



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa



Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo:

- Sequestro de carbono no solo

Ísis Patrícia Cardoso Nóbrega

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em
Mestrado em Engenharia do Ambiente

Orientador: Prof. Cláudia S. C. Marques dos Santos Cordovil

Júri:

Presidente: Doutora Amarílis Paula Alberti de Varennes e Mendonça, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos Cordovil, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Mônica Sarolli da Silva de Mendonça Costa, Professora Auxiliar da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil.

Lisboa, 2011

Resumo

O objectivo desta tese foi examinar o efeito do biochar nas emissões de CO₂ a partir de um solo. Os diferentes biochar foram produzidos de três matérias-primas (resíduos de pinhas, cascas de amendoim e estrume de aviário de frangos) e em diferentes temperaturas (400°C e 500°C) de pirólise lenta.

As propriedades do biochar são significativamente influenciadas pelas características da matéria-prima e pelas condições de pirólise. O rendimento de biochar é superior na pirólise lenta.

No geral, o biochar produzido de plantas lenhosas é mais ricos em carbono (C), tem baixo teor em azoto (N) e capacidade de troca catiónica (CTC) baixa. O biochar produzido de estrumes tem baixo teor de C, alto teor de N e de CTC. O pH varia entre o neutro e o alcalino.

Para examinar os efeitos do biochar na produção de gases com efeito de estufa (GEE), foi realizada uma incubação onde se avaliou a emissão de CO₂ em solos com biochar através da mineralização de C. O biochar produzido a 400°C de cascas de amendoim e de estrume de aviário de frangos apresenta maior emissão de CO₂ comparado com o obtido a 500°C.

A mineralização é mais fortemente controlada pela temperatura do que pelo tipo de matéria-prima usada.

Palavras-chave: Biochar; Pirólise; Incubação; resíduos de pinhas; cascas de amendoim; estrume de aviário de frangos.

Abstrat

The objective of this master thesis was to evaluate the effect of biochar on CO₂ emissions from agricultural soil. The biochars were produced from three different feedstocks (clean pine chips, peanut hull and poultry manure) and at two different slow pyrolysis temperatures (400 °C and 500 °C).

Biochar properties were significantly influenced by the feedstock and pyrolysis conditions. The biochar yield was higher at lower pyrolysis temperature.

In general, biochar produced from woody plants had higher carbon (C) content, low nitrogen (N) content and low cation exchange capacity (CEC). Biochar produced from manure has low C content, high N content and CEC. The pH of these biochars ranged from neutral to alkaline.

To examine the effects of biochar on soil GHG production, an incubation experiment was performed. The emissions of CO₂ in soils with biochar were evaluated through C mineralization. The biochar produced at 400 °C by using peanut hull and poultry manure had a higher CO₂ emission compared to that obtained at 500 °C from raw materials.

The C mineralization was strongly controlled by the pyrolysis temperature than by the feedstock type.

Keywords: Biochar; Pyrolysis; Incubation; clean pine chips; peanut hull; poultry manure

Abstrat

Climate change has been identified as one of the biggest environmental threats. The impacts generated in the planet and humanity revealed that this issue is becoming more and more important to take care about.

One of the activities that generate more greenhouse gas emissions is the agriculture. We generate a huge quantity of Greenhouse Gases producing new chemical composts to apply as amendments to improve the quality and quantity of products.

One ecological idea is to use waste as amendment to soil, that way we prevent the emissions in the production and we are giving waste a new ecological destiny. To apply these amendments, usually they need to be stabilized, so that way, we are preventing some public health problems and we are applying a safe product to soil. One recent treatment consists in waste Pyrolysis. We call the final product: Biochar.

My study consists in evaluate the effect of Biochar on CO₂ emissions from agricultural soil, for that, three different feedstock's were used (clean pine chips, peanut hull and poultry manure). This study also evaluates the difference between two different Pyrolysis temperatures. Biochar properties were significantly influenced by the feedstock and Pyrolysis conditions. In general, Biochar produced from woody plants had higher Carbon content, low Nitrogen content and low Cation Exchange Capacity. Biochar produced from manure has low Carbon content, high Nitrogen content and Cation Exchange Capacity. The pH of these Biochars ranged from neutral to alkaline.

To examine the effects of biochar on soil Greenhouse Gases production, an incubation experiment was performed. The emissions of carbon dioxide in soils with biochar were evaluated through carbon mineralization.

The carbon mineralization was strongly controlled by the Pyrolysis temperature than by the feedstock type.

Keywords: Biochar; Pyrolysis; Incubation; clean pine chips; peanut hull; poultry manure

Agradecimentos

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

À Professora Cláudia Cordovil, pela orientação deste trabalho, pela disponibilidade e incentivo.

Ao Professor Dr. Stefaan De Neve, pela incansável ajuda e pelo fornecimento de informação importante para este trabalho.

Aos amigos, em especial ao José e à Yvonne pela disponibilidade, apoio, ajuda e companheirismo no decorrer do estudo.

Aos meus Tios e Pais, pelo apoio, compreensão e confiança sempre presentes ao longo da minha vida.

Ao João, por tudo.

Índice de conteúdos

Resumo	i
Abstrat	ii
Agradecimentos	iii
1- Introdução	1
1.1- Utilização da biomassa como energia alternativa	2
1.1.1- Caracterização da biomassa	4
1.2- Processo Termoquímico: Pirólise	6
1.2.1- Comparação entre a pirólise lenta e a pirólise “flash”	7
1.2.2- Parâmetros a considerar na pirólise e pré-tratamento do material	8
1.3- Biochar, a opção de gestão ambiental	10
1.3.1- A origem do biochar	11
1.3.2- Propriedades do biochar	12
1.3.2.1- Composição química	13
1.3.2.2- Distribuição das partículas por tamanho	15
1.3.2.3- Poeira do biochar	17
1.3.2.4- Capacidade de troca catiónica e pH.....	17
1.3.3- Estabilidade e decomposição do biochar depois de incorporado	17
1.4- Efeitos do biochar nas propriedades do solo	18
1.4.1- Retenção de água e nutrientes	20
1.4.2- CTC e pH.....	21
1.4.3- Influência do biochar nas emissões de GEE no solo	21
2- Parte Experimental.....	23
2.1- Produção de diferentes tipos de biochar	24
2.2- Características do solo	25
2.3- Incubação do biochar com o solo.....	25
2.4- Resultados e sua Discussão	28
3- Conclusões Gerais.....	33
4- Trabalhos Futuros	34
5- Bibliografia	35

Índice de Figuras

	Página
Figura 1: Estrutura química da celulose.....	4
Figura 2: Forma estrutural de uma hemicelulose comum.....	5
Figura 3: Monómeros a partir dos quais a lenhina é agregada.....	5
Figura 4: Produtos obtidos com a pirólise. Do lado esquerdo a entrada de matéria-prima e do lado esquerdo a obtenção de sólido, líquido e gases.	6
Figura 5: Diferenças estruturais entre biochar produzido da mesma biomassa em diferentes condições. À esquerda a estrutura de uma gramínea como matéria-prima, à direita a estrutura do biochar obtido da mesma pela pirolise lenta e ao centro a estrutura do biochar obtido pela pirólise rápida.	8
Figura 6: Estrutura dos constituintes estruturais do biochar. O modelo de uma estrutura microcristalina de grafite do lado esquerdo e uma estrutura aromática contendo O e radicais de carbono livre do lado direito.....	13
Figura 7: Influência do pré-tratamento da biomassa e da temperatura máxima da pirólise na distribuição dos tamanhos das partículas de diferentes tipos de biochar.....	16
Figura 8: Esquema da instalação do processo.....	25
Figura 9: Jarro com os frascos para posterior incubação.....	26
Figura 10: Jarros colocados na incubadora.....	27
Figura 11: Jarros abertos durante 2h.....	27
Figura 12: Titulação do NaOH do lado esquerdo e frascos sem e com BaCl ₂ , respectivamente.....	28

Índice de Gráficos

Gráfico 1: COT acumulado durante o tempo de incubação.....	29
Gráfico 2: Carbono acumulado nos diferentes tratamentos no decorrer de 3,5 semanas.....	32

Índice de Tabelas

Tabela 1: Rendimentos dos produtos segundo diferentes condições de pirólise.....	7
Tabela 2: Proporção relativa dos principais constituintes do biochar.....	14
Tabela 3: Algumas características em percentagem dos três tipos de biomassa.....	24
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do solo usado no estudo.....	25
Tabela 5: Parâmetros de estimativa da mineralização de C de acordo com o modelo de cinética de paralelo de primeira e ordem zero.....	30

Nomenclatura

Al	Alumínio
BaCl ₂	Cloreto de bário
C	Carbono
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
CTA	Capacidade de Troca Aniónica
CEC	Cation Exchange Capacity
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
COT	Carbono Orgânico Total
CH ₄	Metano
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
O	Oxigénio
H	Hidrogénio
K	Potássio
N	Azoto
P	Fósforo
S	Enxofre
Si	Silício
Fe	Ferro
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
N ₂ O	Óxido de azoto
OH ⁻	Ião hidroxilo
HCl	Ácido Clorídrico
Zn	Zinco
H ₂ O	Água
NaOH	Hidróxido de sódio
I/D	Investigação e Desenvolvimento
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GHG	Greenhouse Gases
ha	Hectare
nm	Nanómetros
µm	Micrómetros
ton	Toneladas
Mt	Megatoneladas
M	Molar
KPa	KiloPascal
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Ex:	Exemplo
B	Branco
CTC400	Clear Pine Chips a 400°C
CTC500	Clear Pine Chips a 500°C
PH400	Peanut Hull a 400°C
PH500	Peanut Hull a 500°C
PL400	Poultry Manure a 400°C
PL500	Poultry Manure a 500°C

1. Introdução

Face às questões ambientais que actualmente a sociedade enfrenta e à urgente necessidade de sensibilização para um desenvolvimento sustentável, é necessário desenvolver novas tecnologias que possam actuar sozinhas ou em conjugação com outras alternativas amigas do ambiente, destacando-se a biomassa, uma vez que esta existe em grandes quantidades, não só em Portugal como no resto do mundo. Segundo a Directiva 2001/77/EC de 27 de Setembro de 2001, a definição de *Biomassa*, é “a fracção biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos” (ADENE/INETI, 2001). Devido à sua extensa gama de material é sem dúvida uma opção viável e importante na protecção do ambiente. Com o presente trabalho pretendeu-se aprofundar os conhecimentos acerca da conversão de biomassa usando como processo termoquímico a pirólise, obtendo-se vários produtos dos quais o biochar. É neste contexto que a realização desta tese se foca, sendo importante a gestão do biochar no solo a fim de melhorar as suas características físico-químicas depois do biochar estar incorporado. Os impactos ambientais do uso de biochar na agricultura, incluindo os seus benefícios nas mudanças climáticas e no solo, têm resultado num grande interesse do seu estudo em vários campos científicos.

A evidência científica sobre a interferência humana no clima, através das emissões de gases com efeito de estufa, conduziu à pesquisa mundial sobre a avaliação de impactes nas alterações climáticas resultantes destas emissões. Devido à vulnerabilidade dos ecossistemas é imprescindível o estudo, não só dos impactes, como também de novas tecnologias de mitigação, como é o caso do uso do biochar na mistura do solo.

Uma vez que a investigação no âmbito deste tema é muito recente e por essa razão o seu conhecimento muito limitado, torna-se importante o seu aprofundamento para uma melhor compreensão do seu modo de interacção com o solo a fim de participar como um sumidouro de carbono e/ou de outros gases com efeito de estufa.

Dado que este trabalho se insere no mestrado de Engenharia do Ambiente em Tecnologias Ambientais, procurou-se focar o efeito do biochar nas emissões de carbono para a atmosfera num curto prazo. Deste modo, pretendeu-se realizar um trabalho na área das emissões de gases com efeito de estufa, de forma a aprofundar o conhecimento e fazendo pesquisa científica, usando os dados adquiridos como base de prova dos estudos e conclusões já existentes.

1.1 Utilização da Biomassa como fonte de energia alternativa

Os combustíveis fósseis são uma fonte de grande energia em todo o mundo, cerca de 76% (Pütün et al., 2007). Mas, o seu consumo causa ameaças ambientais preocupantes, tais como o aquecimento global, acidificação e dispersão de metais originários destes. Para que a sociedade se torne sustentável é necessário que se recorra a energias renováveis, como a biomassa. A biomassa é já uma fonte renovável de energia bem conhecida e muito utilizada.

Por outro lado, toda a evolução tecnológica e desenvolvimento acarretam directa ou directamente problemas que prejudicam toda a vida no planeta Terra. Actualmente, os principais problemas são:

- Aumento da população mundial, essencialmente nos países em desenvolvimento;
- Declínio na disponibilidade de terras cultiváveis e fontes de água doce *per capita*;
- Aumento da abundância de CO₂ atmosférico e de outros GEE com elevado risco para o aquecimento global;
- Aumento das necessidades energéticas;
- Aumento da procura de comida, especialmente nos países em desenvolvimento onde existe muita fome e fraca qualidade da água. E também onde as terras cultiváveis apresentam carência em nutrientes, quando estas existem;
- Aumento em extensão e severidade da degradação do solo provocada pelo Homem, com impactes negativos nas várias funções do ecossistema e no ambiente.

Embora todos estes problemas sejam sérios e diversificados, existe um ponto em comum entre eles que é o ciclo do carbono, influenciado pela reserva terrestre de carbono e a sua dinâmica através de perturbações humanas e naturais.

