totais e disponíveis no solo de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Os parâmetros da calibração do ICP-OES são apresentados na Tabela A3. Para controle de qualidade analítica foi utilizada solução multielementos e adição do branco à curva de calibração para correção de possíveis instabilidades do equipamento e efeito matriz, respectivamente. O limite de quantificação (LQ) foi calculado a partir do limite de detecção (3σ) e do fator de diluição do método de extração (Tabela A4). Tanto os teores de MPs totais quanto disponíveis foram determinados para os tratamentos: 1) controle; 2) NPK; 3) BC300 e 4) BC500, para os BCLEs e para o solo adjacente com área sob vegetação natural do Cerrado.

Os teores totais foram comparados com os teores observados na área sob vegetação de Cerrado e com os limites máximos permitidos (LMP) para solos do Brasil (BRASIL, 2009), solos “*non-paddy*” (pH<5,5) da China (MEP-PRC, 2018) e solos da União Europeia (pH 6-7) que receberam LE (CEU, 1986). Os teores disponíveis de MPs também foram comparados com aqueles obtidos no Cerrado nativo e com os níveis críticos estabelecidos por Raij *et al.* (1996) para Cu, Mn e Zn extraídos em DTPA.

A carga aplicada (CA) de MPs foi calculada como o produto do teor total de MP no BCLE e a taxa de aplicação do BCLE, considerando a aplicação anual de 15 t ha⁻¹ por 2 anos (30 t ha⁻¹). Para os MPs que são micronutrientes (Cu, Mn e Zn), a CA foi comparada com a dose de aplicação recomendada para solos do Cerrado cultivados com milho (SOUSA; LOBATO, 2004). O acréscimo calculado (AC) teórico foi avaliado considerando a aplicação de BCLE na camada de 0-0,2 m do solo. As regulamentações do Brasil (BRASIL, 2006) e dos

Estados Unidos (USEPA, 1993) estabelecem a taxa de carga acumulada permitida (TCAP) de MPs em solos com aplicação de LE ou produtos derivados (Tabela A5). Assim, foi calculado o tempo até atingir a taxa de carga acumulada permitida (T_{TCAP}) como a razão entre a TCAP e o AC para uma aplicação única de $15 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de BCLE. O T_{TCAP} foi determinado com o intuito de avaliar o acúmulo de MPs no solo e prever o número máximo de aplicações dos BCLEs no solo.

7.4.3. Propriedades químicas do solo

Foram determinados C, N, P disponível e CTC do solo conforme Teixeira *et al.* (2017). Os teores totais de C e N no solo foram determinados em analisador elementar (EA3000, EuroVector, Milão, Itália). O teor de P disponível foi extraído por Mehlich-1 e quantificado por espectrometria. A CTC do solo foi estimada pela soma dos cátions trocáveis.

7.4.4. Análise estatística

Para comparar tratamentos, safras e a interação entre eles (efeitos fixos), os dados foram analisados considerando um desenho experimental incompleto com medidas repetidas no tempo usando modelo linear misto com auxílio do PROC MIXED do SAS (SAS Inc., EUA). A parcela foi utilizada como efeito aleatório. Esse tipo de análise foi selecionado com base em estudos prévios de longa duração com aplicação de biochar (CORNELISSEN *et al.*, 2018; GRIFFIN *et al.*, 2017; KÄTTERER *et al.*, 2019). Além disso, os parâmetros do modelo foram estimados pelo método da verossimilhança máxima restrita (*restricted maximum likelihood - REML*) e o cálculo do número aproximado de graus de liberdade foi realizado pelo método Kenward-Roger (KENWARD; ROGER, 1997). A estrutura da matriz de covariância foi testada individualmente para cada MP analisado em cada fração (total e disponível) e a estrutura *Variance Components* foi escolhida como a mais adequada para todos, com base no *Akaike information criterion* (AIC) (AKAIKE, 1974). A normalidade dos resíduos foi verificada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e os dados não-normais foram submetidos à transformação Box-Cox (BOX; COX, 1964). A homocedasticidade dos resíduos foi verificada graficamente. Por fim, as médias dos fatores fixos cujo $p < 0,05$ foram comparadas pelo teste de Tukey ou Tukey-Kramer ($\alpha = 0,05$), para dados balanceados e desbalanceados, respectivamente. Adicionalmente, coeficientes de correlação de Pearson foram obtidos para avaliar as relações entre os MPs e propriedades químicas do solo.

7.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.5.1. Acúmulo de metais pesados no solo ao longo de cinco anos

Os teores totais de MPs apresentaram pequenas variações ao longo do tempo para as diferentes adubações (Figura 7). Os MPs apresentaram a seguinte variação ao longo de 5 anos (mg kg^{-1}): Cd (16,8-20,0), Co (19,5-21,5), Cr (98,2-125,7), Cu (8,1-17,1), Mn (62,9-85,7), Ni (20,3-35,0), Pb (27,0-52,4) e Zn (20,3-35,8). Esses resultados são surpreendentes dada a complexidade de um experimento de campo. Essa pequena variação indica baixa movimentação dos MPs no perfil do solo ao longo do tempo como efeito residual da aplicação de BCLE. A baixa mobilidade dos MPs em solos com BCLE é atribuída a sua grande ASE, estrutura porosa e grande número de grupos funcionais de superfície do BCLE (LI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2017). Em conjunto, essas características facilitam a retenção dos MPs a partir de processos de quelatação e complexação. Ademais, como foi anteriormente demonstrado, a imobilização de Zn ocorreu preferencialmente em complexos organominerais depositados nos poros do biochar de esterco bovino (KUMAR *et al.*, 2018). Assim, considerando comportamento semelhante para os demais MPs, com o contínuo bloqueio dos poros pela adsorção de matéria orgânica e o lento processo de degradação (DE LA ROSA *et al.*, 2018), os MPs ficam retidos na estrutura do biochar e, portanto, menos propensos a lixiviação.

