

NATÁLIA ARAGÃO DE FIGUEREDO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE CARVÕES
VEGETAIS COLETADOS EM DIFERENTES AMBIENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

F475c
2012

Figueredo, Natália Aragão de, 1985-
Caracterização química e mineralógica de carvões
vegerais coletados em diferentes ambientes / Natália Aragão
de Figueredo. – Viçosa, MG, 2012.
xi, 62f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Liovando Marciano da Costa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 54-62

1. Carvão vegetal. 2. Pirólise. 3. Sequestro de carbono.
4. Eucalipto. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 631.4

NATÁLIA ARAGÃO DE FIGUEREDO

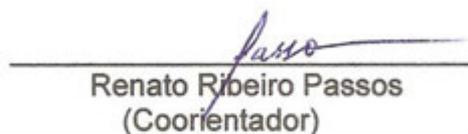
**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE CARVÕES VEGETAIS
COLETADOS EM DIFERENTES AMBIENTES**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Solos e Nutrição de Plantas, para
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 16 de fevereiro de 2012.



Jairo Tronto



Renato Ribeiro Passos
(Coorientador)



Liovando Marciano da Costa
(Orientador)

A minha Família pelo amor fundamental em todos os meus passos.

Ao meu esposo Cris, alegria de minha alma, pelo amor e companheirismo essenciais na caminhada da vida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao amor e presença de Deus em todos os momentos da minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Liovando, pela orientação, fonte inesgotável de inspiração como ser humano e profissional. Os ensinamentos, oportunidades e apoio foram fundamentais para realização desse projeto de vida.

Aos professores do Departamento de Solos pelos ensinamentos. Especial agradecimento ao professor João Luiz Lani pelas oportunidades e incentivos no decorrer da minha trajetória em Viçosa; professor Júlio Neves pelo apoio e colaborações e a professora Emanuelle Soares pelas colaborações.

Ao Professor Jairo Tronto, pela ajuda para a realização deste trabalho.

Ao Professor Renato Ribeiro Passos, pelas colaborações e constante apoio.

Aos meus amigos, presentes de Deus em minha vida. Em especial, Evair Siebeneichler, Karol Delpupo, Loane Fernandes, Lorena Abdalla, Lucíola Calió e Rita Souza pelo companheirismo no dia a dia e ajuda inestimável.

A Aline Vasconcelos, Juliana e Maola Faria pela disponibilização e coletas das amostras.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da UFV, pelo serviço de análise por microscopia eletrônica de varredura.

Aos funcionários do Departamento de Solos. Em especial, a Luciana e Carlos Fonseca, exemplos de profissionais sempre tão cordiais e dispostos a ajudar.

A todas as pessoas do meu convívio aqui em Viçosa pelo carinho e transmissão de energias positivas.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	01
2. MATERIAL E MÉTODOS	07
2.1. Identificação das amostras	07
2.2. Caracterização química e mineralógica	11
2.2.1. Determinação do carbono	12
2.2.2. Determinação dos teores dos elementos nos carvões e nos solos	12
2.2.3. Análises mineralógicas, Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier	13
2.2.4. Determinação do pH e Ponto de Carga Zero	14
2.3. Cinética de reação do cálcio e do fosfato com o carvão vegetal	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. Caracterização química	16

3.1.1. Teor de carbono	16
3.1.2. Razão isotópica	18
3.1.3. Concentração dos elementos químicos nos carvões e nos solos após calcinação	20
3.1.3.1 Cálcio trocável	24
3.1.3.2. Fósforo remanescente	24
3.1.4. pH em água e em KCl	26
3.1.5. Ponto de carga zero	28
3.2. Teores de cinzas	31
3.3. Características mineralógicas	32
3.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier	38
3.5. Microscopia eletrônica de varredura nos carvões	43
3.6. Cinética de cálcio e fosfato	48
3.6.1. Cinética de cálcio	49
3.6.2. Cinética de fosfato	50
4. CONCLUSÕES	53
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

RESUMO

FIGUEREDO, Natália Aragão de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Caracterização química e mineralógica de carvões vegetais coletados em diferentes ambientes.** Orientador: Liovando Marciano da Costa. Coorientador: Renato Ribeiro Passos.

Nas últimas décadas, as atividades antrópicas têm provocado uma série de alterações na paisagem terrestre e, mais recentemente, na atmosfera. O aumento da emissão de gases de efeito estufa (GEE's) e o possível aquecimento global do planeta vêm motivando diversos estudos de mitigação, principalmente o que refere à emissão dióxido de carbono. Dentre as formas de carbono aportadas em solos e sedimentos, foco de atenção vem sendo direcionado ao carbono pirogênico, principalmente pelo seu longo tempo de permanência no ambiente que contribui de forma efetiva de reserva estável de C, além de apresentar a potencialidade para melhorar a qualidade e a fertilidade dos solos. A reatividade química e a resistência física do biocarvão são essenciais para que este cumpra sua função outorgada (sequestro de C) e exerça benefícios também ao sistema solo-planta. Para contribuir ao avanço do conhecimento sobre o carvão vegetal aplicado ao solo foi realizada uma caracterização química e mineralógica de carvões vegetais coletados em diferentes ambientes e também avaliar a cinética de reação do Ca^{2+} e do fosfato desses carvões

coletados. As amostras foram moídas em moinho de mesa e passadas em peneiras de 0,100; 0,149 e 0,25 mm de abertura de malha e foram avaliados: teores dos elementos químicos por calcinação (550 °C) e extraíveis com HNO₃ 1 mol L⁻¹; teor de C total e ¹³C/¹²C (‰) foram dosados em espectrômetro de massa de razão isotópica de fluxo contínuo; COT por Walkley e Black; Ca²⁺ e pH H₂O e KCl conforme Embrapa, 1997; O P-rem foi determinado conforme Alvarez V. et al.(2001); PCZ por titulação potenciométrica; difratometria de raios X; espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e microscopia de eletrônica de varredura dos carvões. As amostras que estavam em contato diretamente com o solo (amostras 1, 2, 4 e 8) apresentaram valores mais altos de COT pelo método Walkey-Black, o que sugere que os componentes dos solos favorecem a oxidação desse carbono. Os valores de COT dos solos estudados que continham carvão foram muito baixos, o que demonstram a capacidade de retenção de C pelo carvão vegetal ou carbono pirogênico nesses solos. A amostra 12, que foi produzida em condições controladas em temperatura de 470°C apresentou 75,7 dag kg⁻¹ de carbono total e 6,15 dag kg⁻¹ de C orgânico total. O teor médio de C nos carvões em contato com o solo foi de 58 dag kg⁻¹ e dos carvões sem contato com o solo foi de 71,19 dag kg⁻¹. Nas amostras 4, 6, 8, 9 e 10, a razão isotópica do ¹³C/¹²C está relacionada às plantas com via fotossintética C3. Os teores de nutrientes foram baixos em todas as amostras. Em relação aos micronutrientes nas amostras de carvões coletados em contato com o solo, o mais abundante foi do Fe com teores entre 4,23 a 808,24 mg kg⁻¹. Os valores de pH em H₂O nas amostras de carvões em contato com o solo variaram de 4,42 a 7,24 com média de 6,8. O pH em KCl variou na faixa de 2,91 a 6,88, com média de 4,68. Em todas as amostras, o valor de ΔpH é negativo, caracterizando maior eletronegatividade no balanço de cargas nos carvões coletados. Identificou-se em todas as amostras em contato com o solo a presença de caulinita; quartzo; grafite e nas amostras 1 e 3 a gibbsita. Nos carvões produzidos a partir de madeira de eucalipto e sem contato com o solo, os difratogramas foram essencialmente amorfos, com apenas alguns picos de grafite. Os principais grupos nas amostras de carvões vegetais coletadas

foram: O-H; C=O; C=C; C-O. A MEV realizada nesse estudo nas amostras 1, 2 e 12 é possível identificar a morfologia de estrutura do xilema de madeira, menos alterada na amostra 12, que teve condições controladas (470 °C) de carbonização e nas amostras 1 e 2, as estruturas ficaram menos evidentes e percebe-se que houve influência dos componentes e organismos dos solos nestes carvões. A reação do Ca^{2+} na superfície do carvão ocorreu de forma rápida, em poucos minutos. Isto é de suma importância para manutenção de nutrientes no sistema solo e reduz as perdas por lixiviação. Dessa forma, conclui-se que há uma interação entre o carvão e o solo, o que influencia nas características químicas e mineralógicas do carvão vegetal.

ABSTRACT

FIGUEREDO, Natália Aragão de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Chemical and mineralogical characterization of coal plants collected in different environments.** Adviser: Liovando Marciano da Costa. Co-Adviser: Renato Ribeiro Passos.

In recent decades, human activities have caused a series of changes in the terrestrial landscape and, more recently, in the atmosphere. The increased greenhouse gases emissions (GHGs) and the possible global warming have motivated several studies of mitigation, which refers mainly to carbon dioxide emission. Among the forms of carbon storage in soils and sediments, more attention has been directed to pyrogenic carbon, by its long residence time in the environment, contributing effectively as a stable C reserve, besides having potential to improve soil quality and fertility. The chemical reactivity and physical resistance of charcoal are essentials for it to fulfill its function granted (C sequestration) and also to benefit the soil-plant system. To contribute to advance of knowledge about charcoal application to soils, charcoals collected in different environments were mineralogical and chemically analyzed. The kinetics of Ca^{2+} and phosphate reactions with the charcoals were also measured. The samples were milled and passed through sieves of 0.100, 0.149 and 0.250 mm size. Concentration of the chemical elements by CHARCOAL calcination (550 °C) and extracted by HNO_3

1 mol L⁻¹; total C and ¹³C/¹²C (‰); TOC by Walkley and Black method; pH H₂O and pH KCl 1 mol L⁻¹; exchangeable Ca²⁺ by KCl 1 mol L⁻¹; remaining phosphorus; PCZ by potentiometric titration. X-ray diffraction; infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were performed. The samples which were in direct contact with soil (samples 1, 2, 4 and 8) showed the highest levels of TOC, suggesting that the components of soils favor oxidation of carbon. The TOC values of soils containing charcoal were the lowest, demonstrating the C retention capacity of the charcoal. The sample 12, produced under controlled conditions at a temperature of 470 °C, have 75.7 dag kg⁻¹ of total C and 6.15 dag kg⁻¹ of TOC. The average C content of charcoals in contact with the soil was 58 dag kg⁻¹ and for charcoals without soil contact was 71.19 dag kg⁻¹. In samples 4, 6, 8, 9 and 10, the ¹³C/¹²C isotope ratio relates to plants with C3 photosynthetic pathway. The nutrients content were low in all samples. In terms of micronutrients, the charcoal samples in contact with soil had higher Fe content, between 4.23 to 808.24 mg kg⁻¹. The pH values in H₂O in the samples of charcoal in contact with the soil ranged from 4.42 to 7.24 with an average of 6.8. The pH KCl varied in the range 2.91 to 6.88, averaging 4.68. In all samples, the ΔpH value is negative, featuring a predominance of negative charges in the charcoals collected. In all samples in contact with the soil was identified the presence of kaolinite, quartz, graphite, and in samples 1 and 3 the gibbsite. In charcoal made from eucalyptus wood, the XRD patterns were essentially amorphous, with few peaks of graphite. The main functional groups in the samples of charcoal collected were: OH, C=O, C=C, C-O. By the SEM performed in this study on samples 1, 2 and 12 is possible to identify the morphology of the structure of the xylem of wood, less altered in the sample 12, which was produced under controlled conditions (470 °C), and in samples 1 and 2, the structures were not too evident, but was possible to observe the influence of soil organisms and soil components in these charcoals. The reaction of Ca²⁺ on the charcoal occurred rapidly. This is very important to maintain nutrients in the soil and reduces losses by leaching. Thus, we conclude that there is an interaction between charcoal and soil, which influences the chemical and mineralogical characteristics of charcoal.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as atividades antrópicas têm provocado uma série de alterações na paisagem terrestre e, mais recentemente, na atmosfera. O aumento da emissão de gases de efeito estufa (GEE's) e o possível aquecimento global do planeta vêm motivando diversos estudos de mitigação, principalmente no que se refere às emissões do dióxido de carbono. O efeito estufa é causado, principalmente, pela emissão de gás carbônico (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonos (CFCs) e vapor d'água.