As estratégias para abordar estas questões envolvem o melhoramento da reserva de carbono de modo a reverter o processo de degradação e a promover as funções do ecossistema.

A corrente tendência de aumento da concentração de gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera torna urgente a redução das emissões antropogénicas para evitar um cenário catastrófico de aumento da temperatura média ambiente e do nível médio da água do mar. A mitigação efectiva das emissões de GEE requer a exploração de uma gama de alternativas nos sectores da energia, transporte, manufactura, construção e agricultura.

Estão previstas medidas de mitigação das alterações climáticas, tais como: captura e armazenamento de carbono; melhoria da eficiência energética; mudança para combustíveis

de baixa emissão de carbono; uso de energias renováveis e aumento de sumidouros biológicos. De todas as opções, apenas os sumidouros biológicos e a captura e armazenamento de carbono a partir da conversão de biomassa é que conseguem remover CO₂ já presente na atmosfera, as restantes opções apenas reduzem ou previnem futuras emissões (Matovic, 2011). Estas medidas inserem-se na decisão política para redução de 8% das emissões de GEE no período de 2008 a 2012.

O sequestro de carbono nos solos agrícolas tem sido repetidamente considerado como uma opção interessante, graças à vasta quantidade de carbono que pode potencialmente ser armazenada nos solos. Mudanças nas práticas de lavoura, melhoria nas rotações de culturas, a aplicação de resíduos orgânicos (composto, resíduos agrícolas, estrumes) e outras oferecem a possibilidade de aumentar o conteúdo de carbono orgânico no solo devido ao aumento dos inputs de carbono e da redução das taxas de decomposição (Mesa et al., 2009).

Estimativas recentes indicam que as opções técnicas de mitigação na agricultura por volta do ano 2030 será de 4500 a 6000 Mt CO₂ eq/ano, se forem usadas as estratégias apropriadas. No entanto, a adopção destas está limitada pelas incertezas das taxas de sequestro de carbono nas diferentes condições pedo-climáticas, tornando difícil a medição das mudanças no conteúdo de carbono orgânico. Além do que, para se manter a capacidade de sumidouro do solo, é obrigatório que se mantenha a prática adaptada por um longo período de tempo.

Todos os dias gera-se uma grande quantidade de resíduos de biomassa que, se não forem convenientemente tratados ou tiverem um fim adequado, podem provocar graves problemas ambientais como a poluição de águas superficiais e conseqüentemente subterrâneas. Ao convertermos a matéria orgânica destes resíduos em formas de energia concentrada, será benéfico para todos. Deve-se então, usar a biomassa para produção de calor e/ou energia, de produtos com potencial agrícola ou outros, de biocombustíveis ou mesmo para se utilizar na alimentação animal. A sua destruição por queima ou selagem e aterros não deve ser posta em prática, pois causa poluição a vários níveis (Hossain et al., 2011).

A utilização da biomassa como fonte de energia renovável é uma forma importante de resposta ao problema global assente na protecção ambiental e na segurança de fornecimento energético. O grande inconveniente de qualquer biomassa é o custo do seu transporte do local de recolha até à unidade de processamento central. O fornecimento futuro de energia através desta fonte dependerá dos preços de energia e do progresso técnico. Especialmente, porque o processo tecnológico irá diminuir os custos da energia proveniente da biomassa, o que se vem verificando pois esta já é uma fonte bem conhecida em todo o mundo.

Dentro das opções de conversão de biomassa apresenta-se a produção de biochar (produto muito recente) ou, como é por vezes chamado, “black carbon”. A produção e deposição de biochar no solo tem ganho rapidamente o reconhecimento como uma opção viável no armazenamento permanente de carbono, não esquecendo que os seus benefícios para a fertilidade do solo continuam a surgir.

Actualmente, o biochar pode ser produzido usando toda a matéria orgânica não contaminada, tal como resíduos de culturas, cascas, restos de madeira (troncos, casca, ramos), várias gramíneas e outros resíduos da agricultura e pecuária (depois de um pré-tratamento).

Os principais processos de produção são a pirólise (lenta e rápida) e a gaseificação em regimes que deixam resíduos de carvão vegetal. A produção de biochar é tipicamente auto-suficiente a nível de requisitos energéticos e produz excedentes de energia como calor e/ou biocombustível que podem ser usados em outros processos de conversão de energia, incluindo nos transportes e na produção de electricidade e calor.

1.1.1 Caracterização da biomassa

No geral, os constituintes da biomassa são a celulose, hemiceluloses e lenhina com pequenas quantidades de minerais. Estes constituintes variam consideravelmente consoante os diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro do mesmo tipo dependendo do solo, das condições climáticas e do tempo de colheita.

A celulose é um hidrato de carbono de cadeia longa não ramificada que forma uma estrutura cristalina de microfibras com composição elemental $C_6H_{10}O_5$ (figura 1), sendo por isso a fracção mais resistente à decomposição termal. Dando o tempo suficiente à decomposição térmica de forma a obter-se um equilíbrio químico, os produtos obtidos da celulose são biochar, CO_2 , H_2O e pequenas quantidades de CO e CH_4 .

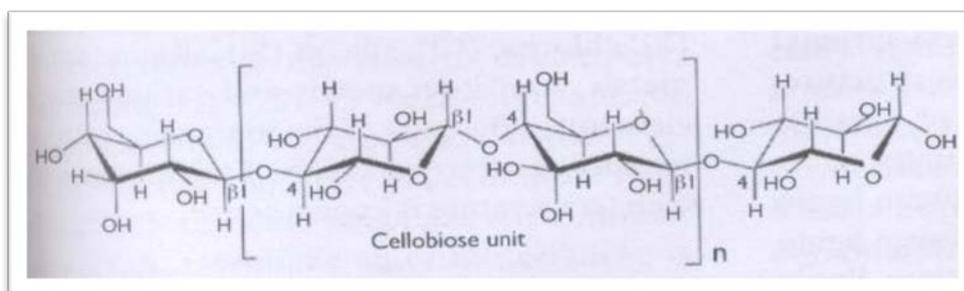


Figura 1- Estrutura química da celulose (Lehmann, 2009).

As hemiceluloses (figura 2) são polissacáridos de composição variável, apresentam uma estrutura semelhante à da celulose, mas mais curta e com ramificações. Devido às aberturas na estrutura e ao baixo grau de polimerização a sua estabilidade química e térmica é muito mais baixa que a da celulose. Obtendo-se na pirólise CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular (aldeídos, alcanos, ácidos carboxílicos) e alguma água.

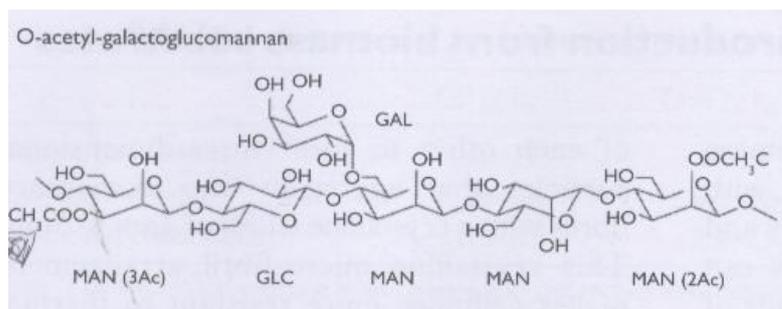


Figura 2- Forma estrutural de uma hemicelulose comum (Lehmann, 2009).

A lenhina é um polímero irregular, formado por diferentes monómeros, ramificado de unidades de fenilpropano unidas por ligações carbono-carbono e éter (figura 3). Os compostos orgânicos incluem as resinas, ácidos gordos, gorduras, fenóis, entre outros, podendo ser hidrófilos ou lipofílicos, dependendo se estão dissolvidos em água ou solutos orgânicos respectivamente. Estes influenciam as emissões gasosas durante a pirólise, mas não no biochar, pois aparecem em baixas concentrações. Por fim, os compostos inorgânicos incluem os macronutrientes (N, P, K) e algum S, Cl, Si, metais alcalinos, de transição e elementos traço. Estes aparecem depois da oxidação sob a forma de cinzas.

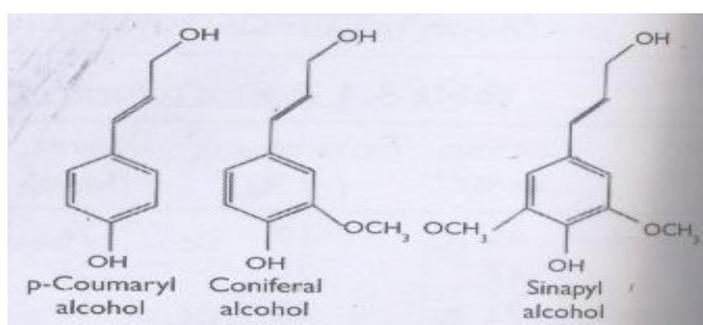


Figura 3- Monómeros a partir dos quais a lenhina é agregada (Lehmann, 2009).

Estes componentes têm comportamentos de decomposição térmica distintos que dependem da taxa de aquecimento. Segundo Yang et al (2007), a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e com entrada de N a 120 mL por minuto a hemicelulose é a 1ª a decompor-se, seguindo-se a lenhina que se decompõe de forma lenta e constante,

proporcionando grande rendimento do sólido (até 40 % do peso do material original). Apenas a uma temperatura superior a aproximadamente 315 °C é que a celulose começa a decompor-se, variando os seus componentes consoante as condições da reacção.

No geral a biomassa é constituída por carbono, cerca de 30 a 60 % da matéria seca, seguido do oxigénio, sendo o hidrogénio o 3º maior componente com cerca de 5 a 6 % da matéria seca. Seguindo-se depois os outros componentes (Lehmann, 2009).

1.2 Processo termoquímico: Pirólise

A elevada produção de resíduos (plásticos, pneus, florestais) e a dificuldade em lhes dar um destino final, são uma questão importante. As alternativas mais usadas, actualmente, são a incineração, combustão e deposição em aterros (Paradela et al., 2009). Mas, estes métodos são de longe as melhores opções, porque podem provocar problemas ambientais como as emissões tóxicas ou de GEE, lixiviações de poluentes (metais pesados e outros nutrientes). Além disso, é desperdiçado conteúdo orgânico destes resíduos que poderiam ter várias aplicações viáveis. Uma das formas de tirar benefício energético e orgânico destes é através da pirólise.

Ao aliar-se a biomassa com a pirólise encontramos uma das promissoras tecnologias termoquímicas para conversão de biomassa em energia.

A pirólise é um processo de decomposição térmica, entre os 400 °C e os 800 °C, na ausência total ou parcial de oxigénio, convertendo a matéria-prima da biomassa em três produtos, obtendo carvão vegetal (sólido), bio-óleo (combustível líquido) e gás combustível contendo CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos (figura 4). As proporções relativas de cada produto obtido dependem do tipo de pirólise usada, dos seus parâmetros e das características da biomassa usada (tabela 1).



Figura 4- Produtos obtidos na pirólise. Do lado esquerdo a entrada de matéria-prima e do lado esquerdo a obtenção de sólido, líquido e gases. (Bridgwater, 2011).

O produto sólido, composto por carbono e cinzas, pode ser usado numa gama de aplicações, incluindo na adição ao solo (onde ganha o nome de biochar) ou como fonte de energia em processos de conversão. Além disso, o biochar pode ser usado como fertilizante para melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, e devido à sua elevada estabilidade pode ser considerado como sequestrador de carbono com a consequência de impedir as emissões de carbono para a atmosfera. Adicionalmente, devido ao seu baixo teor de enxofre (S) e fósforo (P) e às suas propriedades estruturais e reactivas, o biochar pode ser usado nas indústrias químicas, farmacêuticas e de comida. Os outros produtos da pirólise têm um elevado conteúdo energético, podendo ser queimados para ajudar termicamente o processo endotérmico da pirólise, e o excesso do bio-óleo poderá ser usado como combustível para outras aplicações, depois de convenientemente tratado.

Até ao momento existem vários tipos de processos de pirólise, tais como a lenta e a “flash” (rápida), dependendo das suas características.

É importante que o processo da pirólise seja auto-suficiente, de um ponto de vista energético, para se evitar o uso adicional de combustíveis fósseis (Xu et al., 2011).

Tabela 1- Rendimentos dos produtos segundo diferentes condições de pirólise (adaptado de Lehmann, 2009).

Tipo	Condições	Líquido	Biochar	Gases
Pirólise “Flash”	Temperatura moderada ~ 500 °C, curto tempo de residência do vapor de ~ 1 s.	75%	12%	13%
Pirólise Intermediária	Temperatura moderada ~ 500 °C, tempo de residência do vapor de 10 – 20 s.	50%	20%	30%
Pirólise Lenta (carbonização)	Baixa temperatura ~400 °C, muito longo tempo de residência do sólido.	30%	35%	35%

1.2.1 Comparação entre a pirólise lenta e a pirólise “flash”

O grande interesse actual é o de obter rendimentos máximos da fracção líquida resultante da pirólise, sendo estes produtos designados por bio-óleo, biocombustível ou bio-crude. As vantagens centram-se no facto destes apresentarem baixo teor em azoto e enxofre, alta densidade de energia e maior facilidade de utilização em comparação com as matérias-primas. Nos últimos anos, o produto sólido da pirólise tem ganho destaque graças às vantagens por ele proporcionadas. A escolha do tipo de pirólise para maximizar o biochar dependerá das condições óptimas e das propriedades da biomassa usada no processo, no que resultará em diferentes tipos de biochar. Para tal é necessário mais investigação e monitorização de projectos.