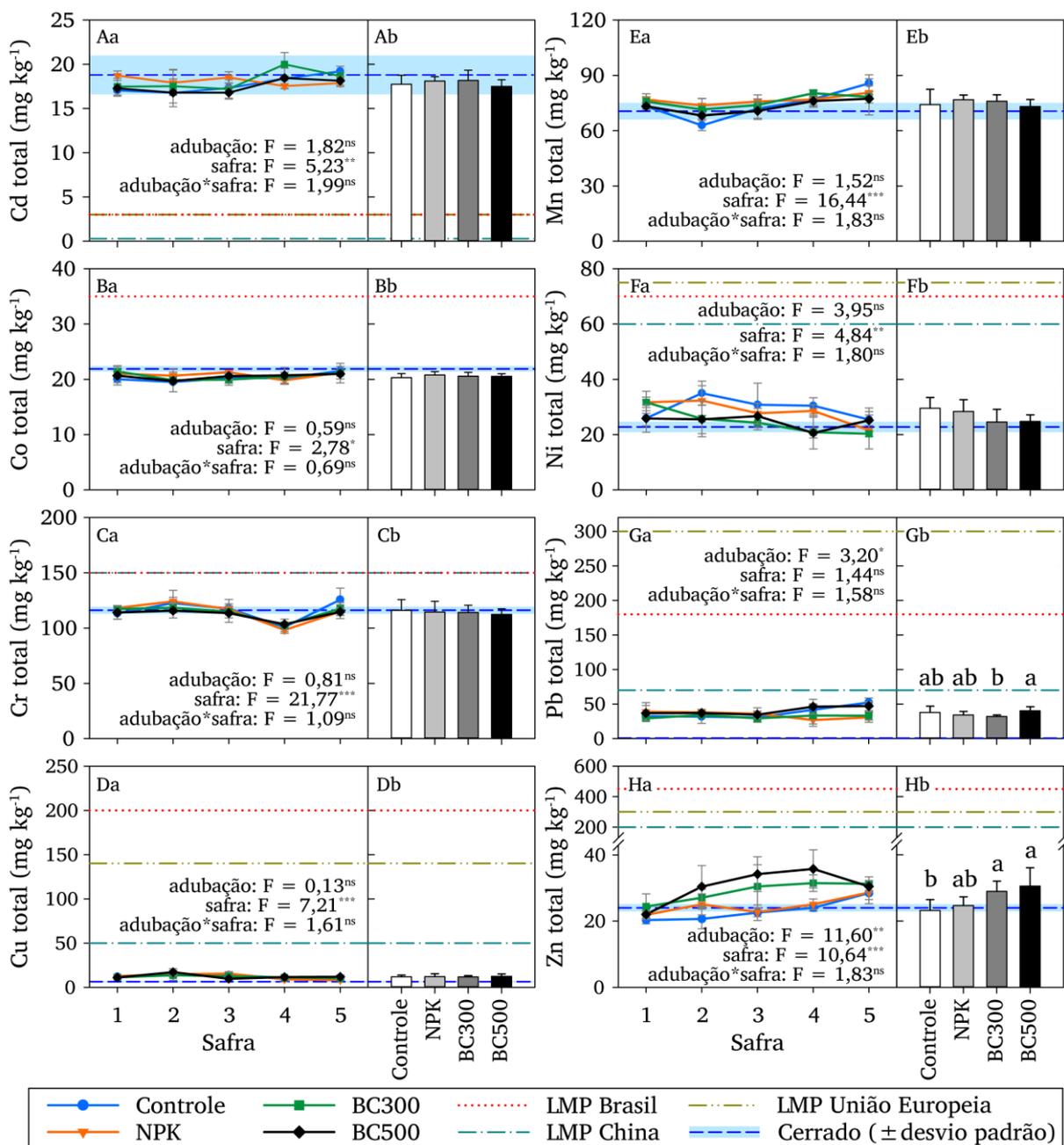


Figura 7 – Teor total de Cd (A), Co (B), Cr (C), Cu (D), Mn (E), Ni (F), Pb (G) e Zn (H) no solo com aplicação de biochar pirolizado a 300 e 500°C (BC300 e BC500, respectivamente) ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e limites máximos permitidos (LMP) pelas regulamentações de Brasil, China e União Europeia. O Cerrado nativo foi usado como referência. Fator significativo a 5% (*), 1% (***) e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o desvio padrão ($n=3$).

As adubações, mineral ou com BCLE, não aumentaram ($p > 0,05$) os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni. Na média dos 5 anos avaliados, BC300 e BC500 aumentaram em 25 e 32%, respectivamente, o teor total de Zn em relação ao solo não adubado (controle), porém não diferiu da adubação mineral (Figura 7Hb). O teor total de Pb foi maior ($p < 0,05$) no solo com

BC500 do que no adubado com BC300, porém ambos não diferiram do NPK e do controle (não adubado) (Figura 7Gb). Não foi possível estabelecer um padrão claro para o efeito das safras, apesar de ter sido significativo para a maioria dos MPs. No caso específico do Zn, os teores médios aumentaram da primeira (22,1 mg kg⁻¹) à quinta safra (29,7 mg kg⁻¹). Não houve interação significativa entre adubação e safra para nenhum dos MPs totais analisados ao longo de cinco anos.

Portanto, a aplicação total de 30 t ha⁻¹ de BCLE (soma das duas aplicações) não promoveu acúmulo de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb no solo. Esse resultado se deve aos baixos teores de MPs no LE utilizado na pirólise conforme reportado por Figueiredo *et al.* (2019). O baixo acúmulo de MPs a longo prazo observado neste trabalho diverge de vários resultados obtidos em curto prazo (TIAN *et al.*, 2019; YUE *et al.*, 2017), nos quais foram utilizadas doses mais altas (1-50%) de BCLE do que no presente estudo (0,7%). Entre os MPs analisados, Zn foi o único que acumulou no solo ao longo dos anos. O acúmulo de Zn no solo também foi relatado com aplicações anuais de 11,3 t ha⁻¹ de biochar de palha de trigo por 6 anos (WU *et al.*, 2018).

Os teores de MPs no solo de área do Cerrado com vegetação nativa, sem ou com mínima intervenção antrópica, foram utilizados como referência para avaliar o nível de contaminação no solo da área experimental. Com exceção do Cd, os teores de MPs da área nativa foram enquadrados dentro das faixas de variação descritas para solos do Cerrado brasileiro (CAMPOS *et al.*, 2013; MARQUES *et al.*, 2004). Ademais, considerando somente o solo não adubado (controle), todos os MPs apresentaram teores totais próximos aos do Cerrado nativo, exceto Pb (Figura 7). Há indicativo de que o Pb possa ter sido adicionado na área pela aplicação de corretivos e fertilizantes ao solo antes da instalação do experimento (Figura 1 e Tabela 4) para reestabelecer os níveis de fertilidade do solo da pastagem degradada. Além disso, os teores de todos os MPs analisados ficaram abaixo dos LMPs para solos do Brasil, China e União Europeia (Figura 7), com exceção do Cd. Uma vez que os teores de Cd de todos os tratamentos ficaram dentro da faixa deste MP na área nativa, pode-se inferir que o teor elevado de Cd é uma característica natural da área em questão provavelmente em função da presença deste MP no material parental do solo.

Embora o teor de MPs dos corretivos e fertilizantes aplicados no solo não tenha sido determinado no presente estudo, o tratamento com adubação mineral (NPK) permite inferir sobre a contribuição desses materiais para a entrada de MPs no solo. Assim, comparado ao controle, os corretivos e fertilizantes não foram fontes preocupantes de MPs. Portanto, é

possível concluir que o aumento do teor total de Zn foi o resultado da aplicação de BCLEs no solo.

7.5.2. Carga aplicada e acréscimo calculado (AC) de metais pesados no solo

A carga de MP aplicada na área e o AC na camada 0-0,2 m do solo após aplicação de 15 t ha⁻¹ de BCLE por duas safras consecutivas são apresentados na Tabela 6. De modo geral, as maiores cargas foram adicionadas por meio da aplicação do BC500, por ter maior teor de MPs (Tabela 4). Os solos do Cerrado são naturalmente deficientes em Cu, Mn e Zn (LOPES; COX, 1977). Portanto, nessa região, é recomendada a aplicação de 2 kg ha⁻¹ de Cu, 6 kg ha⁻¹ de Mn e 6 kg ha⁻¹ de Zn para suprir a necessidade da cultura de milho por 4-5 anos em solos com baixos teores destes micronutrientes (SOUSA; LOBATO, 2004). Assim, a adição de 4,1-4,6 kg ha⁻¹ de Cu, 3,1-3,8 kg ha⁻¹ de Mn e 13,4-16,1 kg ha⁻¹ de Zn pela aplicação dos BCLEs ficou próxima das cargas aplicadas em lavouras comerciais da região. Baseado no uso dos BCLEs, foram fornecidos em média apenas 3,3 e 0,5% da TCAP para Zn estabelecida por Brasil e Estados Unidos, respectivamente (Tabela A5).

Tabela 6 – Carga aplicada (kg ha⁻¹) de metal pesado (MP), acréscimo calculado (mg kg⁻¹) e tempo (anos) até atingir a taxa de carga acumulada permitida (T_{TCAP}) pela regulamentação do Brasil (BRASIL, 2006) e dos Estados Unidos (USEPA, 1993)

MP	Carga aplicada		Acréscimo calculado		T _{TCAP} Brasil		T _{TCAP} Estados Unidos	
	BC300	BC500	BC300	BC500	BC300	BC500	BC300	BC500
Cd	0,7±0,1 ^a	0,9±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1	12±1	9±1	110±1	83±1
Co	0,5±0,1	0,6±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	nd	nd	nd	nd
Cr	2,4±0,1	3,6±0,1	1,2±0,1	1,8±0,1	130±4	85±2	nd	nd
Cu	4,6±0,1	4,1±0,1	2,3±0,1	2,1±0,1	61±1	67±1	658±5	727±14
Mn	3,1±0,1	3,8±0,1	1,5±0,1	1,9±0,1	nd	nd	nd	nd
Ni	1,5±0,1	2,3±0,1	0,8±0,1	1,1±0,1	98±8	65±1	556±44	369±7
Pb	5,9±0,1	5,8±0,4	3,0±0,1	2,9±0,2	14±1	15±1	102±1	104±7
Zn	13,4±0,2	16,1±0,1	6,7±0,1	8,1±0,1	67±1	56±1	419±7	348±1

^a Média ± desvio padrão; nd: não determinado, pois não há TCAP estabelecido para o MP.