O CO₂ é o gás que mais contribui para o efeito estufa, devido à grande quantidade que é emitida (cerca de 55 % do total) (Carvalho et al., 2010). O cenário atual é preocupante, pois a concentração de CO₂ na atmosfera está próxima de 400 ppm, enquanto que a concentração segura seria de 350 ppm (IPCC, 2005). A velocidade média anual de crescimento da massa de CO₂ na atmosfera foi de $3,2 \pm 0,1$ Gt/ano (Gt = 10⁹ toneladas) na década de 90, e de $4,1 \pm 0,1$ Gt/ano de 2000 a 2005 (Matovic, 2011).

O Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC) tem reconhecido sete formas de mitigação do aquecimento global: captura e estoque de carbono (C); uso de combustíveis com baixo teor de carbono; energia nuclear; energia renovável; uso eficiente da energia; aumento do dreno biológico e redução da emissão dos GEE's (IPCC, 2005). O aproveitamento energético da biomassa e, o uso desta como dreno de

carbono da atmosfera, por meio da sua incorporação no solo, são as alternativas de mitigação mais viáveis, pois a remoção de CO₂ da atmosfera por meio da fotossíntese é um processo natural e de baixo custo (Lal, 2008).

Uma alternativa promissora de mitigação do aquecimento global é a produção de energia a partir da pirólise de materiais orgânicos e o uso do seu subproduto, o carvão, como uma medida efetiva de conter o carbono numa forma estável. O carvão vegetal utilizado para o sequestro de carbono e para o uso no manejo do solo, com vistas à melhoria da sua qualidade, tem recebido o nome de biocarvão (do inglês *biochar*) (Lehmann et al., 2006). Já o termo carbono pirogênico é utilizado para designar materiais de plantas parcialmente carbonizadas, tais como carvão, material gráfico e partículas de fuligens condensadas na fase gasosa (Gonzalez-Perez et al., 2004).

Várias pesquisas têm encontrado carvão em depósitos sedimentares (Masiello & Druffel, 1998) e em solos (Liang et al., 2006), com idades que variam de centenas a milhares de anos. Em alguns casos, grande proporção do estoque de carbono no solo se deve ao carbono pirogênico. Em solos da Terra Preta de Índio (TPI), na Amazônia, entre Manaus e Santarém, Glaser et al. (2001) verificaram que até 35 % do carbono do solo consistiam de carbono pirogênico. Nos solos adjacentes com outros tipos de horizonte A, como os Latossolos, o carbono pirogênico ocorre somente nos primeiros centímetros do perfil constituindo cerca de 14 % da matéria orgânica do solo. Em Chernozems na Alemanha, o carbono pirogênico corresponde a 45% do carbono do solo (Schmidt et al., 2000), e em solos da Austrália e Estados Unidos, segundo Skjemstad et al. (2002), esta proporção chega a 30 e 35 %, respectivamente.

A persistência do carvão por tanto tempo no ambiente deve-se aos átomos de carbono que estão arrançados numa estrutura aromática policíclica (Glaser et al., 2001). Os materiais carbonizados apresentam alguns grupos funcionais, principalmente os carboxílicos, fenólicos, carbonilas, hidroxilas e quinonas, que podem ser ionizados, através dos quais são capazes de associarem aos componentes do solo e fazerem parte da estrutura deste. O biocarvão obtido por pirólise de biomassa a temperaturas de 300 a 600 °C tem maior potencial de mitigação das

alterações climáticas. Esse material termicamente alterado se degrada muito lentamente, criando um grande estoque de carbono no solo de longo prazo. A presença de estruturas internas semelhantes às do grafite contribui para que o biocarvão tenha sua recalcitrância mantida, que faz preservar o carbono do solo por centenas e até milhares de anos. Esse tempo de preservação do carbono pelo biocarvão é cerca de 1500 a 2000 vezes mais estável do que a matéria orgânica não pirolisada (Rezende et al., 2011).

Recentemente, diversos trabalhos têm sugerido a produção de energia a partir de resíduos orgânicos, pelo processo de pirólise, como alternativa viável de sequestro de C, associado ao uso do subproduto carvão na agricultura, para a melhoria da qualidade do solo (Lehmann & Joseph, 2009). Essa proposta ganhou maior aceitação a partir da associação da fertilidade dos solos da TPI com o conteúdo de materiais carbonizados. Esses solos receberam aplicações contínuas de restos orgânicos e carvão por vários anos, que se acumularam e formaram solos muito férteis. Há indícios que esses solos deixaram de receber novas deposições de resíduos orgânicos desde o início da colonização européia (Lehmann, 2005).

Estudos demonstraram que novas aplicações de biocarvão na agricultura têm proporcionado resultados positivos, principalmente no que se refere à rentabilidade agrícola, gestão da poluição e eutrofização do ambiente, restauração dos solos degradados, sequestro de C da atmosfera, redução da acidez do solo, melhoria da capacidade de troca catiônica dos solos, retenção de água e benefícios no habitat dos microrganismos dos solos (Cunha, 2005). Esses resultados são consequência do conteúdo de nutrientes e de melhorias em algumas propriedades dos solos.

Nesse sentido, além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, as aplicações do biocarvão ao solo têm o potencial de oferecer soluções ambientais, como melhoria da qualidade e fertilidade dos solos. Com isso, há a expectativa de aumento da produtividade agrícola e da eficiência de uso dos insumos nessa atividade. A aplicação de biocarvão no solo diminui a lixiviação dos nutrientes (Lehmann et al., 2006) como também pode ser aplicado na retenção de metais pesados e, assim, contribuir para a diminuição a poluição ambiental.

A capacidade do biocarvão de ser fonte de nutrientes depende da presença destes no material precursor e do processo de carbonização a que foi submetido. Parte dos nutrientes presentes no material precursor é volatilizada ou transportada junto com os gases e líquidos produzidos durante a pirólise (Chan & Xu, 2009). A porção remanescente no biocarvão pode estar, ou não, em formas disponíveis em curto prazo para as plantas. Em geral, os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes no biocarvão são extraíveis facilmente com água, porém, em materiais ricos em silício, como os cereais, eles podem ficar retidos dentro dos silicatos (Yu et al., 2005). A disponibilidade de nitrogênio, fósforo e enxofre tende a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise. Estes elementos podem ser incorporados nos anéis aromáticos como heteroátomos (Brennan et al., 2001; Bagreev et al., 2001) ou formam compostos de baixa solubilidade (Knudsen et al., 2004).

Liang et al. (2006), estudando quatro solos da TPI da Amazônia brasileira, encontraram que os resíduos de carvão são responsáveis por 70 a 90% da capacidade de troca catiônica (CTC) desses solos. O carvão possui maior CTC por quantidade de carbono comparado ao restante da matéria orgânica daqueles solos. Quanto à CTC do carvão, os valores são muito baixos logo após a sua produção. No entanto, com o passar do tempo, o carvão é gradativamente oxidado por mecanismos bióticos e abióticos (Zimmerman, 2010), ocorrendo à decomposição dos grupos aromáticos e a formação de grupos carboxílicos e fenólicos, principalmente na superfície das partículas, fazendo com que sua capacidade de retenção de íons aumente (Liang et al., 2006; Cheng et al., 2006). O aumento desses grupos funcionais reativos leva a evolução de carga negativa na superfície, substituindo a carga positiva das partículas (Cheng et al., 2006). Essas partículas carregadas negativamente aumentam a densidade de carga na superfície do biocarvão e são responsáveis pela alta CTC na faixa de pH (4,2 – 6,4) dos solos (Liang et al., 2006).

Dentre as diversas propriedades do biocarvão de interesse ambiental e agrônômico, destacam-se a alta área superficial específica e a grande porosidade, que lhe confere a capacidade de interagir com os demais componentes do solo, de reter umidade e aumentar a estabilidade de

agregados (Piccolo et al., 1990). Os valores das áreas de superfície específica do biocarvão produzido sobre rápida condição de pirólise encontrados por Boateng (2007) foram entre $7.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $7.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em relação a porosidade, a área dos microporos nos biocarvões estudados por Laine et al. (1991) foram de 750 a $1360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume entre $0,2$ a $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ enquanto a área dos macroporos foi de 51 - $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de $0,6$ a $1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os microporos ($<2\text{nm}$ de diâmetro) contribuem mais para a área de superfície de biocarvão e são responsáveis pelas altas capacidades de adsorção para as moléculas de pequenas dimensões, tais como gases e solventes (Rouquerol et al., 1999). No entanto, os macroporos são muito relevantes para a aeração e hidrologia dos solos.

A elevada porosidade e área superficial também servem de refúgio para microorganismos, tais como micorrizas, que produzem mucopolissacarídeos importantes para a agregação dos solos, em associação com o sistema radicular das plantas, podendo aumentar a capacidade de absorção de íons (Cunha, 2005).

A estabilidade do biocarvão tem fundamental importância para a gestão ambiental, tendo duas razões para isso: o tempo no qual o C, na forma de biocarvão, permanecerá seqüestrado no solo e quanto tempo poderá influenciar nas emissões de GEE's, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas. Estudos em laboratório têm demonstrado que, em média, no primeiro ano após exposição no ambiente, $0,5$ a 4% do C do biocarvão são oxidados por mecanismos bióticos e abióticos (Bruun et al., 2008; Zimmermann, 2010). Estudos em campo têm constatado que uma fração ainda maior pode ser perdida pelo transporte das partículas de carvão por processos de erosão e percolação. Esses resultados demonstram a necessidade da incorporação do biocarvão no solo e, ou, a mistura prévia com outros materiais orgânicos, a fim de acelerar a associação com os demais componentes do solo, evitando sua perda (Rumpel et al., 2006; Major et al., 2010). Como nem todo o biocarvão é constituído de compostos aromáticos (recalcitrantes), a proteção física oferecida pelos demais componentes do solo ajuda aumentar o tempo para a sua completa decomposição (Marschner et al., 2008).

Em síntese, o uso do biocarvão no manejo dos solos depende da eficiência do aproveitamento energético dos materiais orgânicos, do tempo que o biocarvão é capaz de manter o carbono numa forma estável e dos benefícios à produção agrícola. Além disso, a reatividade do carvão no ambiente e a sua contribuição para a sustentabilidade são atribuídas, principalmente, a sua composição e estrutura molecular (Novotny et al., 2006).

Desse modo, o objetivo deste trabalho é caracterizar química e mineralogicamente carvões vegetais coletados em diferentes solos e avaliar as reações de cinética desses materiais utilizando-se o íon cálcio e o fosfato.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Identificação das amostras

Foram coletados carvões em superfície e subsuperfície em diferentes locais, como descrito no Quadro 1. Essas amostras foram coletadas com o objetivo de caracterizar carvões vegetais coletados em diferentes ambientes (contato superficial e subsuperficial com o solo; exposto diretamente a atmosfera; sem contato com o solo e produzido em condições controladas) e assim identificar as alterações desses carvões influenciadas por estes ambientes.