A pirólise lenta ocorre durante um longo período de reacção (estando a biomassa no reactor no mínimo 30 minutos), a temperaturas baixas (inferiores a 400°C) e favorece o rendimento do biochar e a pirólise “flash” ocorre num curto período de tempo (entre 5 a 10 segundos), a temperaturas entre os 400 °C e 600 °C. Ringer et al (2006) indica que sobre condições de pirólise lenta, cerca de 35% do C da biomassa origina biochar, 30% bio-óleo e 35% gás, e Wright et al (2008) indicam que na pirólise rápida ocorrem rendimentos de cerca de 15% de biochar, 70% de bio-óleo e 13% de gás.

A figura seguinte (figura 5) é o exemplo de diferenças estruturais do biochar obtido da mesma matéria-prima mas em condições de pirólise diferentes.

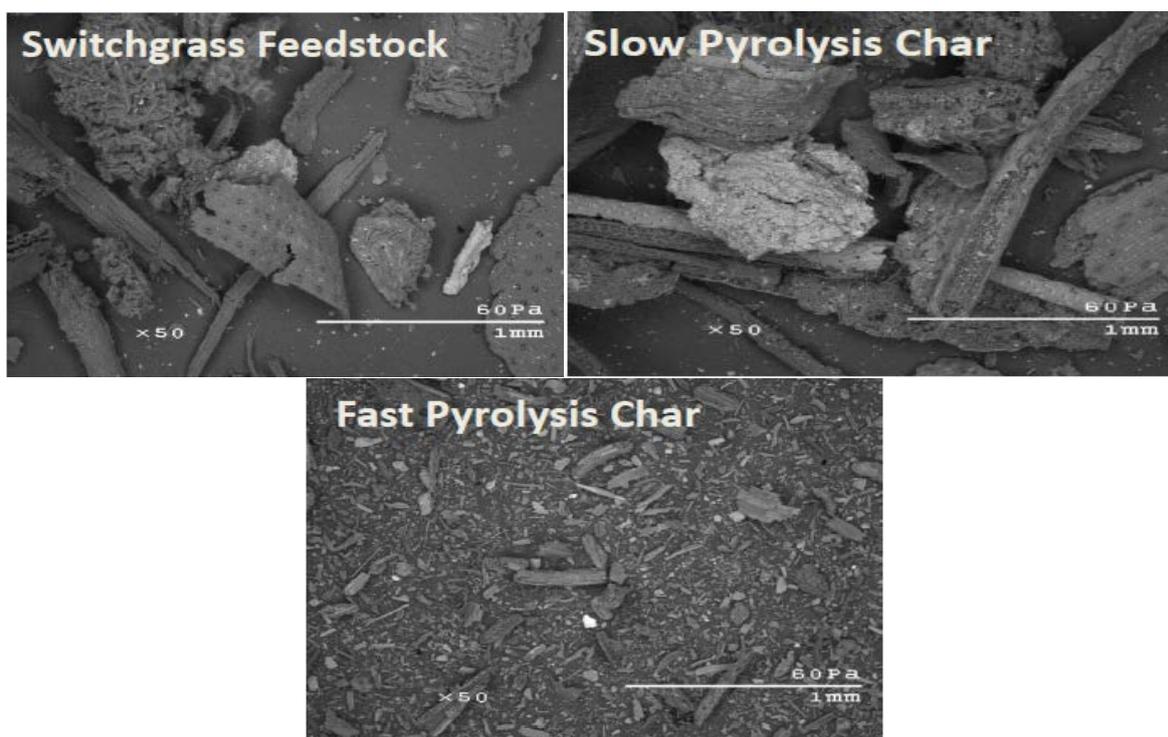


Figura 5- Diferenças estruturais entre biochar produzido da mesma biomassa em diferentes condições. À esquerda a estrutura de uma gramínea como matéria-prima, à direita a estrutura do biochar obtido da mesma pela pirólise lenta e ao centro a estrutura do biochar obtido pela pirólise rápida. (Brown,2009).

1.2.2- Parâmetros a considerar na pirólise e pré-tratamento do material

A pirólise tornou-se uma promissora medida de gestão de resíduos, usada principalmente para a conversão em bio-óleo que apresenta mais vantagens no transporte, armazenamento, utilização, reequipamento, combustão e flexibilidade na produção e no marketing. Mas nos últimos anos a importância do sólido tem vindo a aumentar.

Qualquer que seja a finalidade, é necessário a optimização dos parâmetros da pirólise e não esquecendo que é necessário conhecer as características da biomassa a ser usada e que pré-tratamento (caso seja necessário) se deve utilizar.

No geral, na pirólise é necessário que a biomassa contenha no máximo 50 a 60% da sua humidade, para tal é necessário que se proceda a uma secagem em meio ambiente (no caso de se estar no verão) ou em estufa, sendo que na pirólise rápida a biomassa deve ter menos de 10% de água (em peso) para que o bio-óleo não fique contaminado com água. As propriedades da biomassa com relevância assentam não só nos seus constituintes e suas percentagens, mas também na percentagem de outros materiais presentes que sejam indesejáveis, da densidade do material usado (influenciada pela porosidade e tamanho dos poros) e do tamanho das partículas.

Os parâmetros importantes a ter em conta durante a pirólise são a taxa de aquecimento, temperatura final e o tempo de residência, a atmosfera da pirólise (gás de varrimento usado), pressão utilizada e o tipo de reactor (Lei et al., 2009).

A temperatura da pirólise afecta as propriedades agronómicas do biochar, a quantidade de matéria volátil do resíduo para o biochar diminui com o aumento de temperatura. Em contraste, o teor em cinzas aumenta, sendo que o carbono fixo mantém-se similar. A baixas temperaturas origina-se biochar mais ácido, aumentando o pH deste com o aumento da temperatura. Outro factor que aumenta ligeiramente com a temperatura até um certo patamar (~500 °C), onde começa a diminuir consideravelmente é a condutividade eléctrica (Hossain et al., 2011). A quantidade de azoto total e de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ é maior para temperaturas baixas e diminui com o aumento desta. No entanto, tem um efeito insignificante no $\text{NO}_3^-\text{-N}$ até certo valor (~500 °C), onde a partir do qual aumenta ligeiramente o teor deste. Os micronutrientes (Ca, Fe, Mg, S, Cu, Zn) também variam com a temperatura devido à sua volatilidade. O aumento da temperatura também proporciona o aumento de elementos-traço que estejam presentes (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn), mas a sua biodisponibilidade para a planta é muito baixa, diminuindo com o aumento da temperatura. Isto deve-se à mudança das suas formas químicas durante o processo.

O gás de varrimento remove os produtos gasosos da zona quente para minimizar reacções secundárias (craqueamento térmico, re-polimerização e re-condensação) de forma a maximizar a fracção líquida. Taxas altas de fluxo de varrimento causam baixos períodos de residência dos vapores da pirólise no reactor o que ajuda na maximização da fracção óleo (Putun et al., 2007). Requerendo um arrefecimento ideal pra a quebra térmica dos vapores, porque um arrefecimento rápido inibe as reacções químicas antes que os produtos da reacção inicial sejam degradados.

Em tempos de residência longos (como no caso da pirólise lenta) ocorrem reacções secundárias (desidratação, descarboxilação e condensação), logo o conteúdo em água do

bio-óleo diminui. A pirólise rápida promove mais teor em água, o que faz com que a fracção líquida apresente uma viscosidade mais baixa que a da obtida na pirólise lenta. A baixas temperaturas maximiza-se a produção de líquido, mas este terá de ser extraído do sólido, tornando-se inconveniente a nível de custos e operação. Para tal, deve-se aumentar a temperatura, diminuindo o conteúdo sólido, sendo que o gás obtido terá maior teor em hidrocarbonetos.

Portanto, diferentes técnicas de pirólise causam diferenças na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. Dependendo do tipo de produto que se quer rentabilizar é possível ajustar as condições do processo consoante o produto desejado (Nguyen et al., 2009).

No caso do biochar (parte sólida) é então mais vantajoso a escolha da pirólise lenta. Quanto à temperatura máxima e taxa de aquecimento escolhidas como ideais, dependerá não só do tipo de biomassa usada, mas também do tipo de biochar pretendido.

1.3 Biochar, a opção de gestão ambiental

Antes de mais é importante esclarecer o que é o biochar, segundo Lehmann (2009) é “um material carbonáceo de granulosidade fina com elevado teor de carbono orgânico e largamente resistente à decomposição (mineralização). É produzido pela pirólise de resíduos de biomassa e recebe esta designação quando é produzido especificamente para a aplicação ao solo com a função de gestão ambiental ou agronómica”. Como correctivo do solo, o biochar cria uma reserva de carbono recalcitrante com carga negativa, servindo como uma rede que retira CO₂ da atmosfera e armazena no solo sob a forma de carbono recalcitrante. A capacidade de retenção de nutrientes não só reduz a necessidade total de fertilizante como também o impacto no clima e ambiente das terras cultiváveis.

Existem três grandes razões que colocam o biochar numa boa posição na opção de sequestro de carbono, por ser produzido por processos relativamente simples e pouco poluentes, o facto de existir biomassa em qualquer local e por fim ainda melhora a qualidade do solo (Vaccari et al., 2011).

O papel do biochar como veículo sequestrador viável foi recentemente reconhecido formalmente no projecto de texto de negociação na próxima reunião da ONU de Copenhaga (Dinamarca) sobre as alterações climáticas: “Devemos dar especial atenção ao papel dos solos no sequestro de carbono, incluindo o uso de biochar e de sumidouros de carbono em terras áridas” (www.unfccc.int).

Os objectivos importantes que motivam a gestão do biochar no solo resumem-se à melhoria da capacidade de retenção de água e de outras propriedades físicas do solo, aumento da estabilidade da piscina de carbono, na adsorção e/ou complexação de matéria

orgânica, componentes tóxicos e de gases dentro do solo, retenção e adição de nutrientes e no melhoramento do crescimento de microrganismos benéficos.

A escolha do biochar como estratégia para a produção de energia, gestão do solo e sequestro de carbono baseia-se inicialmente em companhias individuais, municípios ou agricultores (Lal, 2009), mas futuramente poderá ser uma escolha a nível de governo e de organizações internacionais, o que facilitará o desenvolvimento do processo a nível tecnológico e o seu estudo. A sua escolha pode ocorrer em vários sectores de forma a alargar as suas aplicações.

É necessário ter em atenção o uso de biomassa, uma vez que esta tem outras utilizações no ecossistema e conjugá-las com as necessidades humanas. Sendo importante a consideração dos possíveis conflitos entre a produção de energia e biochar versus a produção de comida. Não esquecendo o uso de resíduos como cobertura do solo, para protecção da sua superfície, em equilíbrio com a utilização de biochar. Enquanto o biochar vai melhorar a qualidade e produtividade do solo, a cobertura de resíduos será útil para controlar a erosão hídrica e eólica. Em consequência, nem toda a biomassa deve ser utilizada para produção de biochar.

Todas estas questões e outras merecem uma atenção especial e mais estudos e investigação devem ser realizados.

1.3.1 A origem do biochar

A utilização de resíduos de biomassa queimados nas terras como substrato para retenção de água, gases e nutrientes com benefícios para as culturas não é uma técnica recente, existindo registos da sua recomendação (Lehmann, 2009). Mas o uso do termo biochar é recente e tem como objectivos diferenciar do carvão activado.

Este ganhou importância com a identificação da designada “Terra Preta” na Amazónia. Esta terra foi utilizada por algumas tribos, sendo caracterizada por grandes manchas de terras enriquecidas com biomassa carbonizada pelos agricultores. Alguma destas manchas negras e férteis presume-se que tenham 7000 anos, contendo três vezes mais N e P que os solos circundantes e 18 vezes mais matéria orgânica (Lal, 2009). Desde a sua descoberta, tem-se feito muita pesquisa com o uso do biochar, argumentando-se que este é uma opção viável de sequestro de carbono no solo e que melhora a qualidade do solo e o rendimento das culturas.

Estudos feitos nos últimos cinco anos sugerem que a sua estabilidade dure até 1000 anos em ambiente natural (Beesley et al., 2010), mostrando também que é muito mais eficiente no reforço da qualidade do solo que outro tipo de correctivo orgânico de solo (Lehmann, 2009). Esta característica assenta nas suas propriedades químicas e físicas,

como a alta densidade de carga que resulta numa retenção de nutrientes muito maior, a sua combinação natural de partículas com estrutura química específica que o torna muito mais resistente à degradação microbiana que outras matérias orgânicas do solo.

A motivação para o seu uso advém da sua diversidade de aplicação em campos como a gestão de resíduos, produção de energia, mitigação das mudanças climáticas e do melhoramento do solo, que individualmente ou em combinado podem ter efeitos positivos a nível social e/ou financeiro. Como tal, têm emergido diferentes tipos de biochar a diferentes escalas, necessitando de diferentes sistemas de produção.