Os teores totais de Cd e Pb no solo que recebeu BCLE podem alcançar mais rapidamente a carga acumulada permitida, limitando o número de aplicações dos BCLEs. Apesar disso, são baixos os riscos potenciais de contaminação do solo pela reaplicação de BCLE na taxa adotada no presente estudo. Considerando a TCAP adotada nos Estados Unidos (USEPA, 1993), mantendo aplicações anuais de 15 t ha⁻¹, BC300 e BC500 poderiam ser aplicados por até 102 e 83 anos, respectivamente (Tabela 6). No caso do Brasil, que apresenta

normas mais restritivas (BRASIL, 2006), nas mesmas condições do presente trabalho, BC300 e BC500 poderiam ser aplicados por até 12 e 9 anos consecutivos, respectivamente. Além disso, devido à adequada presença de alguns nutrientes, além de efeito residual de no mínimo dois anos, a tendência é que doses bem menores do que 15 t ha^{-1} de BCLE sejam aplicadas em solos agrícolas. Portanto, esse material poderia ser utilizado por período muito maior sem risco de contaminação do solo por MPs. Deve-se destacar que o LE utilizado para a produção do biochar no presente estudo é oriundo de esgoto essencialmente doméstico, com baixa presença de MPs. Estudos adicionais devem considerar biochars oriundos de LE de áreas industriais com alta concentração desses metais.

7.5.3. Disponibilidade de metais pesados no solo

As transformações promovidas pelo envelhecimento do BCLE em condições de campo podem liberar MPs em formas disponíveis no solo (DE LA ROSA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019). Dessa forma, apesar da aplicação de BCLE não ter promovido o acúmulo de vários MPs, é necessário avaliar os seus teores disponíveis no solo ao longo do tempo que poderão ter maior mobilidade no perfil do solo, além de maior absorção pelas plantas (KIM *et al.*, 2015). No presente estudo, os teores disponíveis de MPs no solo seguiram a ordem $\text{Co} \approx \text{Cr} < \text{Cd} \approx \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Mn} \approx \text{Zn}$, apresentando a seguinte variação (mg kg^{-1}): Cd (0,02-0,31), Co (0,02-0,06), Cr (0,02-0,06), Cu (0,24-1,03), Mn (0,40-2,71), Ni (0,08-0,21), Pb (0,26-0,57) e Zn (0,30-2,49) (Figura 8).

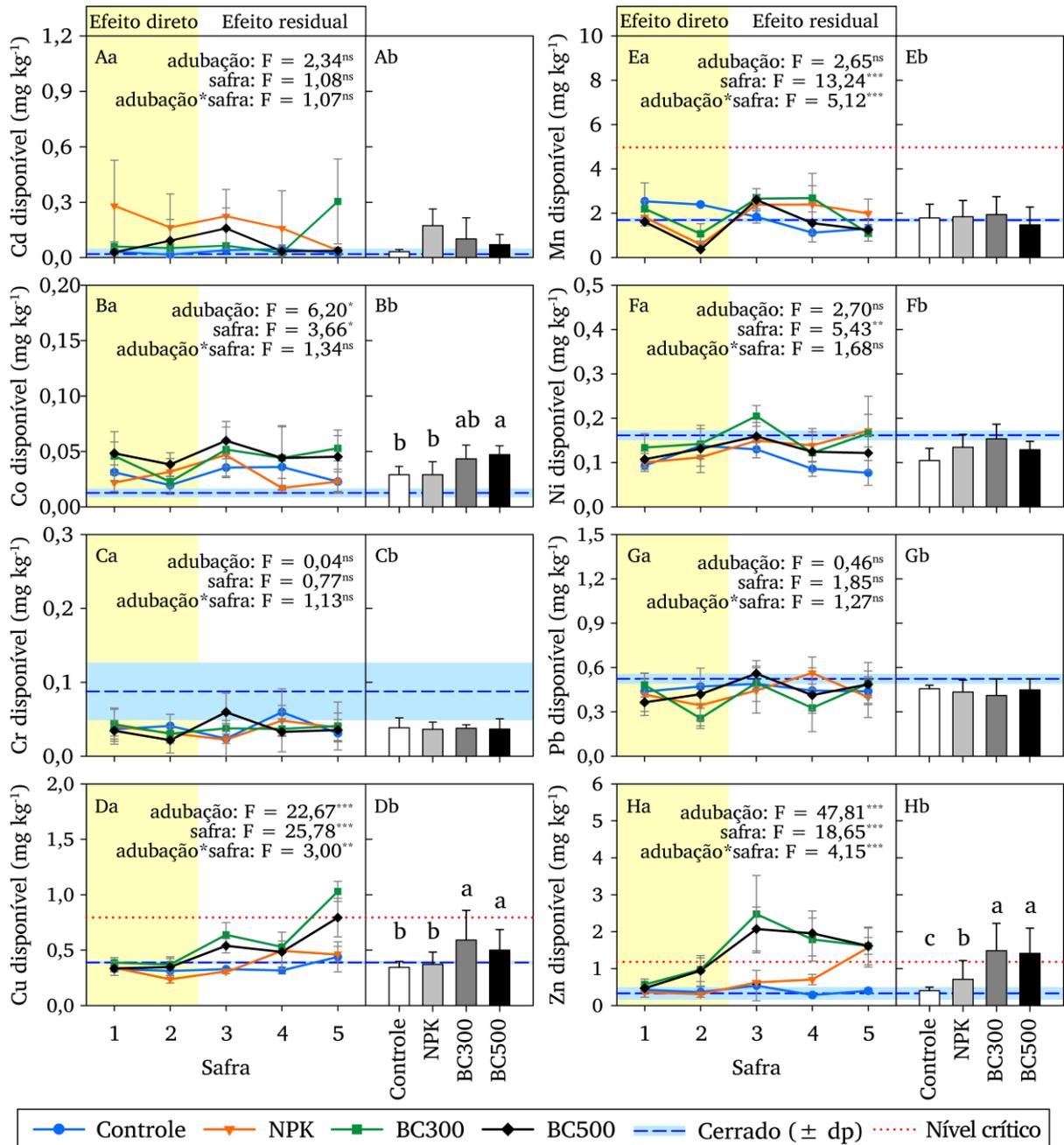


Figura 8 – Teor disponível de Cd (A), Co (B), Cr (C), Cu (D), Mn (E), Ni (F), Pb (G) e Zn (H) no solo com aplicação de biochar pirolisado a 300 e 500°C (BC300 e BC500, respectivamente) ao longo de 5 safras (a); média das safras por adubação (b); e nível crítico nos solos brasileiros (RAIJ *et al.*, 1996). O Cerrado nativo foi usado como referência. Fator significativo a 5% (*), 1% (**) e 0,1% (***) ou não significativo (^{ns}). Letras diferentes indicam que as adubações diferiram significativamente pelo teste de Tukey/Tukey-Kramer ($p < 0,05$). Barra de erro representa o desvio padrão ($n = 3$).

7.5.3.1. Teores disponíveis de Cd, Cr, Ni e Pb

Não houve efeito significativo ($p > 0,05$) da adubação, nem da interação entre safra e adubação, sobre a disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb ao longo de cinco anos (Figura 8). Embora o teor total de Pb tenha sido maior nos solos com BC500 do que naqueles com BC300 (Figura

7Gb), as diferentes temperaturas de pirólise não resultaram em diferença de disponibilidade de Pb no solo (Figura 8Gb). Ademais, apesar de não significativa, a disponibilidade de Cd no solo com adubação mineral foi ligeiramente maior do que nos demais tratamentos. Isso indica que os adubos minerais podem ser fontes de Cd mais importantes do que os BCLEs utilizados no presente estudo. Cd e Pb são respectivamente a 7^a e a 2^a substância com maior ameaça potencial à saúde humana (ATSDR, 2019). Assim, a não alteração da disponibilidade desses MPs no solo indica a segurança do uso agrícola a longo prazo (cinco anos) do BCLE utilizado no presente estudo.