A amostra 1 foi coletada na sub-bacia do rio Alegre, Alegre, Espírito Santo e tinha resíduos de Argissolo Vermelho-Amarelo retidos na superfície do carvão (Figura 1). A amostra 2 foi coletada no município de Barbacena, Minas Gerais. A amostra 3 corresponde a uma madeira semi-carbonizada retirada no município de Viçosa, Minas Gerais, na qual percebe-se a queima apenas na superfície externa (Figura 2). A amostra 4 foi coletada em profundidade de 40 cm de um Latossolo de uma propriedade rural no município de Guiricema, Minas Gerais (Figura 3). Nesta área não ocorre queimadas há 20 anos e atualmente o uso é de pastagem. A amostra 5 foi coletada na superfície em uma propriedade rural do município de Juiz de Fora, Minas Gerais com atual uso de pastagem. A amostra 6 foi coletada em

Alegre, Espírito Santo. A amostra 7 foi coletada nas margens da represa da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Quadro 1. Identificação dos carvões coletados nos diferentes ambientes

Número	Identificação	Profundidade ---- cm ----	Coordenadas
1	Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES	0-20	7694295.433 S e 0227709.734 O
2	Carvão de Barbacena, MG	0-20	-
3	Carvão de madeira carbonizada, MG	0-20	-
4	Carvão de Guiricema, MG	40	21,038742 S e 42,734285 O
5	Carvão de Juiz de Fora, MG	0-20	-
6	Carvão de Alegre, ES	0-20	7694295.433 S e 0227709.734 O
7	Carvão represa UFV, Viçosa, MG	0-20	20°46'15,09"S e 42°52'27,36"O
8	Carvão do Brasilândia, MS	40	21°5'8"S e 52°19'44"O
9	Carvão de Carmo Paranaíba, MG	0-20	18°34'31"S e 46°4'33"O
10	Carvão da Mata Paraíso, Viçosa, MG	0-20	20°45'07" S e 42°55' 31"O
11	Carvão da sede da Mata Paraíso, Viçosa, MG	-	20° 45'07"S e 42° 55'31"O
12	Carvão <i>Eucalyptus</i> sp. - Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV	-	-



Figura 1. Amostra 1, carvão coletado na área de predomínio de Argissolo Vermelho-Amarelo, Alegre, ES.



Figura 2. Amostra 3, madeira semi-carbonizada coletada em Viçosa, MG.



Figura 3. Amostra 4, solo e carvão coletado no município de Guiricema, MG.

A amostra 8 também foi coletada em contato com o Latossolo Vermelho de textura média, numa propriedade particular com plantios clonais de eucalipto, com idade de 4 anos no município de Brasilândia, Mato Grosso do Sul anteriormente ocupados por pastagem (Figura 4). Os carvões coletados estavam em profundidades de aproximadamente 40 cm, onde ocorriam em abundância (Figura 5). As amostras de solos desta área foram coletadas a 40 cm de profundidade entre linhas, nas linhas de plantio e em contato com o carvão.



Figura 4. Amostra 8, solo e carvão coletado em Brasilândia, MS.

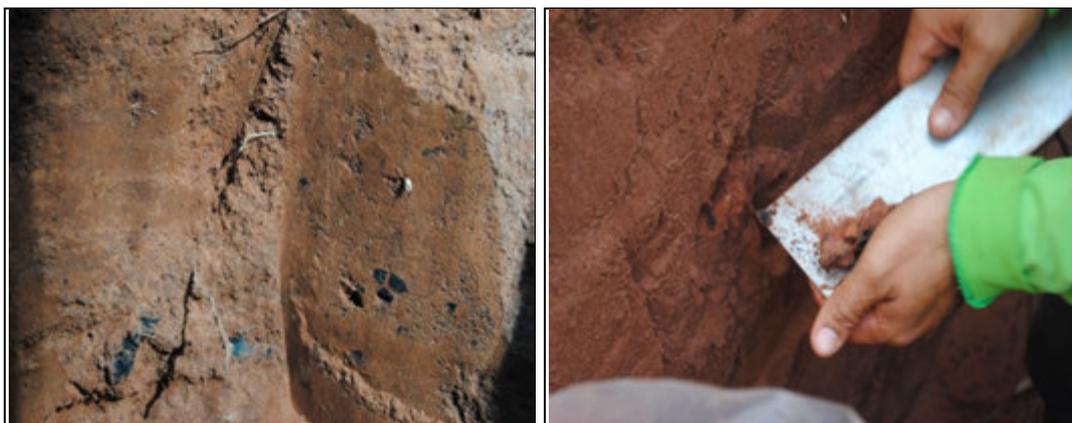


Figura 5. Latossolo Vermelho com resíduo de carvão, Brasilândia, MS.

A amostra 9 foi coletada no município de Carmo Paranaíba, Minas Gerais. A amostra 10 foi coletada na superfície do solo próximo à sede da Mata do Paraíso, Viçosa, Minas Gerais. A amostra 11 corresponde aos resíduos do incêndio ocorrido na sede da Mata do Paraíso em 2008, Viçosa, MG. A amostra 12 foi considerada amostra referência por se tratar de um carvão vegetal produzido em condições controladas no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, Departamento de Engenharia Florestal da UFV, Viçosa, Minas Gerais, a partir de madeira de *Eucalyptus sp.* (8 anos de idade) em temperatura máxima de carbonização de 470 °C, atingida após 48 horas. Na carbonização, a madeira apresentou como propriedades teor de umidade 24,09 %, densidade básica 0,57 g cm⁻³; poder calorífico 4.726,17 kcal kg⁻¹. Em relação à composição química foram encontrados 4,40 % extrativos; 28,67 % lignina total e 66,92 % de holocelulose (Cardoso, 2010).

Em relação aos dois solos coletados, foram identificados como: 13. Latossolo coletado em Guiricema, Minas Gerais; 14. Latossolo Vermelho coletada na linha de plantio, Brasilândia, MS; 15. Latossolo Vermelho coletado entre linhas de plantio, Brasilândia, MS e 16. Latossolo Vermelho em contato com carvão, Brasilândia, MS.

2.2. Caracterização química e mineralógica

As amostras dos carvões foram moídas em moinho de mesa modelo *Análítico A11 BASIC Sovereigne* e posteriormente, no almofariz de ágata. As

amostras foram passadas em peneira de 0,100; 0,149 e 0,25 mm de abertura de malha. Nas amostras peneiradas em 0,100 mm foram determinadas os teores dos elementos químicos, potencial hidrogeniônico (pH) e Ponto de Carga Zero (PCZ). As amostras de 0,149 mm foram utilizadas para determinação dos teores de carbono e determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Já as amostras peneiradas em 0,25 mm de abertura de malha foram utilizadas para o experimento de reação de cinética do fosfato e do cálcio.

2.2.1. Determinação do carbono

Foram realizadas as determinações dos teores de C em analisador elementar (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O) para quantificar o teor de carbono total. O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo método de Walkley-Black, com oxidação da matéria orgânica por via úmida, com dicromato de potássio $0,1667 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido como agente oxidante sem aquecimento e titulado com sulfato ferroso amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ conforme descrição de Mendonça & Matos (2005). Este carbono determinado pelo método Walkley-Black é considerado nesse estudo como facilmente oxidado.

Para análise do $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (‰), as amostras de carvão foram passadas em peneiras de 100 mesh (0,149 mm) e a relação ^{13}C e ^{12}C foram determinados em espectrômetro de massa de razão isotópica de fluxo contínuo (ANCA-GSL, 20-20, Sercon, Crewe, UK).

2.2.2. Determinação dos teores dos elementos nos carvões e nos solos

As concentrações de Al, As, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S e Zn foram determinados pela incineração das amostras em forno tipo mufla, com velocidade de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir $550 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas. Após a incineração, pesaram-se as cinzas, e estas foram solubilizadas em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) 1 mol L^{-1} para leitura por espectrofotometria de emissão atômica com plasma induzido (EEA-PI).

Também realizou-se a extração de cálcio em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, na proporção de massa/volume (2:50) para posterior leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.

O fósforo remanescente (P-rem) foi determinado em solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ contendo 60 mg L⁻¹ de P (KH₂PO₄), na relação carvão:solução de 2:50, com agitação durante 5 minutos e deixado em repouso por 16 horas. Após este tempo, efetuou-se a separação das fases sólida e líquida através de filtração lenta e assim determinou-se a concentração de P em solução conforme Alvarez V. et al. (2000). Os valores de P-rem foram utilizados para definir as doses adequadas para determinar a cinética de adsorção do fosfato. Esses valores foram metade das doses máximas para a determinação da capacidade máxima de adsorção de P em solo, conforme proposto por Alvarez V. et al. (2000).

Para as amostras de solos foram avaliados os atributos químicos: pH em água, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺, soma de bases (SB), H⁺+Al³⁺, CTC pH 7,0, capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe) e saturação por bases (V) pelos métodos descritos em Embrapa (1997).

2.2.3. Análises mineralógicas, Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier

As amostras passadas por peneira de 0,100 mesh foram caracterizadas por difratometria de raios X no pó (DRXP) e também as análises de espectrofotometria na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR). Utilizou-se um Espectrofotômetro Jasco FTIR 4100. Os espectros foram obtidos com 60 varreduras, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

Para a DRXP, o aparelho utilizado foi o PANalytical, modelo X^o Pert Pro com tubo de cobalto e filtro de níquel no intervalo de 2θ de 4 a 50 ° e velocidade de varredura de 10° por segundo, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram interpretados de acordo com Chen (1977), Brindley & Brown (1980).

As amostras 1, 2 e 12 foram metalizadas em películas de ouro no aparelho Sputtering-Palzers, modelo FDU-010 e submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com câmera digital acoplada, modelo 1430 VP (Zeiss, Leo), realizada no Núcleo de Microscopia e Microanálise, Centro de Ciências Biológicas, UFV.

2.2.4. Determinação do pH e Ponto de Carga Zero

Para a determinação do pH em água e em KCl 1 mol L⁻¹ foram adicionados 20 mL de solução mantendo-se a relação carvão-solução 1:20. Essa relação foi mais baixa do que a metodologia de solos devido à escassez de amostras de carvão. Após uma hora de contato, agitou-se a suspensão e foi realizada a leitura do pH em potenciômetro. De posse dos valores de pH em água e em KCl, foram determinados o ΔpH das amostras, a partir da equação $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, utilizados como referência na titulação para determinação do PCZ.

Foi também determinado o PCZ das amostras de carvão 8 e 12. Com a determinação do ΔpH das amostras, foi identificada a eletronegatividade das amostras e então realizou-se a titulação com apenas HCl 0,4 mol L⁻¹. A determinação do PCZ foi feita por meio de curvas de titulação potenciométrica de acordo com o método adaptado de van Raij, 1973. Então, foram pesadas 1 g de cada das amostras 8 e 12, colocadas em tubos de centrífuga e assim separadas em 3 grupos de seis amostras. Adicionaram-se 20 mL de uma solução de KCl para cada grupo com as seguintes concentrações: 0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ de KCl. Para cada grupo foram adicionados diferentes volumes (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mL) de HCl 0,4 mol L⁻¹. Após a adição das soluções, a mistura foi agitada por 60 minutos, seguida de repouso por 48 horas. Terminado o repouso, a mistura foi agitada e determinado o pH da suspensão.