1.3.2 Propriedades do biochar

O biochar é um produto obtido com a decomposição térmica da biomassa entre os 300 °C a 600 °C em condições de ausência total ou parcial de oxigénio (processo de pirólise). O biochar é altamente poroso, usualmente alcalino e apresenta grande área de superfície específica. Na pirólise cerca de 50% do carbono contido na biomassa original pode ser retido dentro do biochar. Possui uma forte estrutura aromática e é por isso bioquimicamente mais recalcitrante (difícil degradação) que muitas outras formas de matéria orgânica no solo. A sua oxidação no solo ocorre de forma lenta, o que leva à produção de grupos funcionais negativos na sua superfície, como o grupo carboxílico e fenólico. No entanto, a sua natureza recalcitrante não implica que este permaneça igual, sem mudanças, depois de aplicado ao solo. Sendo que o tempo em que o biochar se mantém estável é muito importante, estando ainda pouco claro, principalmente para diferentes factores climáticos.

Graças a estas propriedades físicas e químicas, o biochar pode potencialmente influenciar um elevado número de propriedades do solo incluindo o pH, porosidade, capacidade de retenção de água e a densidade. Além disso, este retém iões da solução do solo através de uma combinação de fenómenos de electrostática, complexação e pelas forças capilares na sua superfície e nos seus poros. São também a chave para se compreender a forma como o biochar funciona nos solos e o seu potencial para agir como fonte de sequestro de CO₂ atmosférico.

Estas características promovem uma diminuição da lixiviação de nutrientes do solo e da acessibilidade dos iões aos microrganismos do solo. No entanto, a influência do biochar nos solos pode variar significativamente visto que as suas propriedades variam muito, dependendo da qualidade e quantidade de biomassa e das condições da pirólise, não esquecendo que existe uma heterogeneidade a nível de solos.

O biochar é um material carbonoso que contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com matriz de outros grupos funcionais. A sua estrutura altamente porosa

consegue, em alguns tipos de biochar, conter significantes quantidades de ácido húmico e fúlvico extraíveis, com estrutura molecular de grau elevado de estabilidade química e microbiológica. Durante a pirólise ocorre uma perda de massa, principalmente sob a forma de voláteis, deixando para trás uma matriz de carbonos amorfos e rígidos. Com o aumento da temperatura da pirólise, também a proporção de carbonos aromáticos no biochar aumenta, devido ao aumento relativo da perda de matéria volátil (inicialmente água, seguido de hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, H₂, CO e CO₂) e da conversão de alquilo a arilo (anel aromático). Por volta dos 330 °C, começam a crescer folhas de grafeno poliaromático à custa da fase amorfa de C, e eventualmente a unirem-se. Acima dos 600 °C predomina a remoção de todos os átomos que não sejam de carbono e conseqüentemente o aumento relativo do teor de carbono que pode ser até 90% (em peso), dependendo do tipo de biomassa usado.

Devido a estas reacções é aceite que cada partícula de biochar é composta por duas fracções estruturais principais, folhas cristalinas de grafeno empilhadas e aleatoriamente ordenadas por estruturas aromáticas amorfas (figura 6). São encontrados predominantemente O, N, P e S como heteroátomos incorporados dentro dos anéis aromáticos (Bourke et al., 2007), devido principalmente à diferença de electronegatividade destes em relação aos átomos de carbono. A presença destes dá uma grande contribuição para a elevada heterogeneidade da superfície química e para a reactividade do biochar.

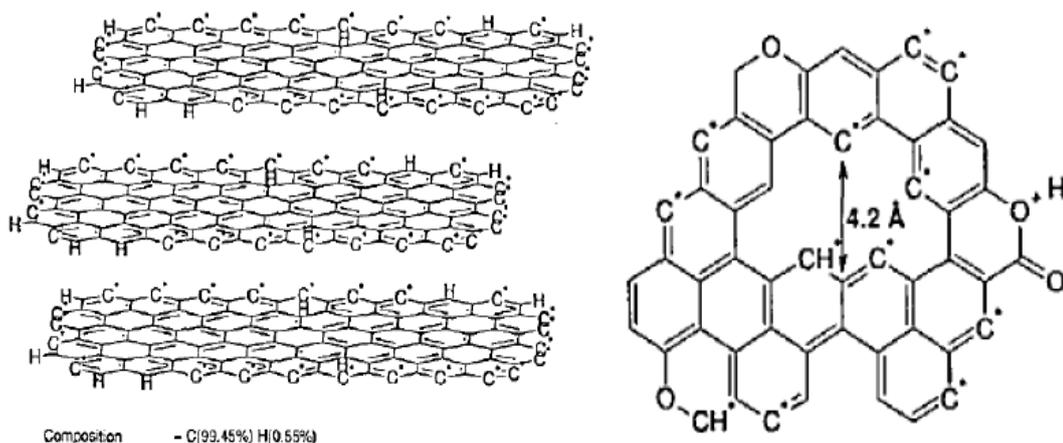


Figura 6- Estrutura dos constituintes estruturais do biochar. O modelo de uma estrutura microcristalina de grafite do lado esquerdo e uma estrutura aromática contendo O e radicais de carbono livre do lado direito (Bourke et al., 2007).

1.3.2.1 Composição química

A composição química do biochar é altamente heterogénea, contendo componentes estáveis e lábeis. Geralmente, os principais constituintes são o carbono, matéria volátil,

matéria mineral (cinzas) e humidade. A tabela (tabela 2) resume as suas proporções relativas normalmente encontradas em biochar obtidos de várias gamas de material e de diferentes condições de pirólise.

Tabela 2- Proporção relativa dos principais constituintes do biochar. (adaptado de Brown, 2009)

Constituinte	Proporção (peso/peso)
Carbono fixo	50-90
Matéria volátil	0-40
Humidade	1-15
Matéria mineral (cinza)	0,5-5

Estas proporções determinam o comportamento e funcionamento físico e químico de todo o biochar (Brown, 2009), o que por sua vez determina a sua aptidão para um local específico, bem como o seu transporte e destino no ambiente. O conteúdo em cinza do biochar depende do conteúdo de cinza da matéria-prima usada. Gramíneas, cascas de grãos, resíduos de palhas e estrume geralmente dão origem a biochar com elevado conteúdo em cinza, em contraste com os obtidos de material lenhoso. A humidade é outro componente crítico do biochar, quanto mais elevado for maiores serão os custos de produção e transporte por unidade de biochar produzido. Mantendo o teor de humidade até 10% (em peso) parece desejável (Dias et al., 2010). Para tal é necessário uma pré-secagem da biomassa, como já anteriormente foi referido.

Apesar da vantagem do biochar ser produzido a partir de uma ampla gama de matérias-primas em diferentes condições de pirólise, o seu alto teor em carbono e a sua forte estrutura aromática são características constantes. Estas características são em grande parte as responsáveis pela sua estabilidade química. Da mesma forma o pH evidencia pouca variabilidade entre os diferentes tipos de biochar, sendo tipicamente superior a sete (Lehmann et al., 2009).

Para além destes constituintes o biochar contém uma gama de nutrientes (H, N, P, K, S, O) para as plantas, podendo ser valioso como correctivo do solo. Os níveis de nutrientes no biochar dependem dos que estavam presentes na biomassa e das condições da pirólise. Sendo que alguns apenas dependem do tipo de biomassa usada, não se modificando com

diferentes condições de pirólise. O biochar reage com o oxigénio atmosférico para fornecer grupos funcionais com O na superfície.

A complexa e heterogénea composição química do biochar estende-se à sua superfície química, o que por sua vez explica a forma como o biochar interage com uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente. A quebra e o rearranjo das ligações químicas na biomassa durante o processo resulta na formação de vários grupos funcionais (hidroxil-OH, amina-NH₂, cetona-OR, éster-(C=C)OR, nitro-NO₂, aldeído-(C=O)H, carboxil-(C=O)OH), ocorrendo predominantemente na superfície externa das folhas de grafeno e superfície dos poros (Bourke et al.,2007). Alguns destes grupos actuam como dadores de electrões, enquanto outros de aceitadores de electrões, resultando na coexistência de áreas em que as propriedades podem variar de ácido para básico e de hidrofílica para hidrofóbica. Alguns grupos podem também conter outros elementos, como o N e S, principalmente em biochar obtido de estrumes, lamas e resíduos de processamento. Áreas com elevado teor de N serão centros de alta basicidade.

A variabilidade destas características depende do material usado para produção de biochar e a metodologia usada na pirólise, onde altas temperaturas contribuem para o aumento da área superficial específica (Nguyen et al., 2010).

1.3.2.2 Distribuição das partículas por tamanhos

Inicialmente a distribuição das partículas do biochar é também influenciada pela natureza da biomassa e pelas condições da pirólise (Lei et al., 2009). Posteriormente esta distribuição afectará as propriedades do solo. A distribuição das partículas influencia a área de superfície específica do biochar que quanto maior for, maior capacidade terá o biochar de adsorção.

A temperatura da pirólise (figura 7) é responsável pelo nível de perda de carbono durante o processo e das mudanças aparentes a nível estrutural e físico do biochar. Contudo, diferenças de temperatura durante a pirólise provocam a criação de micro-poros devido à perda de moléculas de água na desidratação. Isto aumenta a porosidade, resultando num aumento de três vezes mais da área superficial. A oxidação natural pode também ocorrer nas superfícies das partículas, não só devido à exposição temporal, como também pelas temperaturas anuais. Esta oxidação pode favorecer mudanças na biogeoquímica do solo e na libertação e retenção de nutrientes. Outro factor que também afecta o tamanho das partículas é a pressão que quanto maior for, maior será a proporção de partículas menores, isto porque a partícula incha e parte-se, derretendo depois.

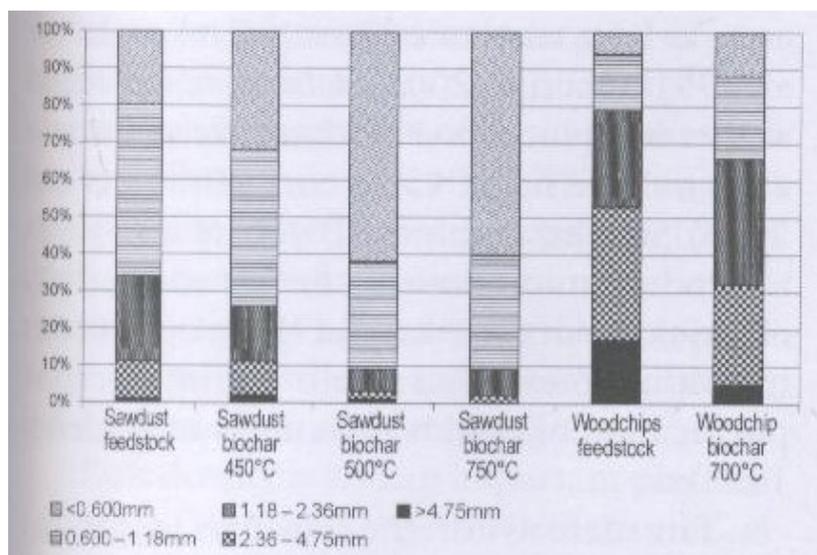


Figura 7- Influência do pré-tratamento da biomassa e da temperatura máxima da pirólise na distribuição dos tamanhos das partículas de diferentes tipos de biochar (Lehmann, 2009).

A porosidade do biochar, que determina a sua área superficial, mostra que a distribuição de poros é muito variável e engloba, de acordo com o seu diâmetro interno, nano- (<0.9 nm), micro- (<12 nm) a macroporos (>50 nm) (Lei et al., 2009). Os macroporos são importantes para o solo pois favorecem o arejamento e a hidrologia, promovendo também um habitat para os micróbios. Os poros pequenos estão envolvidos na adsorção e transporte de moléculas.

A natureza dos poros do biochar é também importante para proporcionar um refúgio para organismos benéficos como as micorrizas e bactérias. A porosidade e a área superficial têm efeitos importantes na capacidade de retenção de nutrientes através da ligação à superfície pelos catiões e aniões desta. No entanto, a temperaturas baixas é possível que a condensação de compostos orgânicos voláteis no biochar possa bloquear esses poros e o seu potencial de adsorção. A porosidade diminui com a presença de lípidos, ácido húmico e fúlvico.

O pré-tratamento que sofre a biomassa antes do processo também é crucial para a estrutura física do biochar, por exemplo, para a produção de um biochar de material fino é necessário usar biomassa de material fino, para tal esta deve sofrer uma secagem e durante a pirólise rápida a taxa de aquecimento deve ser elevada com tempos de residência curtos de forma a facilitar a transferência das reacções de calor e massa. No caso da pirólise lenta o biochar obtido será mais grosseiro.

No geral, a porosidade e o tamanho das partículas do biochar dependem principalmente do tipo de biomassa usado e só depois serão influenciados pelas características do processo, sendo a temperatura da pirólise a mais importante.

1.3.2.3 Poeira do biochar

O termo poeira refere-se à fracção fina e ultrafina do biochar, compreendendo vários compostos orgânicos e inorgânicos de partículas de tamanhos distintos dentro da faixa de micro- a nanoporos. Como qualquer outra característica do biochar, esta também está dependente do tipo de biomassa usada e das condições da pirólise, não sendo ainda um assunto muito bem compreendido.

Estudos realizados mostram que esta fracção do biochar pode apresentar textura de superfície que varia de suave a áspera com tamanhos inferiores a 2 µm, apenas visíveis através de microscopia electrónica de alta resolução (Lehmann 2009).

Esta fracção (incluindo o teor em cinza) tem relevância prática, bem como implicações a nível de segurança e saúde, uma vez que pode ser facilmente transportada e inalada por quem esteja a manusear o biochar.