A baixa disponibilidade dos MPs ao longo de cinco anos do presente estudo difere dos resultados apresentados por outros estudos, principalmente por diferenças na dose aplicada, no tipo de extrator e da matéria-prima do biochar. A aplicação de biochar de palha de trigo em solos contaminados reduziu a disponibilidade de Cd e Pb no primeiro ano de cultivo, fortemente influenciado pelo aumento de pH do solo (CUI *et al.*, 2016; SUI *et al.*, 2018). Porém, devido a chuvas intensas e conseqüente decréscimo do pH, nos anos seguintes os teores disponíveis aumentaram ao nível inicial de contaminação (SUI *et al.*, 2018). Houve redução da absorção de Cd e Pb pelo arroz por três anos, após aplicação de biochar de palha de trigo (BIAN *et al.*, 2014). No presente estudo, os teores disponíveis se mantiveram constantes por cinco anos, pois a aplicação de BCLE não alterou significativamente o pH do solo (dados não apresentados). Além disso, no estudo de Sui *et al.* (2018) os teores disponíveis foram extraídos por CaCl₂, que normalmente extrai menor teor de Cd e Pb do que o DTPA (BIAN *et al.*, 2014). Até o momento, não há estudos de longo prazo que avaliaram a disponibilidade de Ni e Cr em solos com biochar.

Além dos BCLEs utilizados no presente estudo apresentarem baixos teores disponíveis de Cd, Cr, Ni e Pb (Tabela 4), alterações de características do solo e do BCLE ao longo do tempo também podem ter contribuído para imobilizar esses MPs. O envelhecimento do BLCE promove aumento da porosidade e sua oxidação (DE LA ROSA *et al.*, 2018). A oxidação e adsorção de matéria orgânica geram cargas na superfície do biochar e, conseqüentemente, aumentam sua capacidade de imobilizar MPs (KUMAR *et al.*, 2018). O BCLE apresenta alta afinidade pelos MPs, especialmente Cr e Pb (HONG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2013). Além disso, a presença de P no biochar também pode imobilizar MPs (AHMAD *et al.*, 2014). O BCLE utilizado no presente estudo apresenta altos teores de P (4,1 e 6,1% no BC300 e BC500, respectivamente). Trabalho prévio na mesma área experimental demonstrou que a segunda aplicação de BCLE aumentou os teores de P no solo, sendo cerca de 5 vezes maior do que o tratamento NPK (FARIA *et al.*, 2018). Durante o envelhecimento, devido a seu alto teor de P (Tabela 4), o BCLE pode promover a formação de piromorfita [Pb₅(PO₄)₃Cl] ou demais

fosfatos, mediada principalmente pelos microrganismos (HE *et al.*, 2019; NETHERWAY *et al.*, 2019). Diante disso, é provável que o somatório e a interação dessas transformações no sistema solo-biochar tenham contribuído para estabilizar e imobilizar Cd, Cr, Ni e Pb, como verificado no presente estudo.

7.5.3.2. Teores disponíveis de Co, Cu, Mn e Zn

Os teores disponíveis de Co, Cu e Zn, que também são considerados benéficos para as plantas, foram afetados pelas diferentes adubações (Figura 8Ba, 3Da e 3Ha). Além disso, houve interação significativa entre os fatores adubação e safra para Cu, Mn e Zn. Sendo assim, o efeito das adubações sobre a disponibilidade de Cu, Mn e Zn variou ao longo do tempo. Não houve efeito da temperatura de pirólise sobre a disponibilidade de MPs que variaram ao longo do tempo.

Nas duas primeiras safras, sob efeito direto da aplicação de BCLE, a disponibilidade de Cu e Zn não se alterou ($p > 0,05$) (Figura 8Da e 3Ha). Porém, na terceira safra, comparado ao NPK e ao controle, como efeito residual da aplicação de BC300 observou-se aumento da disponibilidade de Cu e Zn, e para BC500 aumento apenas do Zn disponível no solo. Os BCLEs elevaram os teores de Zn acima do nível crítico para solos brasileiros ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) (RAIJ *et al.*, 1996), mantendo-se assim ao longo das safras seguintes (4 e 5). Além disso, na quinta safra, com a adubação mineral também houve aumento da disponibilidade de Zn, com valor maior do que o controle (Figura 8Ha). Já para Cu o aumento foi gradual e, de modo geral, ao longo das safras ambos os BCLEs aumentaram sua disponibilidade (Figura 8Db). Entretanto, apenas na última safra os teores alcançaram o nível crítico ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$). A tendência de disponibilização contínua de Cu pode estar associada à afinidade especial da fração dissolvida da MOS (MOD) a esse MP (HUANG *et al.*, 2019), conforme discutido na seção 7.5.3.3. Pois, a matéria orgânica tem maior importância na disponibilidade de Cu do que de Mn e Zn (REICHMAN, 2002). Em estudo prévio, a aplicação de biochar de madeira reduziu a disponibilidade de Cu por ocasião da aplicação de biochar, porém nos anos seguintes a disponibilidade desse MP aumentou continuamente (LI *et al.*, 2016). Diferente do presente estudo, a aplicação de doses elevadas de biochar de palha de trigo ($123,7$ e 270 t ha^{-1}) ao longo de 6 anos, reduziu a disponibilidade e absorção de Zn (WU *et al.*, 2018).

A disponibilidade de Mn foi afetada de forma diferente entre as fases sob efeito direto (safras 1 e 2) e residual (safras 3, 4 e 5) da aplicação de BCLE (Figura 8Ea). Assim, a aplicação de BC500 reduziu a disponibilidade de Mn na safra 2 em relação ao solo não adubado. Com a suspensão da aplicação de BCLE, o efeito se inverteu e na safra 4, como efeito residual do

BC300, observou-se aumento do Mn disponível, voltando a reduzir na safra 5. Isso indica que entre os BCLEs, BC300 foi o mais eficiente em disponibilizar Mn em uma escala intermediária de tempo. Estudo de curto prazo também relatou redução de disponibilidade de Mn como efeito direto da aplicação de BCLE (YU *et al.*, 2019).

A disponibilidade de Co foi afetada pelas adubações, porém não houve efeito da interação do tipo de adubação com o tempo (safra) (Figura 8Ba). Comparado ao controle (solo não adubado), independentemente da temperatura de pirólise, a aplicação de BCLE aumentou a disponibilidade de Co no solo ao longo de todas as safras (Figura 8Bb). Apesar de significativo, o aumento da disponibilidade de Co foi pequeno, pois este é o MP em menor teor nos BCLEs (Tabela 4). Além disso, em solos com menos de 100 mg kg⁻¹ de Mn e pH levemente ácido não é comum a imobilização de Co adicionado (ADAMS *et al.*, 1969). Assim, apesar de não ser essencial para o milho, o aumento da disponibilidade desse nutriente pode favorecer o fornecimento de N para leguminosas através da fixação biológica, retardar a senescência foliar e melhorar a resistência a seca em sementes (PILON-SMITS *et al.*, 2009).

De modo geral, a aplicação de BCLE não aumentou a disponibilidade de MPs considerados de alto potencial contaminante como Cd e Pb (ATSDR, 2019). Além disso, os BCLEs apresentaram como efeito residual o aumento de disponibilidade apenas de MPs que também são elementos essenciais (Cu, Mn e Zn) e benéficos (Co) para as plantas. A capacidade de disponibilizar micronutrientes durante o período de efeito residual do BCLE permite enquadrá-lo como uma fonte de liberação lenta de micronutrientes. Em estudos prévios, o BCLE já foi descrito como fonte de liberação lenta de nitrogênio (PANEQUE *et al.*, 2017) e fósforo (ADHIKARI *et al.*, 2019; GLASER; LEHR, 2019).