As curvas de titulação potenciométrica foram obtidas para cada amostra plotando-se na ordenada o valor de pH e na abscissa o volume (0 a 0,5 mL) da solução de HCl 0,4 mol L⁻¹ adicionados. No cruzamento das curvas determinou-se o pH correspondente ao PCZ. O PCZ também foi determinado indiretamente, por estimativa, em todas as amostras através do

método de Uehara (1981), que utiliza a seguinte fórmula: $PCZ = 2 \text{ pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

2.3. Cinética de reação do cálcio e do fosfato com o carvão vegetal

Na determinação da cinética de reação das amostras de carvão em relação ao cálcio e ao fosfato foi utilizada como granulometria, a fração fina ($\leq 0,25$ mm). Foram escolhidos esses elementos por se tratar de um cátion e um ânion bastante comum na solução do solo e, assim, estimar reações de cargas positivas e negativas. Para isso, realizaram-se os seguintes procedimentos:

Para estimar a cinética de reação de Ca^{2+} : pesou-se 1 g de amostra e adicionaram-se 20 mL de solução de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um tubo de centrífuga de 50 mL. Após 30 minutos, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem lenta e lavadas com água destilada para retirar o excesso de K fracamente adsorvido. Após seis lavagens, as amostras foram transferidas para Erlenmeyer e colocadas para secar em estufa a 105°C . Depois de secas, pesou-se novamente para obter, por diferença, a massa remanescente, então, adicionaram-se 20 mL de solução de cloreto de cálcio, na concentração de 200 mg L^{-1} de Ca nos tempos 0, 2, 5, 10, 30, 60, 120 minutos e 3 e 16 horas. As amostras foram novamente submetidas à filtragem lenta para separar a solução de leitura para determinar a concentração de Ca^{2+} adsorvida pelo carvão por espectrofotometria de absorção atômica.

A cinética de adsorção de fosfato foi estimada utilizando 1 g de amostra para 20 mL da solução de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} contendo 60 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} de P (KH_2PO_4). Para as amostras 4 e 12 foram utilizadas concentração de 40 mg L^{-1} de acordo com os resultados de P-rem e para a amostra 13 foi utilizada uma solução preparada de 60 mg L^{-1} . As amostras foram colocadas em contato com a solução nos tempos 0, 2, 5, 10, 30, 60, 120 minutos e 16 e 24 horas com agitação contínua de 120 rpm. Após estes tempos, as amostras foram filtradas em papel filtro lento, com posterior determinação do P-rem por espectrofotometria de absorção molecular (Alvarez V. et al., 2000).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química

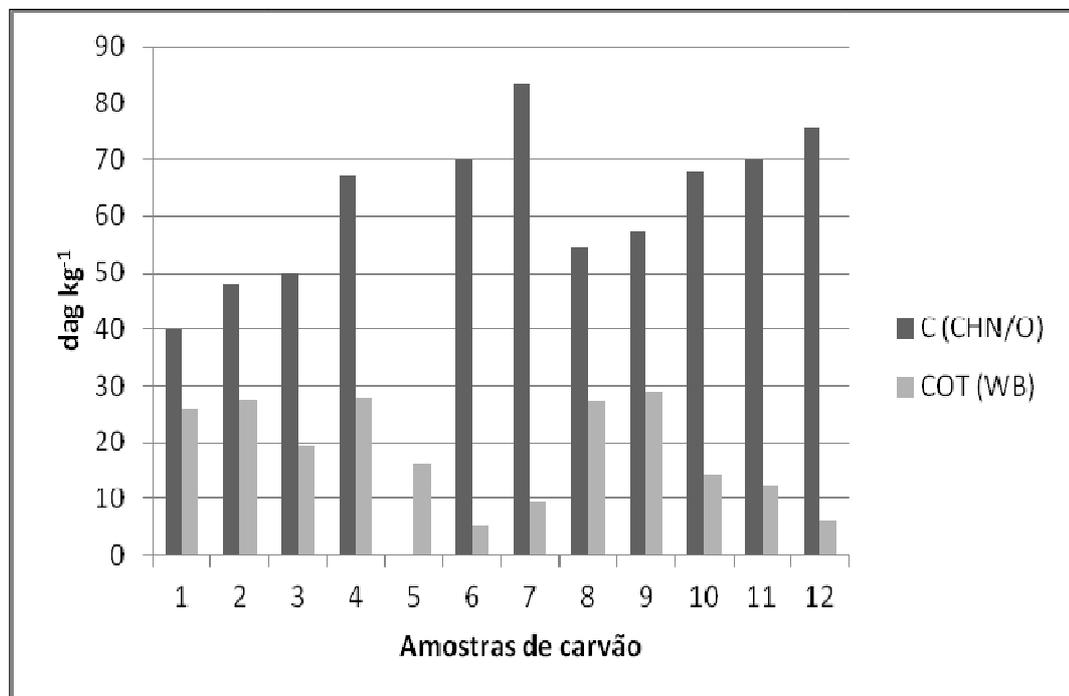
O estudo das propriedades químicas dos carvões vegetais é muito complexo devido à grande variedade de biomassas e condições de carbonização que foram submetidas. A maioria das amostras é considerada como carbono pirogênico, por se tratar de resíduos orgânicos carbonizados, resultantes de queima, natural ou incidida, da biomassa vegetal.

3.1.1. Teor de carbono

Os carvões vegetais produzidos a partir biomassa vegetal são ricos em C e contêm uma variedade de elementos oriundos de diferentes plantas. Do ponto de vista de composição, a literatura destaca como os principais constituintes da biomassa C, H e O, que volatilizam durante a desidratação e pirólise. O H e O são perdidos em quantidades proporcionalmente maiores do que C. O e H são perdidos, inicialmente, como água, e posteriormente como hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, gás hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (Antal & Grønli, 2003).

A amostra 12, que foi produzida em condições controladas em temperatura de 470 °C apresentou 75,7 dag kg⁻¹ de carbono total e 6,15 dag kg⁻¹ de carbono orgânico total (COT) pelo método Walkley-Black. O

valor mais alto de carbono total ($83,52 \text{ dag kg}^{-1}$) ocorreu na amostra 7, mas o teor de COT foi de apenas $9,35 \text{ dag kg}^{-1}$, o que demonstra alta resistência à oxidação deste C (Figura 6).



Legenda: (1) Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (2) Barbacena, MG; (3) Madeira carbonizada, MG; (4) Guiricema, MG; (5) Juiz de Fora, MG; (6) Alegre, ES; (7) Represa UFV, MG; (8) Brasilândia, MS (9) Carmo Paranaíba, MG; (10) Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (11) Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (12) Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV (sem contato com o solo).

* A amostra 5 não foi possível a determinação de C total pelo analisador elementar (CHN/O).

Figura 6. Teores de C total (CHN/O) e COT (Walkley-Black) nas amostras de carvão de diferentes ambientes.

As amostras que estavam em contato diretamente com o solo (amostras 1, 2, 4 e 8) apresentaram valores mais altos de COT pelo método Walkley-Black, o que sugere que os componentes dos solos favorecem a oxidação desse carbono. Os valores de COT dos solos estudados que continham carvão foram muito baixos, de 1 a $0,41 \text{ dag kg}^{-1}$. Sendo os valores no Latossolo coletado em Guiricema, MG de $0,92 \text{ dag kg}^{-1}$; Latossolo Vermelho coletado em Brasilândia, MS de $1,0 \text{ dag kg}^{-1}$ na linha de plantio; $0,41 \text{ dag kg}^{-1}$ entre linha de plantio e $0,70 \text{ dag kg}^{-1}$ em contato com o carvão. Esses valores demonstram a capacidade de retenção de C pelo carvão vegetal ou carbono pirogênico nesses solos.

O teor médio de C nos carvões em contato com o solo foi de 58 dag kg⁻¹ e dos carvões sem contato com o solo foi de 71,19 dag kg⁻¹. A fração do C quantificada pelo método Walkey- Black foi, em média, 21 dag kg⁻¹ nos carvões em contato com o solo e 11 dag kg⁻¹ sem contato com o solo. Dessa forma, tanto os carvões vegetais coletados em diferentes solos quanto os das TPIs identificados na literatura garantem longa retenção do carbono no solo, processo este que pode delongar centenas a milhares de anos.

Siebeneichler (2011) encontrou em madeira de eucalipto 46,9, 0,62, 6,46 e 45,8 dag kg⁻¹ de C, N, H e O, respectivamente. Este autor observou que com aquecimento a 400 °C, parte desses elementos se perdeu, sendo que a partir dessa temperatura, a maior parte da redução de massa dos carvões ocorreu pela perda de O e H, enquanto a volatilização do C e de N passou a ser muito lenta. Como consequência, o teor de a 87 dag kg⁻¹ da massa do carvão produzido a 700 °C. Antal e Grønli (2003) encontraram cerca de 40 a 50 dag kg⁻¹ de C em peso, na biomassa carbonizada, para a ordem de 70 a 80 dag kg⁻¹ após a pirólise entre 250 °C e 600 °C. A carbonização aumenta o C para mais de 90 % (Antal & Grønli, 2003).

Silva (2008), estudando Terras Pretas de Índios (TPIs) entre Coari e Manaus-AM, encontrou teores de COT que variaram de 2,6 a 6 dag kg⁻¹ nas camadas de 0 a 40 cm de profundidade. Os solos adjacentes apresentam teores de COT de 3,0 dag kg⁻¹ na mesma profundidade (Rodrigues, 1996; Lima, 2001). Os teores mais elevados de COT das TPIs são atribuídos ao acúmulo de material orgânico (Kern & Kämpf, 1989) e, principalmente, aos resíduos de queimadas (Smith, 1980), principalmente o carvão vegetal de origem pirogênica (Glaser et al., 2000). De acordo com Pabst (1991), esses compostos orgânicos das TPIs podem ser seis vezes mais estáveis que os de solos não antrópicos. A elevada fertilidade desses solos está relacionada ao teor de C.

3.1.2. Razão isotópica

Em relação à variação isotópica, as amostras se mostraram bastante heterogêneas. A razão isotópica ¹³C/¹²C foi determinada para que se

pudesse identificar a que grupo de espécies vegetais os carvões coletados pertencem. As plantas com via fotossintética C3 resultam em valores de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ relativamente baixos, de -32 a -23‰, com média de -27‰. Já as plantas C4 têm valores mais altos, de -15 a -9‰, com média de -13 ‰ (Oliveira, 2002). As amostras 11 e 12, cujo material de origem era eucalipto, planta C3, os valores de razão isotópica do $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ foram de -28,71 e -27,16‰, respectivamente (Quadro 2). Nas amostras 4, 6, 7, 8, 9 e 10, a razão isotópica do $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ também está relacionada às plantas com via fotossintética C3. Nas demais amostras (1, 2 e 5) o material de origem foi heterogêneo, podendo ser contribuição de C proveniente de plantas C3. Carvão C4 mais compostos orgânicos provenientes de plantas C3.

Quadro 2. Valores isotópicos ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ‰) das amostras de carvão do presente trabalho

Amostras		$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (‰)
1	Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES	-21,86
2	Barbacena, MG	-20,87
4	Guiricema, MG	-25,68
5	Madeira carbonizada, MG	-21,62
6	Alegre, ES	-24,69
7	Represa UFV, Viçosa, MG	-25,14
8	Brasilândia, MS	-24,82
9	Carmo Paranaíba, MG	-24,53
10	Mata Paraíso, Viçosa, MG	-24,97
11	Sede Mata Paraíso, Viçosa, MG	-28,71
12	Eucalyptus sp.(Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV)	-27,16

3.1.3. Concentração dos elementos químicos nos carvões e nos solos após calcinação

Em todas as amostras, os teores dos macronutrientes (Ca, Mg, K, S,P) e micronutrientes (Fe, Mn, B, Zn, Cu, Ni) foram baixos (Quadro 3). Em relação aos micronutrientes nas amostras de carvões coletados em contato com o solo, o mais abundante foi de Fe com teores entre 4,23 a 808,24 mg kg⁻¹. A amostra 1 com 808,24 mg kg⁻¹ e amostra 4, com 757,72 mg kg⁻¹ sofreram bastante interferências dos solos que estavam em contato apresentando valores muito superiores ao encontrado na literatura no que se refere ao teor de Fe em eucalipto (150 - 200 mg kg⁻¹) (Abreu et al., 2007).