1.3.2.4 Capacidade de troca catiónica e pH

A capacidade de troca catiónica (CTC) do biochar é afectada pelo tipo de matéria-prima usada e pela temperatura da pirólise. Altas temperaturas fazem com que a CTC seja baixa devido à perda de grupos funcionais. Com a maturação do biochar a sua CTC aumenta graças à formação na sua superfície de grupos funcionais como o carboxilo e outros oxigenados. Ao mesmo tempo, a idade causa uma redução substancial da capacidade de troca aniónica (CTA) derivada do desaparecimento da carga positiva da superfície.

Biochar mais antigo tem também pH mais baixo e o ponto de equilíbrio entre a CTC (afectada pelo pH) e CTA (não afectada pelo pH) é mais baixo (Silber et al., 2010).

Estas características afectam a biodisponibilidade dos nutrientes para a planta no solo com biochar incorporado.

1.3.3 Estabilidade e decomposição do biochar depois de incorporado

A capacidade de qualquer solo em estabilizar C nativo e adicionado varia grandemente devido às diferenças nas propriedades químicas e físicas da matriz mineral assim como da morfologia e estrutura química da matéria orgânica já existente no solo (Kuzyakov et al., 2009). As características físico-químicas do solo fazem com que exista um máximo de capacidade para a quantidade de matéria orgânica através dos agregados e dos minerais de argila que limitam o aumento de matéria orgânica, mesmo com a introdução de

material orgânico. Por tal motivo, solos com elevado teor em carbono orgânico têm uma eficiência na sua estabilização mais baixa que solos com baixo conteúdo.

Uma vez que o biochar apresenta as características citadas nos temas anteriores, a sua persistência no solo será diferente dependendo das condições ambientais e em adição a estas, a sua degradação será controlada pela sua qualidade, resultante das condições de temperatura e do tipo de biomassa usadas no processo de transformação (pirólise). A razão de O/C e dos grupos carboxílicos ocorrem em maior percentagem nas superfícies das partículas do que no interior do biochar (Kimetu et al, 210).

A estabilidade do biochar depende também da sua composição química, o que por sua vez depende das condições de pirólise. Assim, biochar com alto teor em minerais e em grupos alifáticos (CH_2+CH_3) e baixo teor em compostos aromáticos é menos estável que o com alto teor em compostos aromáticos (Lehmann et al. (2009).

Alguns microrganismos são capazes de usar o biochar como fonte de carbono, devendo-se esta conclusão à existência de uma enzima (manganês-peroxidase) libertada por alguns tipos de fungos (basidiomicetas) que decompõem lenhite.

A perda de carbono do biochar (decomposição) é mais significativa em regimes de alternância entre condições de insaturação e de saturação e apenas de condições de insaturação, do que em condições de saturação (Nguyen et al., 2009). Isto é explicado pela disponibilidade de oxigénio para a oxidação biótica e abiótica, promovendo a decomposição da matéria orgânica presente. No entanto, as condições alternadas de saturação e não saturação resultam numa óptima mineralização da matéria orgânica em comparação com condições de insaturação (apenas), isto porque destroem a estrutura do solo através da quebra de ligações entre os agregados, melhorando a disponibilidade dos nutrientes e a actividade microbiana (Lehmann et al., 2009).

No geral, a estabilidade do biochar dependerá não só das características da biomassa usada e das condições do processo, como também das condições ambientais (regime de água, temperatura) depois de estar incorporado no solo.

1.4 Efeitos do biochar nas propriedades do solo

A presença do biochar na mistura do solo terá um contributo significativo na natureza física do sistema, influenciando estrutura, textura, porosidade, profundidade e consistência porque muda a densidade da área superficial, distribuição, densidade e tamanho dos poros e das partículas. Estes efeitos físicos no solo têm um impacto directo no crescimento das plantas, pois a profundidade de penetração e a disponibilidade de ar e água na zona das raízes será muito maior comparado com os solos sem biochar (van Zwieten et al., 2010). Ao

afectarem as características físicas do solo, afectam directamente a resposta do solo à água, agregação, arejamento, o trabalho durante a preparação do solo para cultivo, a elasticidade e a permeabilidade, assim como a sua capacidade de retenção de cationes e a resposta a mudanças de temperaturas. Indirectamente, alguns aspectos químicos e biológicos da fertilidade do solo podem ser influenciados, como a presença física de locais para reacções e fornecimento de habitats protectores para a população microbiológica do solo (Steenwerth et al., 2005).

Inicialmente o biochar é considerado como biochar-novo, isto porque ao ser aplicado ao solo ele não é inerte mas apresenta quantidades de C lábil que está logo disponível para os microrganismos do solo usarem-no como fonte de energia num relativo espaço curto de tempo (Smith et al., 2010). Portanto, existe uma porção distinta de carbono lábil associado ao biochar-novo que é significativa a curto prazo. Este carbono não é originário dos compostos carbonizados estáveis do biochar, mas sim das fracções dos condensados do bio-óleo que são absorvidos pelo biochar durante o arrefecimento.

A superfície específica do solo é uma característica muito importante uma vez que influencia todas as funções essenciais para a fertilidade do mesmo, incluindo os ciclos de água, ar e dos nutrientes e a actividade microbiológica (Bailey et al., 2011). Os solos arenosos têm uma capacidade limitada em armazenar água e nutrientes para a planta, o que está parcialmente relacionada com a pequena área superficial das suas partículas. As argilas têm uma superfície específica maior em comparação com a areia. Os solos que contêm uma alta fracção de argila têm elevada capacidade de armazenamento de água, mas têm baixo teor de arejamento.

A alta fracção de matéria orgânica aumenta o armazenamento de água, sendo uma solução para os solos argilosos e para os arenosos. O biochar actua da mesma forma que a matéria orgânica, pois este apresenta uma superfície especifica maior que a areia e igual ou superior que a da argila, causando um aumento liquido da superfície especifica do solo quando adicionado a este.

A rede de poros do solo pode ser afectada pela porosidade inerente do biochar bem como as suas outras características, de várias maneiras. A distribuição e o tamanho das partículas do biochar, a resistência mecânica e interacção das partículas do biochar no solo são factores determinantes que levam a resultados diferentes para diferentes combinações de solo, clima e gestão. A hidrologia do solo pode ser afectada pelo bloqueio parcial ou total dos poros do solo pela menor fracção de partículas do biochar, diminuindo a taxa de infiltração de água (Beck et al., 2011).

Esta influência do biochar apesar de existirem alguns estudos ainda apresenta falhas e está pouco compreendida.

1.4.1 Retenção de água e nutrientes

Os mecanismos que levam o biochar a fornecer potenciais melhorias na retenção de água são relativamente simples. A adição ao solo pode ter efeitos directos e indirectos sobre a retenção de água, que pode ser de curta ou longa duração. A retenção de água é determinada pela distribuição e conectividade dos poros de médio tamanho do solo, que são regulados pelo tamanho das partículas (textura), combinado com as características estruturais (agregação) e conteúdo em matéria orgânica.

O efeito directo do biochar está relacionado com a sua grande superfície interna e pela elevada quantidade de microporos, onde se retém água pelos fenómenos de capilaridade (Karhu et al., 2011). Assim ao melhorar a porosidade total do solo, também se aumenta a água disponível para as plantas, o que será um efeito benéfico no rendimento das culturas. O efeito indirecto relaciona-se com a hipótese de que a aplicação de biochar ao solo melhora a agregação ou a estrutura do mesmo. O biochar pode afectar a agregação do solo devido às interacções com a matéria orgânica do solo, minerais e microrganismos. As características da carga de superfície e o seu desenvolvimento ao longo do tempo determinarão o efeito a longo prazo sobre a agregação do solo. O biochar depois de algum tempo geralmente apresenta uma CTC alta, aumentando o seu potencial para actuar como agente de ligação de matéria orgânica e sais minerais.

A elevada área de superfície do biochar pode, assim, levar ao aumento de retenção de água, mas o efeito dependerá da textura inicial do solo (Karhu et al., 2011).

A adição de biochar ao solo melhora a sua fertilidade e induz o rendimento das culturas nos solos agrícolas. Este efeito pode ser explicado pela estimulação dos organismos do solo que conseqüentemente leva a um aumento da reciclagem de nutrientes presos nos resíduos de biomassa. Adicionalmente este efeito pode ser provocado pelo aumento da capacidade de armazenamento de água e da CTC dos solos, devido à enorme área superficial do biochar. A redução da acidez e da disponibilidade de Al (devido a CTC do biochar) também favorecem o ambiente radicular, o que promove a retenção de nutrientes, como a absorção de N pela planta (Zwieten et al., 2010).

Os benefícios directos de nutrientes e a melhoria da disponibilidade destes dependem do pH e da força iónica da solução do solo, é o caso do Ca, Mg e K. O P liberta-se com a diminuição do pH, acontecendo o mesmo com o K mas em quantidades menores. Quanto ao Ca e Mg, o biochar não pode substituir a longo-prazo as necessidades da planta pois estes só são libertados em solos ácidos (em solos neutros a alcalinos a [Ca] e [Mg] aumenta).

1.4.2 CTC e pH

A CTC dos solos demonstra a forma como alguns nutrientes (catiões) estão ligados ao solo, e portanto, disponíveis para a absorção pelas plantas e impedidos de serem lixiviados para águas subterrâneas e superficiais. É nos locais de carga negativa da superfície do biochar (e da argila e matéria orgânica do solo) onde os catiões podem estar eléctrica e estaticamente ligados e trocados.

A libertação de nutrientes ocorre até que se alcance o ponto de equilíbrio químico, que depende do pH (o consumo de H^+ na solução de solo implica a libertação/retenção de outra carga positiva/negativa).

No caso do N e P, estes níveis e a disponibilidade no biochar podem ser baixos. O rácio de C:N é muito variável, influenciando as propriedades recalcitrantes do biochar e também o tipo de C e N libertados durante a mineralização. No caso de um biochar com C:N elevado espera-se que ocorra a imobilização de N, induzindo a deficiência deste nas plantas. A natureza recalcitrante do carbono restringe a imobilização de azoto. Experiências realizadas mostram que a incorporação de biochar no solo induziu a alcalinização do mesmo, o que aumentou a nitrificação, não dependendo este efeito apenas das mudanças de pH no solo.

O aumento do pH influencia a disponibilidade do P (muito dependente do pH). Por exemplo, em solos ácidos (<pH 4) formam-se compostos insolúveis de fosfato de alumínio e de ferro, enquanto que em solos alcalinos (>pH 8.5) dominam os fosfatos de cálcio (insolúveis). Sendo o pH do biochar de neutro a básico, a sua adição ao solo irá aumentar o pH do mesmo, suprimindo a toxicidade de alguns nutrientes, como o caso do Al^{3+} , induzindo também a adsorção na superfície de quelatos que poderiam precipitar com o Al^{3+} e Fe^{3+} em solos ácidos. O efeito indirecto do aumento de pH é que favorece a biodisponibilidade de nutrientes.

1.4.3 Influência do biochar nas emissões de GEE no solo

Para enfrentar o problema do aquecimento global tem-se dado muita atenção ao sequestro de dióxido de carbono atmosférico. A transformação da biomassa em biochar tem sido identificada como uma tecnologia que consegue estabilizar o carbono orgânico e reduzir as emissões de CO_2 . Existe uma grande diferença de quantidades entre o carbono libertado para a atmosfera e o carbono absorvido pelos outros compartimentos, o que leva, segundo o IPCC (2007) a um aumento contínuo de CO_2 atmosférico, equivalente a 1.4×10^9 ton/ano. O CO_2 tem longa duração na atmosfera e tem aumentado devido às grandes

emissões. Para que os seus limites de concentração na atmosfera não se tornem críticos é necessário que seja removido e que se reduza as emissões antrópicas. O biochar pode remove-lo do ar se o carbono for efectivamente “trancado” no solo (Matovic, 2011).

Devido à adsorção de carbono orgânico dissolvido na superfície do biochar ou graças à formação de agregados no solo promovido pelo biochar, e ao estar dentro da matéria orgânica do solo, o carbono fica protegido da decomposição. Por outro lado, pode também aumentar a actividade microbológica que induz a decomposição da matéria orgânica nativa. O aumento do arejamento do solo provocada pelo aumento da porosidade pode diminuir a produção de metano e/ou aumenta a oxidação do mesmo no solo.

Porém, globalmente o N_2O tem uma contribuição de aproximadamente 8% no efeito do aquecimento antropológico. Embora a quantidade de N_2O na atmosfera seja muito inferior à do CO_2 , este gás tem um potencial de aquecimento 298 vezes maior que o do CO_2 . Por isso, é importante que se desenvolva estratégias de gestão e se implemente tecnologias de mitigação das emissões de N_2O do solo (Sigh et al., 2010).

Os processos microbianos, nitrificação e desnitrificação, são largamente responsáveis pela produção de N_2O no solo. Diversas propriedades do solo influenciam estes dois processos, como a disponibilidade de azoto (N) e carbono (C), pH e humidade.

A taxa de nitrificação aumenta rapidamente à medida que se passa de um solo seco para um húmido e é altamente inibida em baixas quantidades de oxigénio disponível, visto que é um processo aeróbio. Até que a desnitrificação torna-se a fonte de emissões de N_2O no solo.

Flutuações entre as condições de solo seco e molhado provocadas por factores como a irrigação e precipitação, aumenta a quantidade de C orgânico e de N dissolvidos no solo através da quebra física dos agregados do solo e promove a mineralização da matéria orgânica com posterior libertação de C e N microbiano através da lise celular e/ou libertação de solutos intercelulares (Steinbeiss et al., 2009). Assim, reúnem-se as condições ideais para a formação e emissão de N_2O do solo.