Os solos tropicais que predominam no Cerrado brasileiro são caracterizados pelos baixos teores de Cu e Zn. Nessa região, Zn é o micronutriente mais limitante para as culturas agrícolas, com disponibilidade abaixo do nível crítico em cerca de 95% das amostras de solo (LOPES; GUILHERME, 2016). Assim, conforme esperado, nos solos não adubados os teores disponíveis de Cu, Mn e Zn ficaram abaixo do nível crítico ao longo de todo o período de avaliação (Figura 8). Portanto, o aumento da disponibilidade desses micronutrientes escassos nos solos altamente intemperizados do Cerrado é um benefício que pode contribuir inclusive para aumentar a produtividade de culturas adubadas com BCLE, como mostrado em trabalho prévio na mesma área experimental (FARIA *et al.*, 2018). O aumento de produtividade está associado aos importantes papéis desses nutrientes no metabolismo do C e N, na fotossíntese, na respiração, na síntese de proteínas e de fitohormônios, na proteção contra estresse oxidativo, entre outros (BROADLEY *et al.*, 2012).

Os BCLEs foram mais eficientes em disponibilizar Zn do que os demais micronutrientes, que permaneceram abaixo do nível crítico. A maior disponibilidade de Zn no solo poderá resultar em maior absorção deste micronutriente pelas plantas (IBRAHIM *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2013). Além disso, como Cd e Zn competem pelos sítios de absorção, uma maior absorção de Zn pode reduzir a absorção de Cd pelas plantas (ADILOGLU, 2002). Portanto, os teores elevados de Zn no BCLE (LU *et al.*, 2013) possibilitam o uso deste material para remediar solos contaminados por Cd (GAO *et al.*, 2020). Além disso, o milho, uma das culturas mais cultivadas no mundo, é altamente suscetível à deficiência de Zn (MARTENS; WESTERMANN, 1991).

Por fim, a disparidade entre os efeitos de curto prazo verificados em trabalho prévio (FIGUEIREDO *et al.*, 2019) e os de longo prazo para Co, Cu e Mn do presente estudo confirmam a importância de compreender o comportamento dos MPs no solo ao longo do tempo após aplicação de biochar. Além disso, a aplicação de LE no solo apresenta alto potencial de contaminação ambiental por MPs (FRIŠTÁK; PIPÍŠKA; SOJA, 2018; MÉNDEZ *et al.*, 2012). Assim, a pirólise do LE se mostrou uma estratégia adequada, do ponto de vista da contaminação por MPs, para viabilizar o uso seguro deste resíduo na agricultura tropical, contribuindo para o manejo deste resíduo de difícil disposição.

7.5.3.3. Correlação entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo

Os coeficientes de correlação entre MPs disponíveis e propriedades químicas do solo (C, N, P e CTC) são apresentados considerando os tratamentos sem biochar (Tabela 7) e apenas com biochar (Tabela 8).

Tabela 7 – Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo nos tratamentos sem biochar (controle e adubação mineral)

Propriedade	C	N	P	CTC
Cd	0,14	-0,13	-0,03	-0,03
Co	0,42	0,27	0,02	0,19
Cr	0,18	0,27	0,14	-0,17
Cu	-0,04	0,07	0,33	-0,25
Mn	0,25	0,08	0,19	0,07
Ni	0,41	0,52	0,63	0,58
Pb	0,47	0,29	0,04	-0,11
Zn	0,00	0,26	0,89	0,30

Valores em negrito são significativos ($p < 0,05$); CTC: capacidade de troca de cátions.

Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados disponíveis e propriedades químicas do solo nos tratamentos com biochar (BC300 e BC500)

Propriedade	C	N	P	CTC
Cd	-0,07	0,04	0,18	-0,01
Co	0,19	0,05	0,30	0,13
Cr	0,15	0,00	0,06	0,18
Cu	0,38	0,67	0,47	0,44
Mn	0,63	-0,02	0,11	0,14
Ni	0,56	0,28	0,25	0,64
Pb	0,16	0,10	0,21	0,34
Zn	0,76	0,63	0,73	0,47

Valores em negrito são significativos ($p < 0,05$); CTC: capacidade de troca de cátions.

Apesar de não ter sido avaliada no presente estudo, a MOS é uma propriedade fundamental para compreender a dinâmica temporal de alguns MPs. Correlações positivas significativas entre C e Cu, Mn e Zn disponíveis indicam o importante papel da MOS sobre a disponibilidade de MPs em solos com BCLE (Tabela 8). O Zn apresentou maior correlação com o C ($r = 0,76$) do que Cu ($r = 0,38$) e Mn ($r = 0,63$). Essa relação entre MOS e Zn extraído por DTPA já tinha sido destacada em trabalho prévio (CANCELA; DE ABREU; PAZ-GONZÁLEZ, 2002). Além disso, mesmo metais fracamente ligados à MOS, como o Zn, são predominantemente retidos como complexos orgânicos no solo (ALLOWAY, 2013).

A aplicação de biochar libera MPs na forma livre ou combinados com a MOD (HAMEED *et al.*, 2019). Devido a sua alta afinidade por MPs (ASHWORTH; ALLOWAY, 2008) essa fração da MOS é capaz de capturar eficientemente os MPs disponíveis. Em solos tropicais ácidos, com altos teores de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, há forte adsorção da MOD aos coloides do solo e, com isso, ocorre imobilização dos MPs nos complexos organometálicos (MOD-MP) adsorvidos ao solo (GMACH *et al.*, 2020). Assim, a liberação contínua de MOD e a adsorção de complexos MOD-MP ao solo podem explicar o efeito direto da aplicação de BCLE sobre a disponibilidade de Cu, Mn e Zn no solo. Apesar da estabilidade relativa da MOD derivada do biochar (HUANG *et al.*, 2019) esta é uma das frações mais biodisponíveis da MOS (GHANI *et al.*, 2013). Portanto, com o passar do tempo ocorre a decomposição da MOD (MARSCHNER; KALBITZ, 2003) e os complexos MOD-MP são gradualmente desfeitos. Dessa forma, pode ocorrer disponibilização de Cu, Mn e Zn no solo como efeito residual do BCLE.

Análogo ao conteúdo de C e N do solo, uma maior CTC está diretamente relacionada a MOS (LOPES; GUILHERME, 2016). Além disso, o BCLE apresenta grande quantidade de

grupos funcionais de superfície que contribuem para aumento da CTC do solo (LU *et al.*, 2013; SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). Assim, as correlações positivas significativas entre CTC, Cu e Zn (Tabela 8) indicam que estes elementos estão interagindo com as cargas negativas do sistema solo-BCLE, seja na forma livre ou em complexos organometálicos. E, portanto, esses micronutrientes estão disponíveis no complexo de troca para absorção pelas plantas. Ademais, eles apresentam mobilidade reduzida no perfil do solo sob o regime pluviométrico local, conforme confirmado pelas pequenas variações no teor total de MPs ao longo de cinco anos (Figura 7).

Tanto nos solos sem BCLE (Tabela 7) quanto com BCLE (Tabela 8), as maiores correlações foram observadas entre os teores disponíveis de P e Zn (0,89 e 0,73, respectivamente). Um dos produtos da interação P-Zn no solo é o precipitado $Zn_3(PO_4)_2$, o qual é considerado fonte de Zn para as plantas devido a sua alta solubilidade (LINDSAY, 1991). Além disso, a conhecida deficiência induzida de Zn sob alta disponibilidade de P pode ser corrigida pelo fornecimento do micronutriente (LONERAGAN; WEBB, 1993). Portanto, a alta disponibilidade de P e Zn indica a capacidade do BCLE em fornecer ambos de modo equilibrado para as plantas.