Em relação às amostras 4 e 8 que estavam em contato direto com o solo em profundidade de 20-40 cm, os teores de macro e micro nutrientes foram mais elevados do que nas demais amostras. Os maiores teores de Ca foram na amostra 1, com 20,27 g kg⁻¹ e na amostra 4, com 12,88 g kg⁻¹. Em relação aos demais macronutrientes, os teores foram análogos, exceção do P na amostra 6, com 3,06 g kg⁻¹. A amostra 1 e 8 também apresentaram altos teores de Al, com 18,51 g kg⁻¹ e 10,47 g kg⁻¹, respectivamente.

Comparando as amostras de carvões 4 (Guiricema) e 8 (Brasilândia, MS) com seus respectivos solos que estavam em contato, amostra 13, Latossolo Vermelho-Amarelo (Guiricema, MG) e amostra 14, Latossolo Vermelho (Brasilândia, MS) (Quadro 4), alguns elementos apresentaram diferenças significativas. As amostras de carvão (4 e 8) obtiveram teores maiores de Ca, K, Fe. O teor de Ca²⁺ na amostra 4 foi de 12,88 g kg⁻¹ enquanto no solo, amostra 13, foi de 0,15 g kg⁻¹; o mesmo ocorreu com a amostra 8, com 2,61 g kg⁻¹ e o solo, amostra 14, foi de 0,04 g kg⁻¹. A maior diferença foi nos teores de Fe, onde na amostra 4 foi de 757,72 mg kg⁻¹ e 238,2 mg kg⁻¹ na amostra 13; na amostra 8 e 14 foram de 288,74 e 185,1 mg kg⁻¹, respectivamente. As amostras 13 e 14 apresentaram teores maiores de Mg, com 0,08 mg kg⁻¹ e 25,6 mg kg⁻¹ em relação as amostras de carvões (4 e 8). O valor de Al na amostra 8 foi de 10,47 g kg⁻¹ enquanto na amostra 14 foi de 4,18 g kg⁻¹.

Quadro 3. Concentração dos elementos nas amostras de carvão, calcinados a 500°C, coletados em diferentes ambientes

Amostra	Al	Ca	Mg	K	S	P	Fe	Mn	B	Zn	Cu	Ni	Ba	Na	As	Pb	Cr
	g kg ⁻¹						mg kg ⁻¹										
1	18,51	20,27	1,24	0,25	-	-	808,24	77,78	-	3,50	6,16	-	-	71,06	2,58	-	4,47
3	0,96	1,50	0,01	0,82	5,16	0,04	158,32	13,71	2,77	6,26	7,01	-	9,53	136,15	-	-	0,11
4	5,61	12,88	0,06	0,35	0,36	0,03	757,72	133,84	9,45	25,55	25,85	36,74	-	59,78	10,04	18,68	1,42
5	0,31	1,58	0,01	0,35	0,13	0,03	63,05	22,07	0,41	3,07	3,98	1,57	12,91	30,99	0,30	-	1,17
6	5,57	0,92	0,01	0,17	0,03	3,06	181,27	43,58	-	-	3,79	2,67	157,29	94,53	0,73	-	-
7	1,03	1,59	0,03	0,37	0,15	0,04	140,13	77,58	0,36	12,53	6,21	0,44	4,51	53,72	0,58	-	-
8	10,47	2,61	0,05	0,17	0,13	0,01	288,74	163,46	4,64	-	8,96	3,02	498,76	55,03	9,21	29,33	9,88
9	0,73	2,04	0,00	0,42	0,23	0,10	184,81	31,91	10,14	2,11	18,90	0,63	75,99	91,06	0,62	10,57	-
10	0,44	1,75	0,01	0,35	0,59	0,46	118,83	43,76	0,83	47,01	571,94	1,03	10,41	671,38	97,43	-	-
11	0,15	0,34	0,06	0,03	0,19	1,46	4,88	-	-	-	132,08	-	-	-	149,84	-	117,56
12	0,11	1,08	0,01	0,96	0,09	0,09	4,23	21,91	2,77	3,29	18,30	0,19	6,93	48,69	1,82	-	7,92

*A amostra 2 não foi analisada devido à indisponibilidade de material.

Quadro 4. Concentração dos elementos nas amostras de solos

Amostra	Al	Ca	Mg	K	Fe	Mn	Na	Cr	As
	g kg ⁻¹				mg kg ⁻¹				
13	5,59	0,15	0,08	0,02	238,2	10,4	84,2	1,25	0,38
14	4,18	0,04	25,6	0,02	185,1	-	77,1	0,5	-

A amostra controle (12) apresentou baixos teores dos elementos analisados, mas em relação às demais amostras em contato superficial com os solos, os teores foram equivalentes, como o Ca ($1,08 \text{ g kg}^{-1}$), K ($0,96 \text{ g kg}^{-1}$); P ($0,09 \text{ g kg}^{-1}$); Mn ($21,91 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cu ($18,30 \text{ mg kg}^{-1}$).

As amostras em contato com o solo apresentaram mais nutrientes do que as amostras sem contato. Pode-se inferir que essas concentrações são originadas da biomassa carbonizadas como também pela troca iônica com a solução do solo em contato.

Em geral, as concentrações desses nutrientes foram baixas, mas os valores se aproximam ao compará-los com as concentrações médias dos macronutrientes em diferentes partes do eucalipto. A variação da quantidade de nutrientes nas várias partes da árvore de *Eucalyptus citriodora* com idade de sete anos foi determinado por Barros, 1990, os teores de N, P, K, Ca e Mg em kg ha^{-1} : para folha, 51,8; 3,7; 47,2; 13,2 e 3,6; para o lenho, 80,8; 10; 92,9; 221,4 e 30,9; para a casca, 58,6; 7,4; 126,9; 221,6 e 45,7 e para o galho, 45,7; 1,9; 21,4, 20 e 12,9.

Cárdenas (1987) identificou na árvore total de *Eucalyptus grandis* do litoral norte do Espírito Santo, em 111 t/ha de biomassa, os teores de para N, P, K, Ca e Mg foram respectivamente, $206,9 \text{ kg ha}^{-1}$; $8,7 \text{ kg ha}^{-1}$; $121,7 \text{ kg ha}^{-1}$; $473,9 \text{ kg ha}^{-1}$ e Mg $60,6 \text{ kg ha}^{-1}$. Já os nutrientes removidos pelo tronco do eucalipto, em kg ha^{-1} , foram de 106,4 de N; 159,6 de P; 121,7 de K; 404,0 de Ca; 49,4 de Mg.

A biomassa deve ser considerada como uma importante reserva de nutrientes. Em função dessas informações estima-se a retirada de nutrientes, bem como o retorno deles no resíduo vegetal deixado sobre o solo.

Durante a degradação térmica, o íon potássio e cloreto são altamente móveis e começam a vaporizar a temperaturas relativamente baixas (Yu et al., 2005). O Ca^{2+} , localizado principalmente na parede celular e ligado a ácidos orgânicos. O Si está presente nas paredes celulares como sílica ou como opala fitólitos (Marschner, 2008). Por sua vez, Ca e Si, são liberados em temperaturas mais elevadas do que K^+ e Cl^- (Bourke, 2006). O Mg é tanto ionicamente quanto covalentemente ligado às moléculas orgânicas e só se vaporiza sob temperaturas altas. Outros elementos, como Fe e Mn,

existem formas orgânicas e inorgânicas na biomassa. O P e S são associados a compostos orgânicos complexos dentro da célula e são relativamente estáveis a baixas temperaturas de degradação. O N está associado com um número de diferentes moléculas orgânicas e pode ser liberado relativamente sob baixas temperaturas (Schnitzer et al., 2007).

A influência de matérias-primas é particularmente evidente no caso do P total, onde Chan & Xu (2009) encontraram maiores teores destes elementos em biocarvões produzidos a partir de matérias-primas de origem animal, como lodo de esgoto e cama de frango, em relação às aquelas de origem vegetal, como a madeira. Os intervalos dos nutrientes encontrados por estes autores foram para o N total de 1,8 a 56,4 g kg⁻¹; P total de 2,7 a 480 g kg⁻¹ e K total de 1,0 a 58 g kg⁻¹.

Foram encontrados em amostras de carvão alguns elementos-traços, como As, Cr e Pb, conforme Quadro 3. Os valores de As e Cr na amostra 10 foram de 592,49 e 960,81 mg kg⁻¹ e na amostra 11 de 147,73 e 226,29 mg kg⁻¹, respectivamente. Estes podem estar associados a algum tratamento da madeira, pois são amostras retiradas próximo a sede construída da Mata do Paraíso.

Outra relevância são os valores distintos dos elementos tóxicos As e Cr nas amostras 4 e 8 em relação às amostras 13 e 14. Nas amostras 4 e 13, o valor de As foi de 10,04 e 0,38 mg kg⁻¹ e de Cr, 1,42 e 0,38 mg kg⁻¹, respectivamente. Nas amostras 8 e 14, os valores de As foram 9,21 e 0,03 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os elementos-traço podem causar impactos negativos, como a contaminação dos solos e recursos hídricos, mesmo presentes em baixas concentrações (usualmente < 0,1 dag kg⁻¹) em solos e plantas (Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995; Essington, 2003). De acordo com Guilherme (2005), a toxicidade relativa das plantas é de 5-20 g kg⁻¹ para o As, de 5-30 g kg⁻¹ para o Cr e de 30-300 g kg⁻¹ para o Pb. Para os solos, os valores orientadores de referência de prevenção são, em mg kg⁻¹: As (15), Cd (1,3), Co (25), Ba (150), Cu (60), Ni (30), Pb (72), Zn (300) e Mo (30) (CONAMA, 2009).

Alguns elementos encontrados nessas amostras de carvões em contato com o solo podem ser oriundos de fertilizantes ou corretivos, como o

calcário. Kabata-Pendias & Pendias (2001) identificaram, em algumas fontes agrícolas de calcário e fertilizante de fosfato, concentrações, em mg kg^{-1} , respectivamente, de As (0,1-24; 2-1200); Cd (0,04-0,1; 2-1500); Pb (20-1250; 7-225); Cr (10-15; 66-245); Ni (10-20; 7-225); Zn (10-450; 50-1450), dentre outros.

3.1.3.1 Cálcio trocável

Dentre as amostras de carbono pirogênico estudadas que estavam em contato com solo, os teores de Ca^{2+} , extraídos com solução KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foram maiores que os solos correspondentes (Quadro 5). A amostra 4 possui valores de $1,96 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, enquanto o solo correspondente (amostra 13) apresentou teores de $0,91 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O mesmo ocorreu na amostra 8, que foi 23,96 vezes superior ao solo correspondente (amostra 14). Falcão et al. (2003) identificaram nos horizontes antrópicos das TPIs teores de Ca trocável acima de $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Esses valores são possíveis devido ao tempo e à oxidação do carbono nesses solos. Em geral, as amostras apresentaram valores de Ca^{2+} superiores ao carvão produzido em condições controladas (amostra 12) e que não teve contato com o solo.

3.1.3.2. Fósforo remanescente

A determinação do P-rem apresenta estreita relação com a capacidade tampão e com a capacidade máxima de adsorção de fosfato totalmente necessárias para determinações físico-químicas do fósforo no solo (Alvarez, V, 2000). Para isso, determina-se o P-rem nas amostras de carvões para assim quantificar essa capacidade tampão e também a adsorção de P. Os resultados dos teores de P-rem variaram de 14,81 a 57,9 mg L^{-1} (Quadro 6). Esses teores englobam desde as classes baixa até a extremamente alta, de acordo com os níveis de adsorção de fosfato (Alvarez V. et al., 2000).