Visto que a influência do biochar nos processos de transformação do azoto no solo é um tema recente ainda não está compreendida na sua totalidade, havendo muitas dúvidas.

Alguns estudos mostram que o biochar afecta os processos do ciclo de N no solo. O pesquisador van Zwieten et al. (2009) apresentaram uma variedade de hipóteses envolvendo processos bióticos e abióticos de transformação de azoto. Por exemplo, o biochar pode potencialmente afectar os processos de produção e redução de N_2O no solo através da sua influência nas propriedades do solo, como o pH, arejamento, assim como a disponibilidade e distribuição de aceptores de electrões (NO^-) e de dadores de electrões (NH_4^+ , substratos orgânicos dissolvidos). Assim, a aplicação de biochar no solo promove o arejamento deste, levando à redução da desnitrificação através do aumento da

disponibilidade de oxigénio. O aumento do pH do solo induzido pela alcalinidade das cinzas do biochar promove a conversão de N_2O a N_2 por aumentar a actividade das enzimas N_2O -redutase. A utilização de biochar pobre em azoto no solo pode induzir a imobilização microbiana de N inorgânico (NH_4^+ -N, NO_3^- -N) disponível. Por outro lado, a disponibilidade de N no solo pode ser aumentada através da adição de biochar rico em N, como o proveniente de estrume de galinha. Outra hipótese apresentada é o facto de que se for aumentado o número de locais reactivos na superfície do biochar, este pode adsorver mais N_2O no solo, ar e na água e também que à superfície do biochar os óxidos de metais podem catalisar a redução de N_2O para N_2 abioticamente.

Quanto à lixiviação de N-inorgânico sugere-se que no início o biochar não tem qualquer efeito, isto porque o biochar “novo” tem uma capacidade de troca iónica (catiónica e aniónica) limitada, que diminui com a sua oxidação no solo, adsorvendo pequenas quantidades de NO_3^- -N. Esta lixiviação sugere também que o biochar não inibe a nitrificação. Com o tempo este passa a influenciar a diminuição da lixiviação de NH_4^+ -N, sendo superior em tipos de biochar produzidos a temperaturas mais altas. A baixas temperaturas o biochar apresenta área superficial mais pequena.

A maturação do biochar ocorre através da oxidação abiótica e biótica na sua superfície e das subsequentes interações no solo, o que pode levar a um aumento significativo da sua capacidade de troca iónica.

A redução das emissões de N_2O e das perdas de N-inorgânico por lixiviação no solo promovem a eficiência do uso de N por aplicação de biochar, obtendo benefícios económicos e ambientais nos sistemas agrícolas. Contudo, o mecanismo responsável pelos efeitos do biochar na mitigação das emissões de N_2O e nas perdas por lixiviação de nutrientes do solo ainda não é bem conhecido, existindo poucos estudos (Pratt et al., 2010).

No geral, a aplicação de biochar pode ser efectiva na mitigação das emissões de N_2O e na redução da lixiviação de N-inorgânico dos solos, sendo as suas quantidades dependentes do tipo de biochar (tipo de biomassa usada e condições da pirólise), do seu envelhecimento e das características do solo onde está a ser aplicado.

2 Parte Experimental

Neste capítulo será apresentado a metodologia seguida na produção de biochar de diferentes tipos de biomassa e a forma como se procedeu à incubação do biochar com solo e as respectivas medições da mineralização de carbono efectuadas.

2.1 Produção de diferentes tipos de biochar

A produção de biochar realizou-se na Faculdade de Engenharia das Biociências, localizada em Gent, Bélgica, recorrendo-se à pirólise lenta.

Foram utilizados três diferentes tipos de biomassa, sendo elas de resíduos de pinheiro (*Pinus sylvestris*) (CPC), cascas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) (PH) e estrume de aviário de frangos (PL). A escolha destes tipos de biomassa deveu-se não só pelo facto de apresentarem características diferentes (tabela 3), mas também porque eram os que estavam disponíveis para utilização.

Tabela 3- Algumas características em percentagem dos três tipos de biomassa.

Composição (%)	Celulose	Hemicelulose	Lenhina	Cinzas
Resíduos de pinheiro	38,0 – 41,0%	9,8 – 19,1%	27,5 – 28,2%	0,2 – 0,3%
Cascas de amendoim	27,0 – 28,0%	2,0 – 3,0%	24,0 – 25,5%	3,0 – 4,0%
Estrume de frango	–	–	–	4,0 – 5,0%

Estes tiveram como pré-tratamento a secagem em estufa a uma temperatura de 60 °C durante pelo menos 24 horas, até terem menos de 60% de humidade (em peso). Seguidamente foram encaminhados para o laboratório onde se encontram os reactores para se efectuar a pirólise, obtendo-se desta forma 6 tipos de biochar (CPC400, CPC500, PH400, PH500, PL400, PL500).

A unidade de pirólise lenta (figura 8) consiste num reactor vertical de aço inox, de 30 cm de altura com um diâmetro interno de 3,8 cm. A biomassa foi adicionada no tubo do reactor a uma altura de 25 cm e lavada com N₂ a uma taxa de fluxo de gás de 800 mL/min para manter o ambiente anóxico, as temperaturas usadas foram de 400 °C e 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e a uma pressão de 10 bars (1 bar = 100 KPa). Depois de um tempo de residência de 30 minutos, o tubo foi arrefecido com N₂, obtendo-se pouco mais de 100 g de cada tipo de biochar.

Depois foram acondicionados em recipientes de polipropileno devidamente identificado e armazenados a uma temperatura de 18 °C durante pelo menos 24 horas para posterior utilização na incorporação com solo da região.

Nestes processos a recuperação em massa de biochar foi calculada como uma percentagem da massa de biomassa de entrada (peso seco) e em massa de biochar de saída (massa de biochar/massa de biomassa) (Novak et al., 2009).

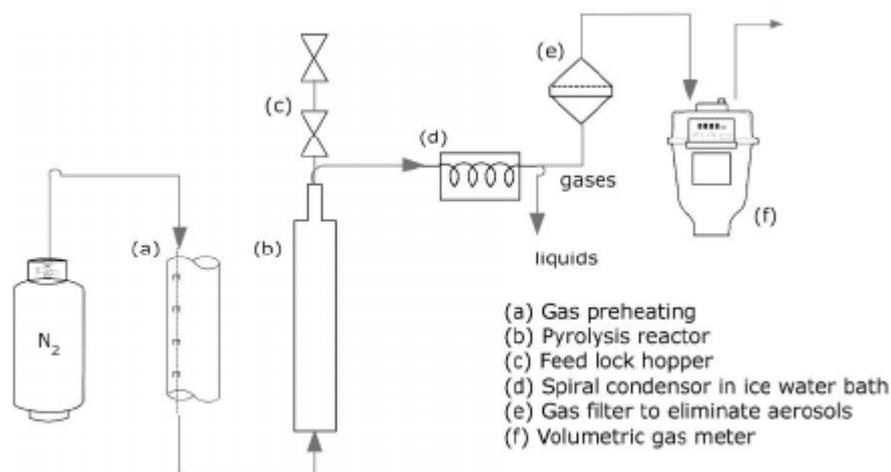


Figura 8- Esquema de produção de biochar (van Hecke, 2010).

2.2 Características do solo

O solo usado neste ensaio foi previamente caracterizado por Kanagaratnam, (2009). Foi recolhido de um campo de cultivo em Lendelede, Bélgica, caracterizado como franco-arenoso. Com classificação de Podzol, segundo a FAO (clima temperado húmido, de vegetação de floresta e fértil). Algumas das suas características físicas, assim como das químicas estão indicadas na tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas do solo usado no estudo (Kanagaratnam, 2009).

Sample location	Soil depth (cm)	Texture	pH _{H₂O} (1:5)	Total C g C kg ⁻¹	Total N g N kg ⁻¹	Bulk density g cm ⁻³
Lendelede	0-30	Sandy loam	6.40	73	0.63	1.6

2.3 Incubação do biochar com o solo

A mineralização de C dos solos com biochar realizou-se durante um ensaio de incubação aeróbia com os seguintes tratamentos: solo+ biochar obtido através da pirólise a 400 °C de resíduos de pinheiro (CPC400), solo + biochar de casca de amendoim a 400 °C (PH400), solo + biochar de estrume de aviário a 400 °C (PL400), solo + biochar obtido

através da pirólise a 500 °C de resíduos de pinheiro (CPC500), solo + biochar de casca de amendoim a 500 °C (PH500), solo + biochar de estrume de aviário a 500 °C (PL500), com três repetições para cada um. Em cada repetição foram usadas 250 g (<2 mm) de solo seco ao ar. Cada repetição recebeu 3,63 g de biochar, correspondendo a um nível de correção de 10 ton/ha de solo. Este nível foi obtido tendo em consideração a área superficial dos tubos de PVC (diâmetro interno de 6,9 cm e altura de 7 cm) e a humidade do solo. O solo e o biochar foram misturados e a mistura homogênea colocada nos tubos de PVC. Também foi incluído um tratamento de solo sem adição de biochar (B) para quantificar as diferenças de mineralização de C nos diferentes tratamentos. Adicionou-se 34,57 mL de água destilada nos solos e nas misturas solo+biochar para se obter 50% da máxima de retenção de água do solo. As amostras foram compactadas para se obter uma densidade de aproximadamente 1,4 Mg/m³. Estas colunas de solo foram colocadas em jarros de vidro com diâmetro interno de aproximadamente 10 cm. O peso inicial dos tubos de PVC foi anotado.

Pequenos frascos com 15 mL de solução de NaOH 0,5 M foram colocados numa rede dentro dos jarros para reter o CO₂ emitido pelo solo (figura 9). Os jarros foram fechados e isolados para impedir a entrada/saída de ar e posteriormente incubados a uma temperatura média de 25 °C (figura 10).

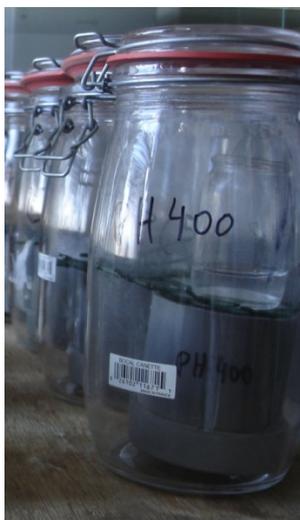


Figura 9- Jarro com os frascos para posterior incubação.

Dois frascos contendo 15 mL de NaOH para servirem de controlo foram colocados dentro de jarros vazios (sem tubos de PVC) para quantificar o CO₂ do ambiente.



Figura 10- Jarros colocados na incubadora.

Depois de 24 horas os jarros foram retirados e abertos, deixando-se o solo respirar por mais de 2 horas (figura 11), a fim de se evitar condições de anaerobiose. Durante esse período de tempo procedeu-se à quantificação de CO_2 emitido através da titulação de NaOH com 0,5 M de HCl para 8,3 pH na presença de BaCl_2 (Anderson, 1982) (figura12). A quantidade líquida de CO_2 produzido é determinada através da diferença entre o CO_2 emitido pelos solos e pelas misturas solo+biochar com o emitido pelos controlos (apenas com frascos com NaOH).



Figura 11- Jarros abertos durante 2 horas.

Novos frascos com NaOH foram adicionados, e os jarros fechados novamente e colocados na incubadora para novas medições. O teor de humidade foi monitorizado

regularmente pela pesagem e mantido constante durante o período de incubação através da adição de água destilada. Repetindo assim sucessivamente, durante 1-3 semanas e meia.



Figura 12- Titulação do NaOH do lado esquerdo e frascos sem e com BaCl₂, respectivamente (lado direito).

Os dados obtidos foram ajustados a um modelo de cinética de paralelo de primeira e ordem zero, que modela a mineralização de C em função do tempo de incubação (t) com as taxas de mineralização da matéria orgânica do solo nativa e a matéria orgânica adicionada (equação 1), onde $C_{A,f}$ corresponde à reserva de C facilmente mineralizável; k_f é a taxa de mineralização da reserva de C facilmente degradável e k_s é a taxa de mineralização da reserva de C mais resistente:

$$C(t) = C_{A,f} (1 - \text{EXP}(k_f * t)) + k_s * t \quad (1)$$

2.4 Resultados e sua Discussão

Aumento e diminuição da mineralização de C foi observada após a adição de diferentes biochar no solo. A mineralização foi calculada em função do tempo de incubação (t) (gráfico 1), sendo que o eixo das ordenadas representa o tempo em semanas e o eixo das abcissas a média do carbono orgânico total (COT) libertado em mg por 100 g das 250 g de solo usado, correspondendo à mineralização de C. As taxas de mineralização da matéria orgânica do solo nativa e a matéria orgânica adicionada foram calculadas assumindo o modelo de cinética de paralelo de primeira e de ordem zero para todos os tratamentos.

Este modelo assume que a matéria orgânica do solo consiste numa reserva de C facilmente mineralizável ($C_{A,f}$), que segue o exponencial de primeira ordem cinética, e uma fracção mais resistente que é mineralizada de acordo com a cinética de ordem zero. Nesta equação, t representa o tempo de incubação, k_f é a taxa de mineralização da reserva de C

facilmente degradável e k_s é a taxa de mineralização da reserva resistente (Sleutel et al., 2005).