7.6. CONCLUSÕES

Ao longo de cinco anos, em ensaio de campo, o BCLE produzido em diferentes temperaturas (300 e 500°C) não promoveu acúmulo significativo de MPs no solo, exceto Zn. Assim, de modo geral, os teores totais de todos os MPs, incluindo o Zn, permaneceram abaixo do limite máximo permitido em diferentes legislações internacionais. O BCLE também não aumentou os teores disponíveis de Cd e Pb, considerados de alto potencial de ameaça à saúde humana. Um efeito residual dos BCLEs foi o aumento da disponibilidade de Cu, Mn e Zn, os quais são elementos essenciais para as plantas e são comumente deficientes nos solos tropicais intemperizados. Assim, o BCLE pode ser indicado como fonte de micronutrientes de liberação lenta. Entre os micronutrientes, o BCLE foi mais eficiente em disponibilizar Zn podendo ser utilizado para aliviar a contaminação por Cd em solos. Por fim, as disparidades entre estudos de curto e longo prazo confirmam a importância de compreender o comportamento dos MPs no solo através de ensaios de campo de longa duração. Portanto, os resultados do presente trabalho reforçam o potencial da pirólise para viabilizar o uso do LE na agricultura como um condicionador do solo, contribuindo para o manejo deste resíduo de difícil disposição.

7.7. REFERÊNCIAS

- ADAMS, S.; HONEYSETT, J.; TILLER, K.; NORRISH, K. Factors controlling the increase of cobalt in plants following the addition of a cobalt fertilizer. **Australian Journal of Soil Research**, v. 7, n. 1, p. 29–42, 1969. DOI: 10.1071/SR9690029
- ADHIKARI, S.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; SURAPANENI, A.; JEGATHEESAN, V.; SHAH, K.; PAZ-FERREIRO, J. Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. 133846, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133846
- ADILOGLU, A. The effect of zinc (Zn) application on uptake of cadmium (Cd) in some cereal species. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 48, n. 6, p. 553–556, 2002. DOI: 10.1080/0365034021000071837
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals**. 2. ed. New York, NY: Springer, 2001. *E-book*. DOI: 10.1007/978-0-387-21510-5
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Substance Priority List**. [s.l.], 2019. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>. Acesso em: 20 abr. 2020.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; LIM, J. E.; LEE, S.-E.; CHO, J. S.; MOON, D. H.; HASHIMOTO, Y.; OK, Y. S. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. **Chemosphere**, v. 95, p. 433–441, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.077
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974. DOI: 10.1109/TAC.1974.1100705
- ALLOWAY, B. J. (org.). **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3rd. ed. Dordrecht: Springer, 2013. (Environmental Pollution v. 22). *E-book*. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D1762-84: Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. **ASTM International**, v. 84, p. 2, 2007. DOI: 10.1520/D1762-84R07
- ASHWORTH, D. J.; ALLOWAY, B. J. Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, n. 3–4, p. 538–550, 2008. DOI: 10.1080/00103620701826787
- BACH, M.; WILSKE, B.; BREUER, L. Current economic obstacles to biochar use in agriculture and climate change mitigation. **Carbon Management**, v. 7, n. 3–4, p. 183–190, 2016. DOI: 10.1080/17583004.2016.1213608
- BIAN, R. *et al.* A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 121–128, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.017

BOX, G. E. P.; COX, D. R. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 26, n. 2, p. 211–252, 1964. DOI: 10.1111/j.2517-6161.1964.tb00553.x

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, orgânicos e corretivos**. Brasília: MAPA/SDA/CGAL, 2014. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual_in-5_-analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, nº 167, Seção 1, p. 141-146, 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília: **Diário Oficial da União**, nº 249, p. 81-84, 2009. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 25 jan. 2019.

BROADLEY, M.; BROWN, P.; CAKMAK, I.; RENGEL, Z.; ZHAO, F. Function of nutrients: micronutrients. In: MARSCHNER, P. (org.). **Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants**. 3. ed. Elsevier, 2012. p. 191–248. *E-book*. DOI: 10.1016/B978-0-12-384905-2.00007-8

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. de S. e M.; CURI, N.; ARAÚJO, A. S. A.; MIQUELLUTI, D. J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F. R. Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, p. 281–286, 2013. DOI: 10.1590/S0100-06832013000100029

CANCELA, R. C.; DE ABREU, C. A.; PAZ-GONZÁLEZ, A. DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 15–18, p. 2879–2893, 2002. DOI: 10.1081/CSS-120014488

CORNELISSEN, G.; JUBAEDAH; NURIDA, N. L.; HALE, S. E.; MARTINSEN, V.; SILVANI, L.; MULDER, J. Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 561–568, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.380

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION (CEU). Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Official Journal of the European Union**, v. L 181, n. 29, p. 6–12, 1986. Disponível em: <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj>

CUI, L. *et al.* Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment. **Ecological Engineering**, v. 93, p. 1–

8, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.05.007

DE LA ROSA, J. M.; ROSADO, M.; PANEQUE, M.; MILLER, A. Z.; KNICKER, H. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 969–976, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.124

DONG, X.; LI, G.; LIN, Q.; ZHAO, X. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions. **CATENA**, v. 159, p. 136–143, 2017. DOI: 10.1016/j.catena.2017.08.008

FARIA, W. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; COSER, T. R.; VALE, A. T.; SCHNEIDER, B. G. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 505–519, 2018. DOI: 10.1080/03650340.2017.1360488

FIGUEIREDO, C. C. de; CHAGAS, J. K. M.; DA SILVA, J.; PAZ-FERREIRO, J. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. **Geoderma**, v. 344, p. 31–39, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.01.052

FRIŠTÁK, V.; PIPÍŠKA, M.; SOJA, G. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1772–1778, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.015

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011

GAO, J.; ZHAO, T.; TSANG, D. C. W.; ZHAO, N.; WEI, H.; FENG, M.; LIU, K.; ZHANG, W.; QIU, R. Effects of Zn in sludge-derived biochar on Cd immobilization and biological uptake by lettuce. **Science of the Total Environment**, v. 714, p. 136721, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136721

GHANI, A.; SARATHCHANDRA, U.; LEDGARD, S.; DEXTER, M.; LINDSEY, S. Microbial decomposition of leached or extracted dissolved organic carbon and nitrogen from pasture soils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 49, n. 6, p. 747–755, 2013. DOI: 10.1007/s00374-012-0764-4

GLASER, B.; LEHR, V.-I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 9338, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-45693-z

GMACH, M. R.; CHERUBIN, M. R.; KAISER, K.; CERRI, C. E. P. Processes that influence dissolved organic matter in the soil: a review. **Scientia Agricola**, v. 77, n. 3, p. e20180164, 2020. DOI: 10.1590/1678-992x-2018-0164

GRIFFIN, D. E.; WANG, D.; PARIKH, S. J.; SCOW, K. M. Short-lived effects of walnut shell biochar on soils and crop yields in a long-term field experiment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 236, p. 21–29, 2017. DOI: 10.1016/j.agee.2016.11.002

GWENZI, W.; MUZAVA, M.; MAPANDA, F.; TAURO, T. P. Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of

nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 15, n. 6, p. 1395–1406, 2016. DOI: 10.1016/S2095-3119(15)61154-6

HAMEED, R.; CHENG, L.; YANG, K.; FANG, J.; LIN, D. Endogenous release of metals with dissolved organic carbon from biochar: Effects of pyrolysis temperature, particle size, and solution chemistry. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113253, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113253

HE, L.; ZHONG, H.; LIU, G.; DAI, Z.; BROOKES, P. C.; XU, J. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 846–855, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.151

HONG, Y.; XU, Z.; FENG, C.; XU, D.; WU, F. The preparation of biochar particles from sludge and corncobs and its Pb²⁺ adsorption properties. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, n. 6, p. 848–853, 2019. DOI: 10.1007/s00128-019-02736-5

HUANG, M.; LI, Z.; LUO, N.; YANG, R.; WEN, J.; HUANG, B.; ZENG, G. Application potential of biochar in environment: Insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 220–228, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.282

HUANG, Z.; LU, Q.; WANG, J.; CHEN, X.; MAO, X.; HE, Z. Inhibition of the bioavailability of heavy metals in sewage sludge biochar by adding two stabilizers. **PLoS one**, v. 12, n. 8, p. e0183617, 2017. DOI: 10.1371/journal.pone.0183617