Quadro 5. Concentração de cálcio trocável em amostras de carvão (1 a 12) e de solos (13 a 16) de diferentes ambientes

Carvão/solo	Ca ²⁺
	----- cmol _c kg ⁻¹ -----
1	2,29
3	2,47
4	1,96
5	6,25
6	1,03
7	0,83
8	6,71
9	2,03
10	3,27
11	8,77
12	1,16
13	0,91
14	0,28
15	0,21

Legenda: (1) Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (2) Barbacena, MG; (3) Madeira carbonizada, MG; (4) Guiricema, MG; (5) Juiz de Fora, MG; (6) Alegre, ES; (7) Represa UFV, MG; (8) Brasilândia, MS (9) Carmo Paranaíba, MG; (10) Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (11) Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (12) Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV (sem contato com o solo). (13) Latossolo Guiricema; (14) Argissolo com carvão do Mato Grosso do Sul; (15) Argissolo (linhas de plantio) do Mato Grosso do Sul. *A amostra 2 não foi analisada devido à indisponibilidade de material.

Quadro 6. Concentração de fósforo remanescente em amostras de carvão (1 a 12) e de amostras de solos (13 a 15) de diferentes ambientes

Carvão/solo	P-rem
	----- mg L ⁻¹ -----
1	21,37
3	54,43
4	37,00
5	47,48
6	46,48
7	49,22
8	14,81
9	19,51
10	48,16
11	50,41
12	57,90
13	23,23
14	38,04
15	34,61

Legenda: (1) Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (2) Barbacena, MG; (3) Madeira carbonizada, MG; (4) Guiricema, MG; (5) Juiz de Fora, MG; (6) Alegre, ES; (7) Represa UFV, MG; (8) Brasilândia, MS (9) Carmo Paranaíba, MG; (10) Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (11) Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (12) Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV (sem contato com o solo). (13) Latossolo Guiricema; (14) Argissolo com carvão do Mato Grosso do Sul; (15) Argissolo (linhas de plantio) do Mato Grosso do Sul. *A amostra 2 não foi analisada devido à indisponibilidade de material.

De modo geral, os teores de P-rem são maiores nos carvões considerados puros, sem contato com o solo, o que indica menor adsorção de fosfato. Esse processo pode estar associado a maiores teores de cálcio e teores mais baixos de alumínio e ferro (Sousa et al., 2006).

As amostras que estavam em contato com o solo (1, 4, 8 e 9) apresentaram os menores valores de P-rem, o que pressupõe uma maior capacidade tampão destes e uma maior adsorção de P. Os valores baixos de P-rem das amostras 1, 8 e 9 podem estar associado aos minerais como caulinita e gibbsita identificados através das análises mineralógicas como também pelos altos teores de Fe. Podem ocorrer reações de precipitação do P com formas iônicas de Al e Fe em meio ácido e Ca^{2+} em meio básico, formando compostos de baixa solubilidade (Novais & Smyth, 1999).

O processo de adsorção de P pelos óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio é um dos principais fatores envolvidos na insolubilização desse nutriente em solos tropicais (Lopes & Cox, 1979). A goethita é considerada a principal responsável pelo fenômeno de adsorção de P nos solos do Brasil Central (Bahia Filho et al., 1983). Essa maior capacidade de adsorção de P pelos solos goethíticos foi, também, constatada por Curi & Franzmeier (1984), sendo creditada à facilidade de acesso do fosfato aos grupos OH^- de superfície (Frossard et al., 1994). Ocorrem, também, reações de adsorção de fosfato por minerais de argila que apresentam grupos OH expostos, tal como a caulinita, que apresenta alta afinidade pelo fosfato (McBride, 1985). De acordo com esse autor, em condições de solo ácido, o íon fosfato reage rapidamente com o octaedro de Al, pela substituição dos grupos OH localizados na superfície do mineral, formando complexos de esfera interna.

3.1.4. pH em água e em KCl

Os valores de pH em H_2O nas amostras de carvões em contato com o solo variaram de 4,42 a 7,24 com média de 6,8. O pH em KCl variou na faixa de 2,91 a 6,88, com média de 4,68. Já os carvões que não tiveram contato com o solo (amostras 10, 11 e 12) apresentaram valores de pH em H_2O entre 4,94 e 5,22 e de pH em KCl de 2,98 a 4,63. Nas amostras de solos, os

resultados foram semelhantes aos dos carvões coletados. Nas amostras 4 e 8, os valores de pH em H₂O foram 5,68 e 4,91 enquanto nos solos correspondentes foram de 5,67 e 5,52, respectivamente (Figura 7).

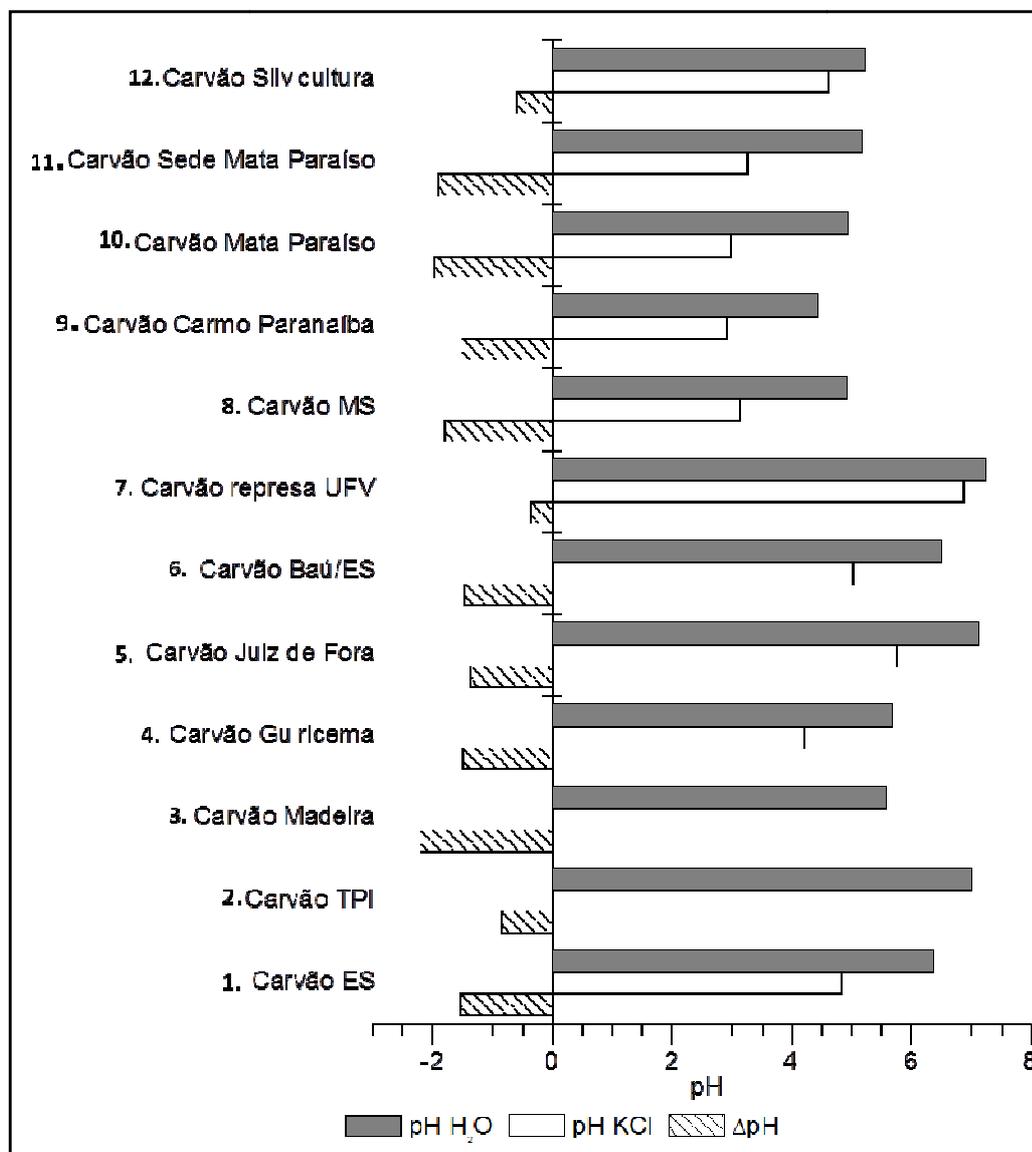


Figura 7. Valores de pH das amostras de carvão coletadas em diferentes ambientes.

De acordo com Lehmann (2007) o pH do biocarvão pode variar amplamente entre 4 e 10 para a mesma matéria-prima e até mais para diferentes biomassas. Em um experimento em vasos, foi aplicado biocarvão em solo ácido e avaliado o pH que aumentou em 0,36 e 0,75 unidades, com e sem fertilizante, respectivamente (Lehmann et al., 2005).

Vários estudos têm demonstrado que o carvão vegetal pode modificar o pH do solo, normalmente pelo aumento do pH em solos ácidos (Mbagwu 1989; Matsubara et al., 2002; Lehmann et al., 2006). Um aumento no pH proporcionado pelo carvão vegetal aos solos ácidos é devido a uma aumento da concentração de metais alcalinos terrosos e alcalinos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , e K^+), óxidos de ferro e alumínio e uma concentração reduzida de Al^{3+} (Steiner et al., 2007).

O ΔpH fornece informações sobre o balanço de cargas elétricas no solo e também sobre o grau de intemperização. O ΔpH da amostra 12 de carvão sem contato com o solo foi de -0,59. Em todas as amostras, o valor de ΔpH é negativo, caracterizando eletronegatividade no balanço de cargas. Em amostras de TPI coletadas por Falcão et al. (2003) no Amazonas, o ΔpH foi mais negativo (-1,48) e a amplitude de variação encontrada foi associada a uma concentração de Al^{3+} trocável mais elevada (Fassbender, 1980). Nos carvões estudados, as maiores amplitudes do ΔpH foram dos carvões que estavam em contato com o solo, entre -1,37 a -2,02. Nestes estudos fica claro a interferência dos componentes do solo nas características do carvão, sendo assim, existe uma relação destes valores de ΔpH ao balanço de cargas negativas e a presença de argilas silicatadas (caulinita) presentes em algumas amostras destes carvões. Essas cargas negativas podem ser resultado da dissociação dos grupos funcionais presentes na estrutura destes carvões.

3.1.5. Ponto de carga zero

Nas amostras estudadas, os valores de ΔpH foram negativos, isto indica predomínio de cargas negativas sobre as cargas positivas. Portanto, os carvões analisados possuem diferentes características entre si (material de origem, temperatura de carbonização, influência do sistema-solo, etc.), mas com semelhante comportamento no que se refere à adsorção de íons.

A amostra 8 possui valor de PCZ na faixa de 2 - 2,5, ou seja, nesta faixa de pH as cargas positivas e negativas se igualam e a carga líquida é igual a zero. Neste material existem várias características peculiares devido a interferência dos componentes do solo em que estavam em contato, como

por exemplo, a presença da caulinita (PCZ entorno de 4,6). Mesmo assim, houve pouca influência dos componentes dos solos para uma elevação do valor do PCZ (Figura 8).