A quebra de mineralização apresentada depois da 1ª semana deveu-se à subida de temperatura acima dos 40 °C devido a circunstâncias imprevistas no laboratório (gráfico 1).

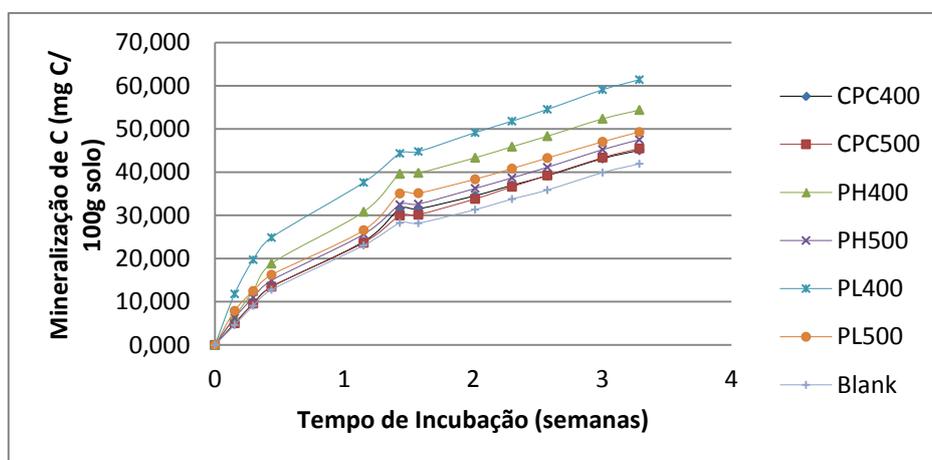


Gráfico 1: COT libertado durante o tempo de incubação.

Depois de ajustado ao modelo cinético a todos os tratamentos, o tratamento PH400 teve o maior $C_{A,f}$, o que significa que teve a maior reserva de C facilmente mineralizável (31,2 mg C/100 g de solo). O tratamento com reserva de C facilmente mineralizável de menor valor é o CPC500 (17,98 mg C/100 g de solo). Portanto, a tendência de aumento do valor de $C_{A,f}$ observado foi o seguinte: CPC500, Controlo, PH500, PL500, CPC400, PL400 e PH400 (Tabela 4).

As estimativas dos parâmetros do modelo são apresentadas na Tabela 5. A taxa de mineralização de C da reserva de C facilmente degradável (k_f) varia entre os diferentes tratamentos. Estes valores de k_f variaram de 1,3 a 2,8 por semanas (Tabela 5). O maior valor de k_f foi observado no tratamento PL400 e o menor valor no tratamento CPC400. O ajustamento ao modelo (R^2) apresenta valores para todos os tratamentos perto de 1, indicando este ajustamento é bom, significando que é possível ajustar este modelo para os dados. Ao comparar-se a taxa de mineralização relativa de C verifica-se que os tratamentos de biochar realizados a baixas temperaturas de pirólise apresentam valores mais baixos que o controlo (excepto o PL400) e os tratamentos de biochar produzido a alta temperatura têm valores superiores ao de controlo, contrariando as expectativas. Isto deve-se não só à pequena diferença entre as temperaturas, mas também porque o biochar ainda tem pouco tempo de maturação, comportando-se como biochar-novo. Embora isto aconteça, a reserva de C facilmente mineralizável é mais baixa nos tratamentos de biochar a altas temperaturas, o que indica que biochar produzido a temperaturas inferiores é menos estável e mais susceptível à degradação que o produzido a altas temperaturas.

Tabela 5- Parâmetros de estimativa da mineralização de C de acordo com o modelo de cinética de paralelo de primeira e ordem zero (equação 1). (valores médios \pm desvio padrão)

Tratamentos	$C_{A,f}$	K_f /semana	k_s /semana a	R^2	mg C / 100 g solo	Mineralização relativa de C (%)
Controlo	18,0 \pm 1,9	1,7 \pm 0,26	7,2 \pm 0,7	0,998	21,70	0,297
CPC400	23,1 \pm 4,6	1,3 \pm 0,33	6,7 \pm 1,4	0,996	20,28	0,278
CPC500	17,8 \pm 2,1	1,7 \pm 0,29	8,4 \pm 0,7	0,998	25,35	0,347
PH400	31,2 \pm 4,8	1,4 \pm 0,29	7,1 \pm 1,6	0,996	21,43	0,294
PH500	20,52 \pm 2,1	1,8 \pm 0,29	8,2 \pm 0,8	0,998	24,68	0,338
PL400	29,2 \pm 1,2	2,8 \pm 0,22	9,9 \pm 0,5	0,999	29,66	0,406
PL500	22,4 \pm 2,9	1,9 \pm 0,40	8,2 \pm 1,1	0,995	24,66	0,338

Mesmo assim, observa-se que os diferentes tipos de biochar produzidos a baixas temperaturas (PL400 e PH400) tiveram taxas de mineralização superiores às dos obtidos a temperatura mais alta (CPC500, PH500 e PL500). Este padrão de mineralização de C está ligado com o conteúdo de C dos resíduos de pinheiro, que geralmente aumentam com a temperatura de pirólise, sendo que a sua resistência à decomposição também.

A adição de biochar, produzido a partir de diferentes matérias-primas a diferentes temperaturas, ao solo afectou claramente a mineralização de C (evolução de CO_2) neste. Isto deveu-se à decomposição do biochar em si, bem como aos efeitos interactivos da adição de biochar no solo na evolução de CO_2 (Zimmerman et al., 2011). O aumento ou a diminuição da mineralização de C está relacionado com a temperatura da pirólise, a matéria-prima original e a distribuição e actividade da comunidade microbiana. Tem-se mostrado que o grau de aromaticidade aumenta com o aumento da temperatura de carbonização, assim, um biochar rico em C produzido a altas temperaturas pode ter maior valor de sequestro de C que um biochar produzido a baixas temperaturas (Nguyen et al., 2010). Também é importante lembrar que é necessário um certo tempo para que a mistura solo+biochar se estabilize e que o biochar também necessita de um processo de maturação, para que as suas características de sumidouro se façam sentir. Todo este processo de mistura também danifica a estrutura do solo provocando um aumento nas emissões de CO_2 , levando à perda de carbono para a atmosfera.

A adição de biochar obtido a baixa temperatura (CPC400, PH400, PL400) estimulou a mineralização de C, enquanto o biochar produzido a temperatura mais alta (CPC500, PH500, PL500) apesar de no início apresentar semelhança aos outros, começaram a apresentar supressão da mineralização de C. Estes resultados são consistentes com os obtidos por Zimmerman et al. (2011), onde a mineralização de C foi maior do que o

esperado (89%) em solos com biochares produzidos a baixas temperaturas (250 e 400 °C) e no geral menos do que o esperado (-52%) para os solos com biochar produzido a altas temperaturas (525 e 650 °C). Neste caso, ainda se considera como biochar-novo, sendo por isso a diferença de mineralização de C pouco contrastante e por tal motivo o controlo ainda apresenta valores de mineralização mais baixos que os solos com biochar.

O biochar é bifásico, contendo uma parte de C lábil e outra de C estável, onde a parte lábil apresenta uma parcela alifática que é mais rapidamente mineralizável e existe em menor abundância no biochar produzido a altas temperaturas, a parte estável apresenta uma porção aromática que é oxidada mais lentamente (talvez principalmente abioticamente), formando grupos funcionais, como o ácido carboxílico (Lehmann, 2009).

Apesar do curto espaço de tempo, verifica-se que a elevada mineralização de C é observada nas amostras onde se adicionou biochar mais lábil, que é produzido a baixas temperaturas de pirólise (PH400 e PL400). Os resultados obtidos parecem ser consistentes com os resultados obtidos em estudos anteriores, onde a mineralização de C aumentou rapidamente após a adição de C-lábil de biochar produzido a baixas temperaturas (Hamer et al., 2004; Kuzyakov et al., 2009). Este fenómeno deve-se ao crescimento de micróbios que são adaptados para responder rapidamente às fontes de C recém-disponíveis (Kuzyakov et al., 2009). Outra razão deve-se ao facto de o biochar produzido a baixas temperaturas conter maior proporção de grupos alifáticos que aromáticos que são mais facilmente mineralizados (Nguyen et al., 2009). A elevada mineralização de C também pode ser atribuída ao aumento da decomposição da matéria orgânica nativa do solo, devido à adição de substrato. No entanto, mecanismos indirectos podem também ser responsáveis, tais como estimulação da actividade microbiana por meio da adição de N e/ou outros minerais ou pela melhoria do arejamento do solo, da humidade ou estrutura (Kuzyakov et al., 2009).

Pelo gráfico 2, verifica-se que a taxa líquida mais baixa de mineralização de C observada, ocorreu nos tratamentos CPC400 (~7,5%), CPC500 (~8,5%), PH500 (~13,3%) e PL500 (~17,6%). Estes tipos de biochar são mais resistentes à decomposição devido ao seu maior teor de C. No entanto, tal facto pode ser devido não só à temperatura como à própria constituição da biomassa que os originou (caso dos CPC), tornando-os mais recalcitrantes. Outro facto deve-se à adsorção de matéria orgânica ao biochar, dentro dos seus poros (encapsulamento) ou nas superfícies externas destes, devido à grande afinidade de absorção de matéria orgânica natural, obtida em biochar de temperaturas mais altas (Zimmerman et al., 2011). A taxa líquida de mineralização de C mais elevada ocorreu nos tratamentos PH400 (~29,7%) e PL400 (~46,6%).

O biochar pode incentivar a formação de agregados minerais do solo que podem, potencialmente, proteger tanto o C pirogénico e o carbono orgânico do solo da degradação. Outro possível mecanismo responsável pode ser o facto de o biochar apresentar toxicidade

para os microrganismos. Por exemplo, os produtos da pirólise da biomassa podem conter muitas substâncias tóxicas desde dioxinas, furanos, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's) ao etileno, alguns dos quais reduzem especificamente a actividade microbiana (Spokas et al., 2010). A adição de biochar produzido de resíduos de pinha a temperaturas superiores a 400 °C suprime a mineralização de C em solos, enquanto o uso de biochar produzido a baixas temperaturas não serão sustentáveis, uma vez que é emitido mais CO₂ neste tratamento que no de controlo.

Geralmente, a mineralização de C é suprimida em solos com baixos teores de matéria orgânica (7,1 e 13,7 mg/g) porque uma maior proporção do total mineralizável de matéria orgânica do solo pode ser adsorvida na superfície do biochar e tornar-se indisponível (Zimmerman et al., 2011). Neste estudo foram utilizados solos com baixo conteúdo em matéria orgânica (1,4%), portanto a mineralização de C poderá ser mais reprimida. Conclusões recentes de um estudo de modelagem (Woolf et al., 2010) relatam que as alterações do biochar no solo, quando realizado de forma sustentável, podem anualmente sequestrar uma quantidade de C igual a 12% das emissões antropogénicas de CO₂. Esta estimativa poderá ser revista depois de se ter em consideração o efeito a longo-prazo da própria mineralização do biochar no solo.

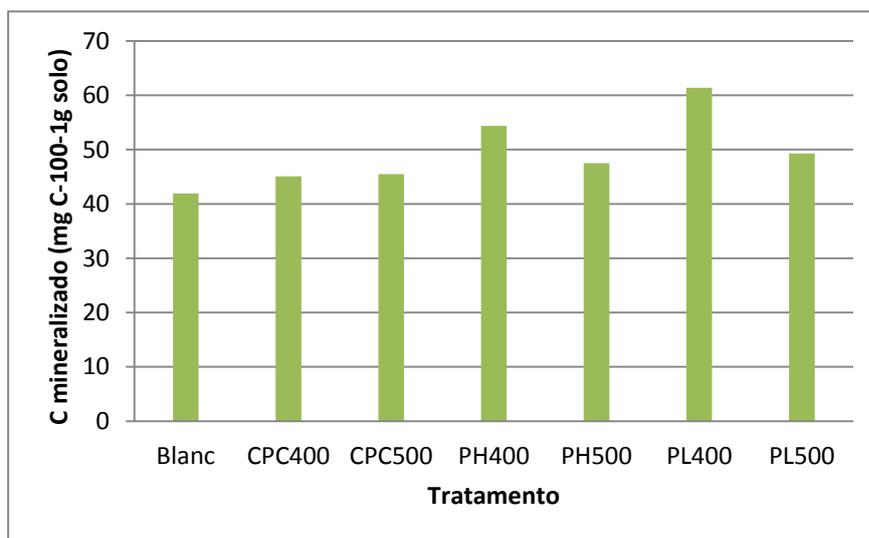


Gráfico 2- Carbono acumulado nos diferentes tratamentos no decorrer de 3,5 semanas.

Existe uma certa preocupação com a interacção do biochar com o solo e a sua política de incorporação em solos aráveis, assente no facto de se tratar de uma técnica recente e por tal ainda com pouca informação. É, ainda, necessário muito trabalho nesta área para melhorar o seu conhecimento e torna-lo mais específico em relação às condições e concentrações usadas em diferentes panoramas (cenários) agrícolas. Os efeitos negativos do biochar no solo são maioritariamente evitáveis (ex: exposição a poeiras durante a sua

aplicação, compactação do solo, risco de contaminação do solo se este for produzido por material contaminado). Outros potenciais problemas, como a perda de minerais se os resíduos agrícolas forem removidos para produção de biochar para uso em outro local, podem ser evitados através da aplicação apropriada de políticas na produção e utilização de biochar.