IBRAHIM, M.; LI, G.; KHAN, S.; CHI, Q.; XU, Y. Biochars mitigate greenhouse gas emissions and bioaccumulation of potentially toxic elements and arsenic speciation in *Phaseolus vulgaris* L. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19524–19534, 2017. DOI: 10.1007/s11356-017-9605-1

JOINT MONITORING PROGRAMME FOR WATER SUPPLY, SANITATION AND HYGIENE (JMP). **Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: special focus on inequalities**. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization (WHO), 2019. *E-book*. Disponível em: <https://washdata.org/reports>

KÄTTERER, T.; ROOBROECK, D.; ANDRÉN, O.; KIMUTAI, G.; KARLTUN, E.; KIRCHMANN, H.; NYBERG, G.; VANLAUWE, B.; RÖING DE NOWINA, K. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya. **Field Crops Research**, v. 235, p. 18–26, 2019. DOI: 10.1016/j.fcr.2019.02.015

KENWARD, M. G.; ROGER, J. H. Small sample inference for fixed effects from restricted maximum likelihood. **Biometrics**, v. 53, n. 3, p. 983–997, 1997. DOI: 10.2307/2533558

KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. G. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8624–8632, 2013. DOI: 10.1021/es400554x

KHANMOHAMMADI, Z.; AFYUNI, M.; MOSADDEGHI, M. R. Effect of sewage sludge

and its biochar on chemical properties of two calcareous soils and maize shoot yield. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 2, p. 198–212, 2017. DOI: 10.1080/03650340.2016.1210787

KIM, R.-Y.; YOON, J.-K.; KIM, T.-S.; YANG, J. E.; OWENS, G.; KIM, K.-R. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation – a critical review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 6, p. 1041–1061, 2015. DOI: 10.1007/s10653-015-9695-y

KUMAR, A.; JOSEPH, S.; TSECHANSKY, L.; PRIVAT, K.; SCHREITER, I. J.; SCHÜTH, C.; GRABER, E. R. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 953–961, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.157

LI, G.; KHAN, S.; IBRAHIM, M.; SUN, T.-R.; TANG, J.-F.; COTNER, J. B.; XU, Y.-Y. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 348, p. 100–108, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.031

LI, H.; DONG, X.; DA SILVA, E. B.; DE OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072

LI, H.; LU, X.; XU, Y.; LIU, H. How close is artificial biochar aging to natural biochar aging in fields? A meta-analysis. **Geoderma**, v. 352, p. 96–103, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.06.006

LI, H.; YE, X.; GENG, Z.; ZHOU, H.; GUO, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, H.; WANG, G. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 40–48, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.048

LINDSAY, W. L. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. *In*: MORTVEDT, J. J. (org.). **Micronutrients in Agriculture**. 2. ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1991. p. 89–112. *E-book*. DOI: 10.2136/sssabookser4.2ed.c4

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 3, p. 421–428, 1978. DOI: 10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x

LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M. J.; GRACE, N. D.; LEE, J.; CRONIN, S. J.; BOLAN, N. S.; ZANDERS, J. M. Fertiliser contaminants in New Zealand grazed pasture with special reference to cadmium and fluorine a a review. **Soil Research**, v. 41, n. 3, p. 501, 2003. DOI: 10.1071/SR02126

LONERAGAN, J. F.; WEBB, M. J. Interactions between zinc and other nutrients affecting the growth of plants. *In*: ROBSON, A. D. (org.). **Zinc in Soils and Plants**. Dordrecht: Springer, 1993. p. 119–134. *E-book*. DOI: 10.1007/978-94-011-0878-2_9

LOPES, A. S.; COX, F. R. A survey of the fertility status of surface soils under “Cerrado” vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 4, p. 742–747, 1977. DOI: 10.2136/sssaj1977.03615995004100040026x

- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. *In: SPARKS, D. L. (org.). Advances in Agronomy, v.137.* Cambridge: Academic Press, 2016. p. 1–72. *E-book*. DOI: 10.1016/bs.agron.2015.12.004
- LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 137–143, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.004
- MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURTI, N.; MERTZMAN, S. A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, n. 1–2, p. 31–43, 2004. DOI: 10.1016/j.geoderma.2003.10.003
- MARSCHNER, B.; KALBITZ, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. **Geoderma**, v. 113, n. 3–4, p. 211–235, 2003. DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00362-2
- MARTENS, D. C.; WESTERMANN, D. T. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. *In: MORTVEDT, J. J. (org.). Micronutrients in Agriculture. 2. ed.* Madison, WI: Soil Science Society of America, 1991. p. 549–592. *E-book*. DOI: 10.2136/sssabookser4.2ed.c15
- MATEO-SAGASTA, J.; RASCHID-SALLY, L.; THEBO, A. Global wastewater and sludge production, treatment and use. *In: DRECHSEL, P.; QADIR, M.; WICHELNS, D. (org.). Wastewater.* Dordrecht: Springer Netherlands, 2015. p. 15–38. *E-book*. DOI: 10.1007/978-94-017-9545-6_2
- MÉNDEZ, A.; GÓMEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1354–1359, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.092
- MINISTRY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION OF THE PEOPLE’S REPUBLIC OF CHINA (MEP-PRC). **Soil environmental quality of risk control standard for soil contamination of agricultural land (GB15618-2018)**. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- NETHERWAY, P.; REICHMAN, S. M.; LAIDLAW, M.; SCHECKEL, K.; PINGITORE, N.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; SURAPANENI, A.; PAZ-FERREIRO, J. Phosphorus-rich biochars can transform lead in an urban contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 4, p. 1091–1099, 2019. DOI: 10.2134/jeq2018.09.0324
- PANEQUE, M.; DE LA ROSA, J. M.; KERN, J.; REZA, M. T.; KNICKER, H. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen? **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 314–323, 2017. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.09.019
- PAZ-FERREIRO, J.; NIETO, A.; MÉNDEZ, A.; ASKELAND, M.; GASCÓ, G. Biochar from biosolids pyrolysis: a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 956, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15050956
- PILON-SMITS, E. A.; QUINN, C. F.; TAPKEN, W.; MALAGOLI, M.; SCHIAVON, M. Physiological functions of beneficial elements. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 12, n.

3, p. 267–274, 2009. DOI: 10.1016/j.pbi.2009.04.009

QUAN, G.; FAN, Q.; SUN, J.; CUI, L.; WANG, H.; GAO, B.; YAN, J. Characteristics of organo-mineral complexes in contaminated soils with long-term biochar application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121265, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121265

RAHEEM, A.; SIKARWAR, V. S.; HE, J.; DASTYAR, W.; DIONYSIOU, D. D.; WANG, W.; ZHAO, M. Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 616–641, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.12.149

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C. A. de. Interpretação de resultados de análise de solo. *In*: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, Â. M. C. (org.). **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1996. p. 119–153.

REICHMAN, S. M. **The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc**. Melbourne: Australian Minerals and Energy Environment Foundation, 2002.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. Á. de; LUMBREAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAÚJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SHAO, Q.; JU, Y.; GUO, W.; XIA, X.; BIAN, R.; LI, L.; LI, W.; LIU, X.; ZHENG, J.; PAN, G. Pyrolyzed municipal sewage sludge ensured safe grain production while reduced C emissions in a paddy soil under rice and wheat rotation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 9244–9256, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04417-6

SILVA, F. C. da (org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**. 12. ed. Washington, DC: USDA-Natural Resources Conservation Service, 2014.

SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016. DOI: 10.1080/01448765.2015.1093545

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (org.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SUI, F.; ZUO, J.; CHEN, D.; LI, L.; PAN, G.; CROWLEY, D. E. Biochar effects on uptake of cadmium and lead by wheat in relation to annual precipitation: a 3-year field study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 4, p. 3368–3377, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0652-4

TAN, L.; SUN, C.; WANG, Y.; WANG, T.; WU, G.-L.; HE, H.; ZHENG, J. Changes in biochar properties in typical loess soil under a 5-year field experiment. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, p. 340–351, 2020. DOI: 10.1007/s11368-019-02398-0

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TIAN, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. The sewage sludge biochar at low pyrolysis temperature had better improvement in urban soil and turf grass. **Agronomy**, v. 9, n. 3, p. 156, 2019. DOI: 10.3390/agronomy9030156

TU, C.; ZHENG, C. R.; CHEN, H. M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil. **Chemosphere**, v. 41, n. 1–2, p. 133–138, 2000. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00400-2

UNITED NATIONS (UN). Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World Population Prospects 2019**. 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/>. Acesso em: 27 nov. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **40 CFR Part 503**: standards for the use or disposal of sewage sludge. 1993. Disponível em: <https://www.epa.gov/biosolids/biosolids-laws-and-regulations>. Acesso em: 30 nov. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Method 3051a**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils>. Acesso em: 25 jan. 2020.