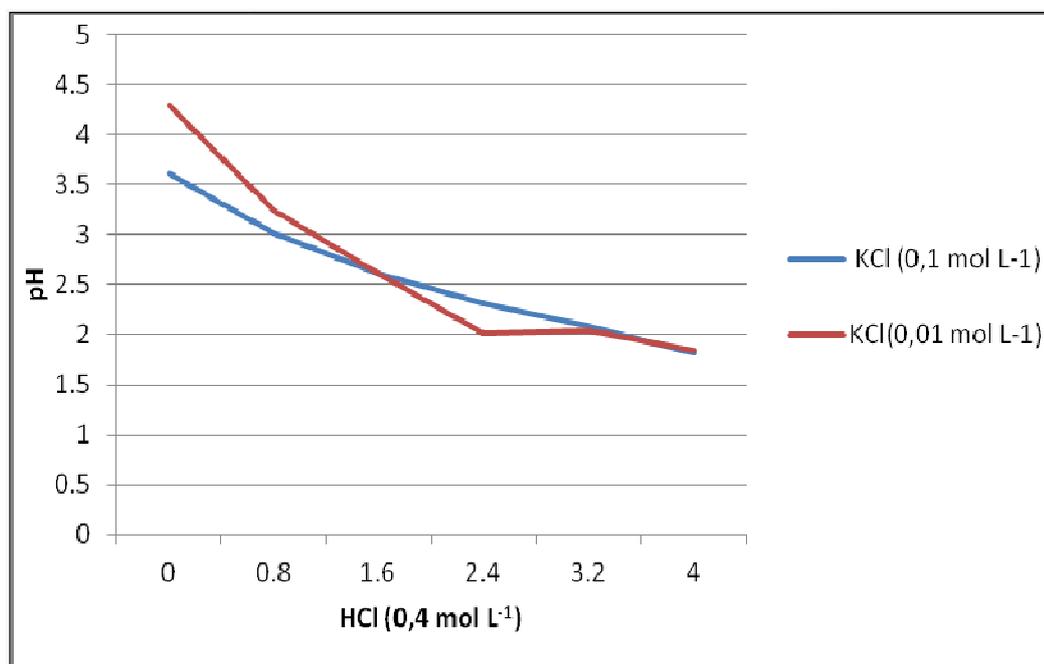


Figura 8. Valor de pH de equilíbrio em função das diferentes doses de KCl da amostra 8, carvão coletado em Brasilândia, MS.

Já a amostra 12, carvão vegetal produzido em condições controladas e que não houve contato com o solo, o valor do PCZ (próximo a 2), conforme Figura 9, foi semelhante ao da amostra 8.

Calculando-se o valor do PCZ pela expressão: $PCZ = 2 \text{ pH}_{KCl} - \text{pH}_{H_2O}$, verifica-se que os valores para estas amostras que foram feitas titulação potenciométrica seria: 1,33 para amostra 8; 4,04 para amostra 12. Na Figura 10 são apresentados estes resultados e das demais amostras de carvão. Portanto, percebe-se que dependendo do método de obtenção do PCZ, os valores irão variar.

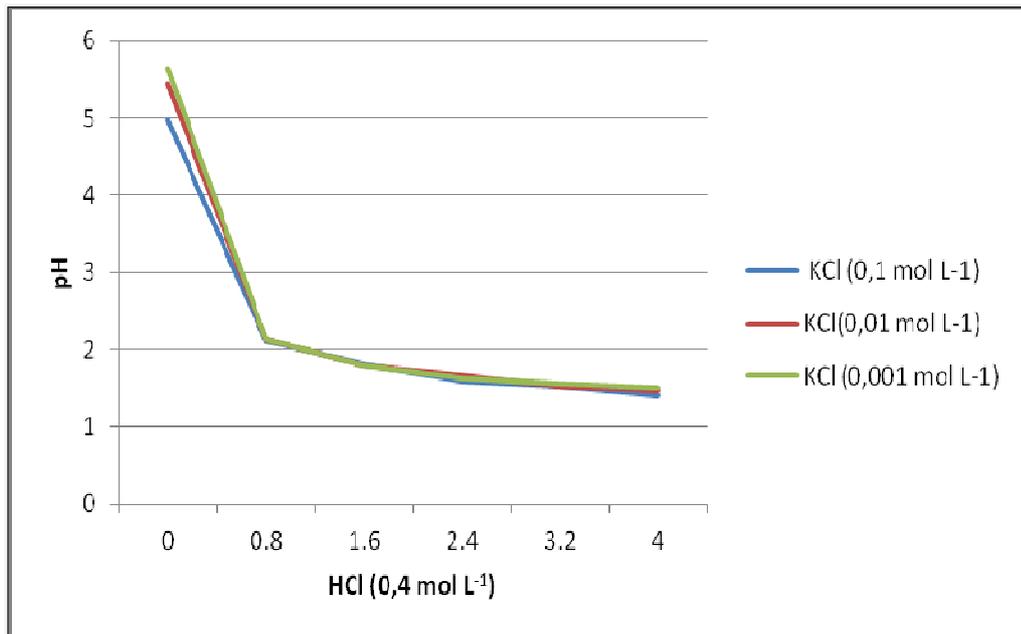
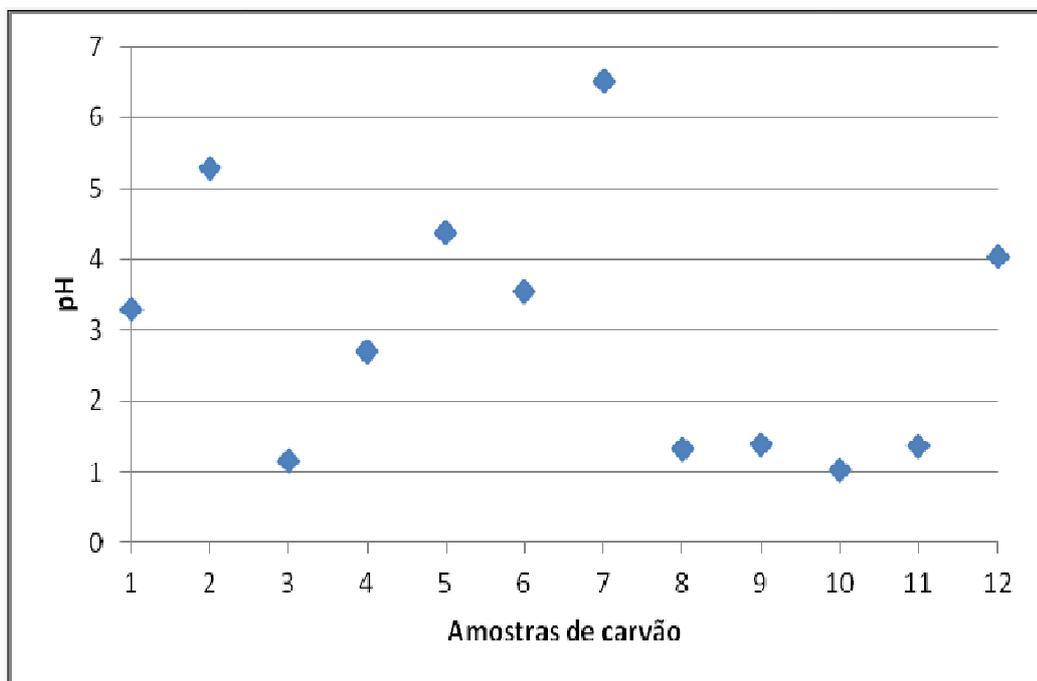


Figura 9. Valor de pH de equilíbrio em função das diferentes doses de KCl da amostra 12, carvão de eucalipto produzido no Laboratório de Painéis e Energia, UFV.



Legenda: (1) Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (2) Barbacena, MG; (3) Madeira carbonizada, MG; (4) Guiricema, MG; (5) Juiz de Fora, MG; (6) Alegre, ES; (7) Represa UFV, MG; (8) Brasilândia, MS (9) Carmo Paranaíba, MG; (10) Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (11) Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (12) Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV (sem contato com o solo).

Figura 10. Valores de PCZ ($PCZ = 2 \text{ pH}_{KCl} - \text{pH}_{H_2O}$) das amostras de carvões coletadas em diferentes ambientes.

3.2. Teores de cinzas

Em relação aos minerais encontrados nos carvões vegetais, estudos demonstram que as condições da matéria-prima e o processo de pirólise controlam a distribuição e quantidade desses minerais. Grande parte do conteúdo mineral na matéria-prima permanece no biocarvão onde é concentrada devido à perda de C, H O e durante a pirólise.

O peso das cinzas variou significativamente nas amostras estudadas, principalmente devido à heterogeneidade dos materiais de origem. De acordo com a incineração das amostras a 550 °C, os valores de cinzas foram proporcionalmente maiores nas amostras 1, 4 e 8 com valores de 20,49; 14,29 e 11,76 % em peso de cinzas (Quadro 7). Esses materiais continham perceptivelmente muitos resíduos de componentes do solo. As amostras de carvões sem contato com solo (amostras 10, 11 e 12) apresentaram um teor médio de cinzas entorno de 1,60 %. O resíduo mineral correspondeu apenas 0,03 g nessas amostras. Nas amostras de solos o teor médio de cinzas foi de 1,9 %, sendo 96 % da massa referente ao conteúdo mineral presente nestes solos. Raveendran et al. (1995) encontraram teores de cinzas <1 % em peso, enquanto cascas de palha de grama, e grãos, que têm alto conteúdo de sílica, pode ter tanto como 24 % do peso em cinzas.

Quadro 7. Valores de cinza das diferentes amostras de carvões

Amostra	Massa (g)		%
	Carvão	Cinza	
1	2,05	0,42	20,49
3	1,51	0,03	1,99
4	2,03	0,29	14,29
5	1,05	0,02	1,90
6	1,50	0,02	1,33
7	1,06	0,06	5,66
8	2,04	0,24	11,76
9	0,99	0,04	4,04
10	2,02	0,04	1,98
11	1,05	0,03	2,86
12	2,00	0,02	1,00

Legenda: (1) Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (2) Barbacena, MG; (3) Madeira carbonizada, MG; (4) Guiricema, MG; (5) Juiz de Fora, MG; (6) Alegre, ES; (7) Represa UFV, MG; (8) Brasilândia, MS (9) Carmo Paranaíba, MG; (10) Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (11) Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo); (12) Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV (sem contato com o solo).

3.3. Características mineralógicas

Foi identificada na DRXP, em todas as amostras em contato com o solo, a presença de caulinita (7,16; 3,57; 4,33; 2,49; 2,28 Å); quartzo (3,34; 4,25; 1,81 Å); grafite (3,36; 1,67; 2,03 Å). Nas amostras 1 e 2 foi detectada também a presença da gibbsita (4,85; 4,37; 4,32; 2,38 Å) (Figuras 11 e 12).

Nas amostras de carvões que estão apenas na superfície do solo (amostras 3, 5, 7 e 9) este contato não influenciou consideravelmente na mineralogia. Nestas amostras foram encontradas apenas quartzo e grafite. Na amostra 9, madeira semi-carbonizada coletada na represa da UFV não foi identificado nenhum mineral.

Comparando a mineralogia das amostras 4 e 8 com seus respectivos solos que estavam em contato, eles se mostraram semelhantes entre si. Na fração argila do solo do município de Guiricema, MG foram detectados os minerais caulinita, goethita e hematita (Figura 13). Na amostra de carvão apresentou picos de grafite. Na amostra 8 foram identificados picos de caulinita, quartzo e grafite, já na fração argila do Latossolo coletado nesta área foi detectada a presença de caulinita, hematita e goethita (Figura 14).

Nos carvões produzidos a partir de madeira de eucalipto e sem contato com o solo, os difratogramas foram essencialmente amorfos, com apenas alguns picos de grafite (Figura 15).

Foi encontrado por Joseph & Amonette (2009), diferentes minerais no biocarvão que incluem silvinita, quartzo, sílica amorfa, calcita, hidroxiapatita e em menores proporções, fosfatos de cálcio, anidrita, nitratos variados, óxidos e hidróxidos de Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn ou Fe. A sílica amorfa aos raios X é de particular interesse, uma vez que normalmente está na forma de fitólitos (Parr e Sullivan, 2005).