O uso de biomassa para outras funcionalidades pode parecer mais apropriado ou mesmo mais eficiente no sequestro de carbono, mas requer o transporte para as centrais de biomassa, o que nem sempre é viável, visto estarem afastadas dos locais, acarretando assim mais custos, para não falar que o transporte é feito até certa quantidade (estando limitado). Enquanto a utilização de biomassa para produção de biochar pode ser realizada no local onde é recolhida e usada na sua totalidade, diminuindo os custos inerentes ao processo e aos gastos de energia.

3 Conclusões Gerais

A queima de biomassa e a remoção de resíduos de culturas reduz o C do solo, com efeitos repressivos da fertilidade do solo e no ciclo de C. A adição de biochar no solo influencia o ciclo de C de duas maneiras. Em primeiro lugar, o biochar produzido de material, que seria oxidado a curto ou médio prazo, transforma-o em produto mais recalcitrante, estando protegido da mesma oxidação. Tornando-se assim, um sequestrador de C que teria entrado na atmosfera como um GEE. Em segundo lugar, os produtos gasosos e líquidos da pirólise podem ser usados como um combustível que pode compensar o uso de combustíveis fósseis. As emissões de CO₂ podem ser reduzidas devido à adsorção de C orgânico dissolvido até a superfície do biochar ou porque este promove a formação de agregados do solo, dentro do qual a MO do solo pode ser protegida de decomposição. A mineralização de C é maior para solos combinados com biochar produzido a baixas temperaturas, e menor teor de O/C, e maior do que o esperado em solos combinados com biochar produzido a altas temperaturas. A estimulação ou supressão da mineralização de C variam com o tipo de solo e de biochar. Devido à sua estrutura aromática altamente condensada, à resistência ao tratamento químico e à sua existência em solos e sedimentos antigos, o biochar é considerado como biológica e quimicamente recalcitrante.

Este estudo mostra que a matéria-prima e a temperatura da pirólise influenciam as propriedades químicas e físicas do biochar.

Ainda existem incertezas sobre o potencial de redução de emissões, assim como sobre os seus custos de implementação em escala comercial. Para tal é imprescindível a

continuação de estudos sobre a sua capacidade de armazenamento de carbono e a I/D de novos projectos nesta área.

4 Trabalhos Futuros

Com este trabalho foi realizado algum avanço sobre estudos já realizados anteriormente, no entanto, tal como a maioria da investigação, representa um trabalho em curso e não um ponto final. Durante a sua realização houve aspectos que não foram totalmente esclarecidos, pelo que deverão ser objecto de estudo mais aprofundado.

Não foi verificado se as matérias-primas estavam ou não contaminadas por metais pesados, PAH e outros materiais perigosos para o solo. A própria experiência necessita de mais estudo, uma vez que apenas se verificou a influência no solo do biochar ainda em estado de maturação. Uma vez que o estudo se realizou “ex situ” não se pode extrapolar para o geral, já que no ambiente as mudanças climáticas são importantes e influenciam o processo de mineralização e as próprias propriedades do solo, e outros factores como a erosão. Não esquecendo que a temperatura também não sofreu variações (manteve-se aproximadamente constante nos 25 °C), o que não acontece no meio natural.

Seria também interessante o estudo do biochar como potencial benéfico na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos hidrofóbicos de origem antropogénica (hidrocarbonetos aromáticos persistentes, pesticidas, herbicidas, metais pesados), uma vez que este pode retê-los na sua superfície, tornando-os inacessíveis para as plantas e evitando a lixiviação dos mesmos para águas subterrâneas e superficiais (Jones et al., 2011; Matovic, 2011; Yu et al., 2009; Zheng et al., 2010).

Outro assunto que pode ser bastante importante, e que já é uma técnica conhecida e utilizada em outras finalidades, é a produção de “pellets” de biochar (Dumroese et al., 2011). Desta forma, o biochar menos recalcitrante tornar-se-ia mais resistente à mineralização, o seu volume seria diminuído consideravelmente. Assim, poderia ser usado como filtro de gases ou outros compostos contaminantes, servir de produto base da produção de fertilizantes azotados, ser tratado com vapor para geração de carvão activado e até mesmo usado como fertilizante agrícola de forma a melhorar a produtividade.

Este tema é assim uma fonte para a realização de mais teses.

5 Bibliografia

- Acton, D.S.; Baggs, M.E., Interactions between N application rate, CH₄ oxidation and N₂O production in soil, *Biogeochemistry*, 2011, pp. 103:15-26.
- ADENE/INETI (2001). Fórum Energias Renováveis em Portugal - Relatório Síntese. Ed. ADENE/INETI, Lisboa.
- Anderson, J.P.E. (1982). Soil Respiration. In Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R., (Eds.), *Methods of soil analysis, parte 2. Chemical and microbiological properties*, 2ª edição. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, pp. 831-872.
- Bailey, Vanessa, L.; Fansler, Sarah, J.; Smith, Jeffrey, L.; Bolton Jr., Harvey. Reconciling apparent variability in effects of biochar amendment on soil enzyme activities by assay optimization, *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 43, 2011, pp. 296-301.
- Beesley, Luke; Moreno-Jiménez, Eduardo; Gomez-Eyles, L. Jose. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, *Environmental Pollution*, vol. 158, 2010, pp. 2282-2287.
- Bourke, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dowaki, K.; Nunoura, T.; Antal, M.J.Jr. (2007). Do all carbonized charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 5954-5970.
- Bridgwater, A.V.; Peacocke, G.V.C. (2002). Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 1-73.
- Bridgwater, Tony; Watkinson, Irene. Biomass Pyrolysis – A guide to UK capabilities, Aston University Bioenergy Research Group, UK, Maio 2011. <http://www.aston-berg.co.uk/Resources/> (consultado: 23 de Outubro de 2011).
- Dias, O. Bruno; Silva, A. Carlos; Higashikawa, S. Fábio; Roig, Asunción; Sánchez-Monedero, A. Miguel. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification, *Bioresource Technology*, vol. 101, 2010, pp. 1239-1246.
- Ding, Ying; Liu, Yu-Xue; Wu, Wei-Xiang; Shi, De-Zhi; Yang, Min; Zhong, Zhe-Ke. Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns, 2010, pp. 213:47-55.
- Dumroese, R. Kasten; Heiskanen, Juha; Englund, Karl; Tervahauta, Arja. Pelleted biochar: Chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries, *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, 2011, pp. 2018-2027.
- FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations, www.fao.org/docrep/T1804E/t1804e06.htm (consultado: 15 Maio de 2011).

- Hamer, U.; Marschner, B.; Brodowski, S.; Amelung, W. (2004). Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. *Organic Geochemistry*, vol. 35, pp. 823-830.
- Hossain, K. Mustafa; Strezov, Vladimir; Yin Chan, K.; Nelson, F. Peter. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*), *Chemosphere*, vol. 78, 2010, pp. 1167-1171.
- Hossain, K. Mustafa; Strezov, Vladimir; Yin Chan, K.; Ziolkowski, Artur; Nelson, F. Peter. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of Environmental Management*, vol. 92, 2011, pp. 223-228.
- IPCC (2007). Mitigation of climate change. Climate Change 2007: Working Group III: Mitigation of Climate Change. Fourth Assessment Report. http://www.ipcc.ch/publications_and_data (consultado: 22 de Maio de 2011).
- Jones, D.L.; Edwards-Jones, G.; Murphy, D.V.. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil, *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 43, 2011, pp. 804-813.
- Kanagaratnam, J. Prediction of nitrogen mineralization from soil organic matter by a combination of physical and chemical fractionation. Master dissertation, Gent University, Belgium, 2009.
- Karhu, Kristiina; Mattila, Tuomas; Bergström, Irina; Regina, Kristiina. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 140, 2011, pp. 309-313.
- Kimetu, M. Joseph; Lehmann, Johannes. Stability and stabilization of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents, *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, 2010, pp. 577-585.
- Kuzyakov, Y.; Subbotina, I.; Chen, H.Q.; Bogolomova, I.; Xu, Xingliang. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 41, 2009, pp. 210-219.
- Lal, R.. Challenges and opportunities in soil organic matter research, *European Journal of Soil Science*, vol. 60, 2009, pp. 158-169.
- Lehmann, Johannes; Joseph, Stephen, *Biochar for Environmental Management- Science and Technology*, Earthscan, London, 2009.
- Lei, Hanwu; Ren, Shoujie; Julson, James. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis, *Energy & Fuels*, vol. 23, 2009, pp. 3254-3261.
- Matovic, Darko. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective, *Energy*, vol. 36, 2011, pp. 2011-2016.

- Mesa, J.M.; Rocha, J.D.; Olivares, E.; Barboza, L.A.; Brossard, J.E.; Brossard Junior, L.E.. Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa, *Revista Analytica*, nº 04, 2003, pp. 32-36.
- Nguyen, B.T.; Lehmann, Johannes. Black carbon decomposition under varying water regimes, *Organic Geochemistry*, vol. 40, 2009, pp. 846-853.
- Nguyen, B.T.; Lehmann, J.; Hockaday, W.C.; Joseph, S.; Masiello, C.A.. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science and Technology*, vol. 44, 2010, pp. 3324-3331.
- Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna, M.; Rehrh, D.; Watts, D.W.; Bussher, W. J.; Schomberg, H.. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on loamy sand. *Annals of Environmental Science*, vol. 3, 2009, pp. 195-206.
- Paradela, Filipe; Pinto, Filomena, Ramos, M. Ana; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.. Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, 2009, pp. 392-398.
- Pratt, Kimberley; Moran, Dominic. Evaluating the cost-effectiveness of global biochar mitigation potential, *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, 2010, pp. 1149-1158.
- Pütün, E., Ayse; Önal, Eylem; Uzun, B. Basak; Özbay, Nurgül. Comparison between the slow and fast pyrolysis of tobacco residue, *Industrial Crops and Products*, vol. 26, 2007, pp. 307-314.
- Ringer, M.; Putsche, V.; Scahill, J.. Large-scale pyrolysis oil production: A technology assessment and economic analysis, *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/TP-510-37779, 2006. www.nrel.gov/docs/fy07osti/37779.pdf (consultado: 10 Setembro de 2010).
- Sleutel, S.; De Neve, S.; Roibas, M .R.P.; Hofman, G. The influence of model type and incubation time on the estimation of stable organic carbon in organic materials, *European Journal of Soil Science*, vol. 56, 2005, pp. 505-514.
- Silber, A.; Levkovitch, I.; Graber, R.E., pH-Dependent mineral release and surface properties of cornstraw biochar: Agronomic implications, *Environmental Sciences Technologies*, vol. 44, 2010, pp. 9318-9323.
- Singh, P. Bhupinder; Hatton, J.B.; Singh, Balwant; Cowie, L. Annette; Kathuria, Amrit. Influence of biochar on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils, *American Society of Agronomy*, 2010, pp. 1224-1234.
- Smith, Jeffrey, L.; Collins, Harold, P.; Bailey, Vanessa, L.. The effect of young biochar on soil respiration, *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 42, 2010, pp. 2345-2347.
- Sohi, S.P; Knull, E.; Lopez-Cape, E.; Bol, R.. Chapter 2- A review of Biochar and its use and function in soil, *Advances in Agronomy*, 2010, vol. 105, pp. 47-82.

- Spokas, A. Kurt; Baker, M. John; Reicosky, C. Donald. Ethylene: potential key for biochar amendment impacts, *Plant Soil*, 2010, pp. 333:443-452.
- Steenwerth, L.K.; Jackson, E.L.; Calderón, J. Francisco; Scow, M. Kate; Rolston, E. Dennis. Response of microbial community composition and activity in agricultural and grassland soils after a simulated rainfall, *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 37, 2005, pp. 2249-2262.
- Steinbeiss, S.; Gleixner, G.; Antonietti, M., Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity, *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 41, 2009, pp. 1301-1310.
- Vaccari, F.P.; Baronti, S.; Lugato, E.; Genesio, L.; Castaldi, S.; Fornasier, F.; Miglietta, F. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat, *European Journal of Agronomy*, 2011.
- Van Hecke, S. Production and characterization of biochar as a soil amendment. Master dissertation. Gent University, Belgium, 2010.
- Van Zwieten, L.; Kimber, S.; Morris, S.; Chan, Y.K.; Downie, A.; Joseph, S.; Cowie, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility, *Plant Soil*, 2010, pp. 327:235-246.
- Woolf, D.; Amonette, J.E.; Street-Perrot, F.A.; Lehmann, J.; Joseph, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, vol. 1, 2010, pp. 1-9.
- Wright, M.M.; Brown, R.C.; Boateng, A.A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Trapsch liquids, *Biofuels, Bioprocessing and Biorefining*, vol. 2, 2008, pp. 229-238.
- Xu, R.; Ferrante, L.; Hall, K.; Briens, C.; Berruti, F., Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011.
- Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zhang, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignine pyrolysis, *Fuel*, vol. 86, 2007, pp. 1781-1788.
- Yu, Xiang-Yang; Ying, Guang-Guo; Kookana, S. Rai. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil, *Chemosphere*, vol. 76, 2009, pp. 665-671.
- Zheng, Wei; Guo, Mingxin; Chow, Teresa; Bennett, N. Douglas; Rajagopalan, Nandakishore. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, 2010, pp. 121-126.
- 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*, vol. 43, 2011, pp. 1169-1179.