WAQAS, M.; KHAN, S.; QING, H.; REID, B. J.; CHAO, C. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. **Chemosphere**, v. 105, p. 53–61, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.064

WU, P.; CUI, P. X.; FANG, G. D.; WANG, Y.; WANG, S. Q.; ZHOU, D. M.; ZHANG, W.; WANG, Y. J. Biochar decreased the bioavailability of Zn to rice and wheat grains: insights from microscopic to macroscopic scales. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 160–167, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.236

YI, Q.; LIANG, B.; NAN, Q.; WANG, H.; ZHANG, W.; WU, W. Temporal physicochemical changes and transformation of biochar in a rice paddy: insights from a 9-year field experiment. **Science of the Total Environment**, v. 721, p. 137670, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137670

YU, G. *et al.* Influence of sewage sludge biochar on the microbial environment, chinese cabbage growth, and heavy metals availability of soil. In: ABROL, V.; SHARMA, P. (org.). **Biochar - an imperative amendment for soil and the environment**. [s.l.]: IntechOpen, 2019. *E-book*. DOI: 10.5772/intechopen.82091

YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v. 173, p. 551–556, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.096

ZHANG, J.; LÜ, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9406, 2015. DOI: 10.1038/srep09406

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, H.; HUANG, L.; QIU, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 545–552, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.082

ZHOU, D.; LIU, D.; GAO, F.; LI, M.; LUO, X. Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 681, 2017. DOI: 10.3390/ijerph14070681

Referência	Cultura	Temperatura de pirólise (°C)	Dose de BCLE	Textura do solo	pH do solo	MP total							MP disponível							Teor foliar/absorção de MP							
						As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni
[7]*	arroz	200	3%	arenosa	7,7																						
	arroz	350	3%	arenosa	7,7																						
[8]	-	500	4%	média	7,8																						
	-	500	8%	média	7,8																						
[9]	milho	300	15 t ha ⁻¹	argilosa	4,8			—	—	↑																	
	milho	500	15 t ha ⁻¹	argilosa	5,1			—	—	—																	
[10]*	feijão	550	4%	-	5,7																						
[11]	milho	350	0,5%	-	6,2																						
[12]	milho	300-500	15 t ha ⁻¹	argilosa	6,7			—		—	↑																
[13]	milho	300	15 t ha ⁻¹	argilosa	4,8																						
	milho	500	15 t ha ⁻¹	argilosa	5,1																						

Teor total, disponível ou foliar/absorção de MP aumenta (↑), mantém (—) ou diminui (↓) significativamente em relação ao controle após aplicação de BCLE. *: solo contaminado com MP.

Referências: [1] (KHAN *et al.*, 2013); [2] (KHANMOHAMMADI; AFYUNI; MOSADDEGHI, 2017); [3] (SHAO *et al.*, 2019); [4] (TIAN *et al.*, 2019); [5] (WAQAS *et al.*, 2014); [6] (YUE *et al.*, 2017); [7] (LI *et al.*, 2018); [8] (MÉNDEZ *et al.*, 2012); [9] (FIGUEIREDO *et al.*, 2019); [10] (IBRAHIM *et al.*, 2017); [11] (HUANG *et al.*, 2017); [12] (GWENZI *et al.*, 2016); [13] (FARIA *et al.*, 2018).

Tabela A3 – Parâmetros instrumentais da calibração do ICP-OES para determinação de metais pesados

<i>Radio frequency power</i> (kW)	1,20
<i>Plasma gas flow-rate</i> (L min ⁻¹)	13,99
<i>Auxiliary gas flow-rate</i> (L min ⁻¹)	0,80
<i>Carrier gas flow-rate</i> (L min ⁻¹)	0,50
<i>View direction</i>	<i>Axial</i>
<i>View position</i>	<i>Low</i>
<i>Wavelength</i> (nm)	
Cd	214,438
	226,502
Co	228,802
	228,616
Cr	238,892
	205,552
Cu	267,716
	213,598
Mn	324,754
	257,610
Ni	259,373
	221,647
Pb	231,604
	341,476
Zn	220,353
	405,783
	202,548
	213,856

Tabela A4 – Limite de quantificação das análises de metais pesados totais e disponíveis no ICP-OES

Amostra	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)							
Teor total de metal pesado								
Solo antes da instalação do experimento	0,7	0,4	0,6	8,1	0,2	3,2	55,4	1,5
BCLEs	0,7	0,4	0,6	8,1	0,2	3,2	32,4	1,5
Amostras de solo	0,5	0,4	0,6	8,2	0,2	3,2	56,1	1,5
Teor disponível de metal pesado								
Solo antes da instalação do experimento	0,02	0,01	0,03	0,17	0,01	0,12	0,23	0,03
BCLEs	0,06	0,03	0,09	0,48	0,01	0,32	0,63	0,09
Amostras de solo	0,02	0,01	0,03	0,17	0,01	0,14	0,23	0,03

BCLE: biochars de lodo de esgoto.

Tabela A5 – Taxa de carga acumulada permitida (TCAP) (kg ha^{-1}) de metais pesados (MP) nos solos do Brasil e Estados Unidos com aplicação de lodo de esgoto ou derivados

MP	TCAP (Brasil)	TCAP (Estados Unidos)
Cd	4	39
Co	nd	nd
Cr	154	nd
Cu	137	1500
Mn	nd	nd
Ni	74	420
Pb	41	300
Zn	445	2800

nd: TCAP não determinada pela regulamentação.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho contribuiu para a compreensão do efeito temporal do BCLE nos indicadores de fertilidade e ambientais de Latossolo do Cerrado brasileiro. Os resultados desse estudo confirmaram o potencial de uso do BCLE como fonte suplementar de macro e micronutrientes ao milho ao longo dos cinco anos avaliados. Além disso, os resultados de MPs no solo mostraram que o BCLE não apresentou efeito contaminante. Diante disso, o BC300 apresenta melhor efeito nutricional sem contaminar significativamente o solo com MPs e, portanto, do ponto de vista agrícola e ambiental, sua aplicação associada a uma fonte de K (BC300+NPK) foi a melhor combinação entre as adubações avaliadas. Portanto, a pirólise do LE de origem predominantemente doméstica tem potencial para viabilizar o uso do LE na agricultura como um condicionador do solo, contribuindo para o manejo deste resíduo de difícil disposição.

O aumento do teor total de nutrientes como P, N e Zn pode contribuir para a recuperação do potencial produtivo de áreas degradadas, como a utilizada nesse estudo. Assim, o BCLE poderia ser incorporado como uma tecnologia para conversão de áreas de pastagem de baixa produção para áreas produtoras de grãos. É imprescindível destacar que os resultados apresentados se referem a BCLE de origem predominantemente doméstica, sendo necessário avaliar biochars produzidos a partir de lodo de fontes múltiplas. Ademais, também é preciso avaliar e definir estratégias de suplementação com K para suprir a limitação do BCLE em fornecer esse nutriente de forma adequada.

Diante disso, a depender dos resultados de trabalhos a serem desenvolvidos, o uso agrícola em escala do BCLE poderá contribuir para: i) recuperar o potencial produtivo de áreas degradadas; ii) a ciclagem de nutrientes e a economia circular; iii) a disposição adequada dos resíduos sólidos; iv) reduzir a dependência de fertilizantes de fontes minerais; e v) o desenvolvimento sustentável e a conservação dos recursos naturais.