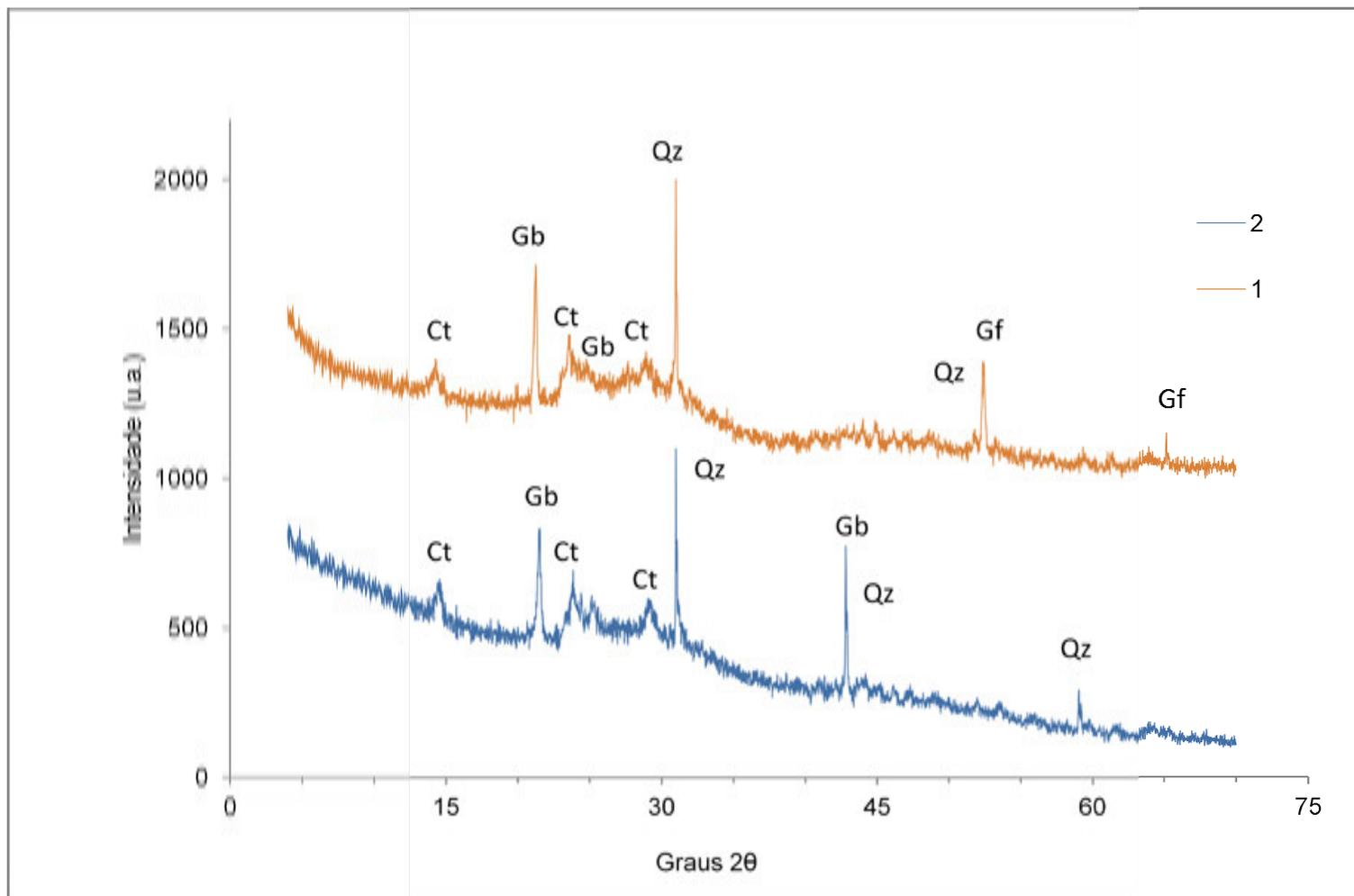


Figura 11. Difratograma de raios X da amostra 1, Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES e da amostra 2, Carvão de Barbacena, MG. Legenda: Ct: caulinita; Gb: gibbsita; Qz: quartzo; Gf: grafite.

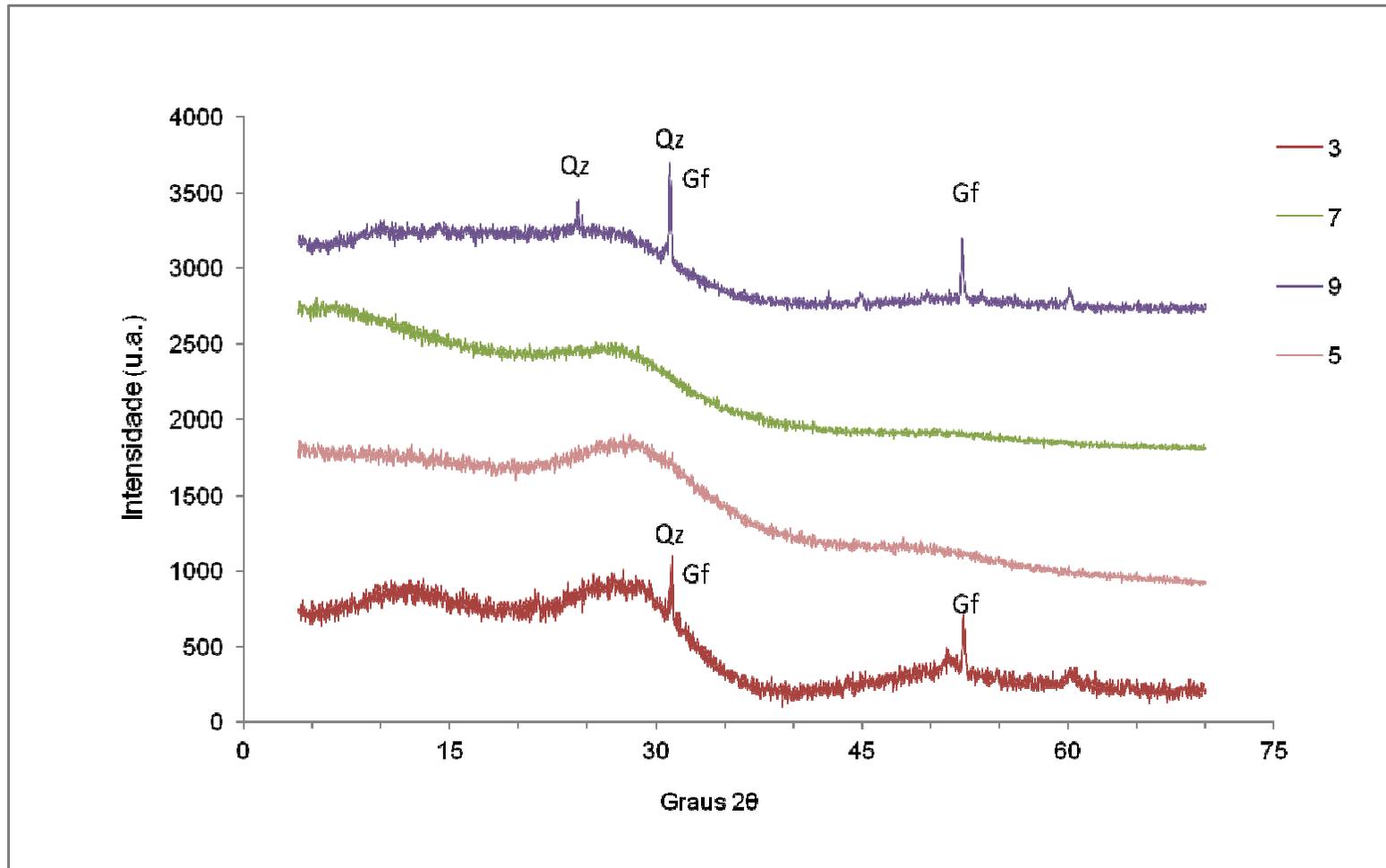


Figura 12. Difratoograma de raios X das amostras de carvões: 3 (Madeira carbonizada, MG); 5 (Juiz de Fora, MG); 7 (Carvão represa UFV, MG) e 9 (Carmo Paranaíba, MG). Legenda: Qz: quartzo; Gf: grafite.

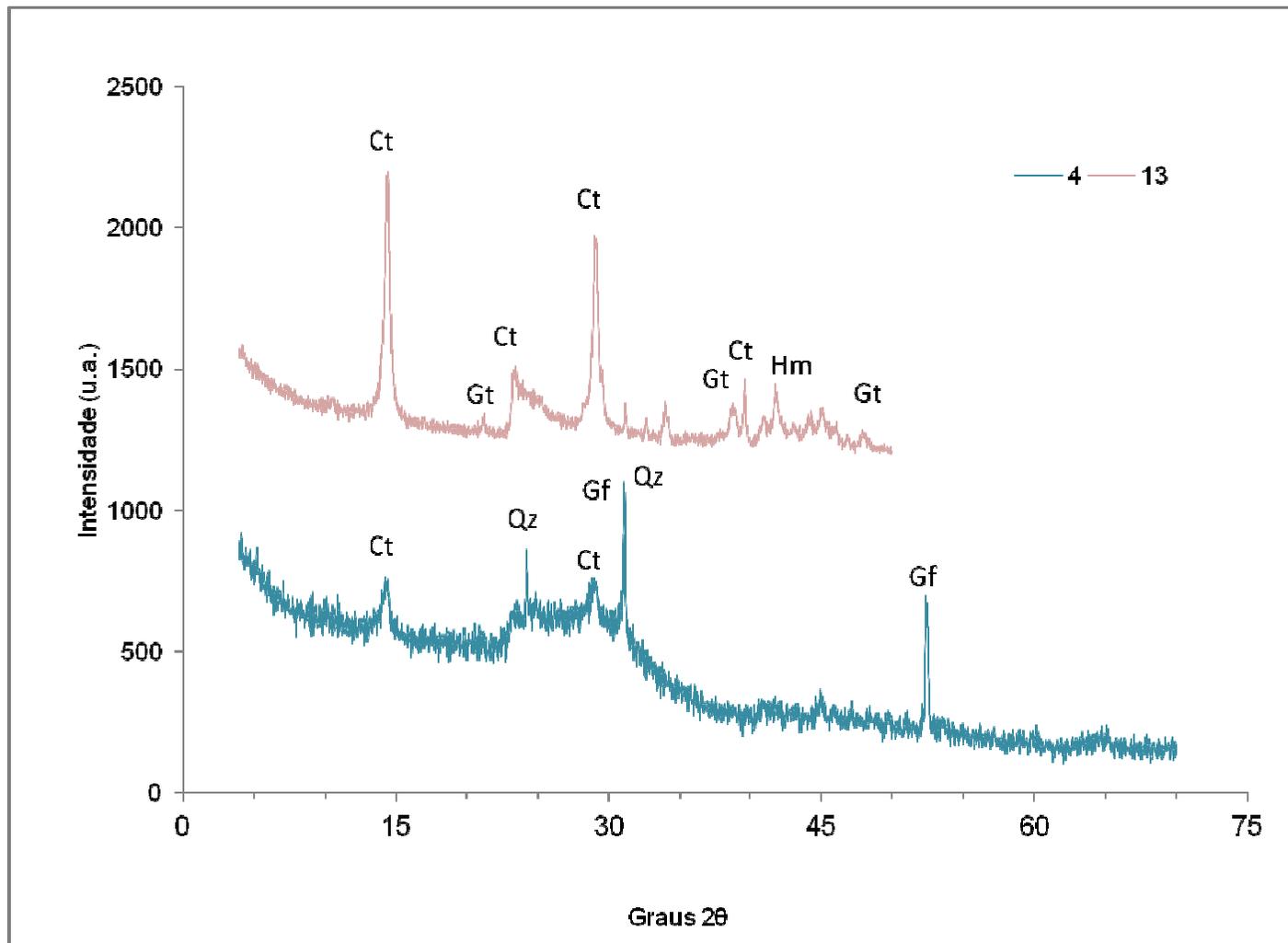


Figura 13. Difratoograma de raios X da amostra 4, carvão de Guiricema e da fração argila da amostra 13, Latossolo de Guiricema, MG . Legenda: Ct: caulinita; Qz: quartzo; Gf: grafite; Gt: goethita; Hm: hematita.

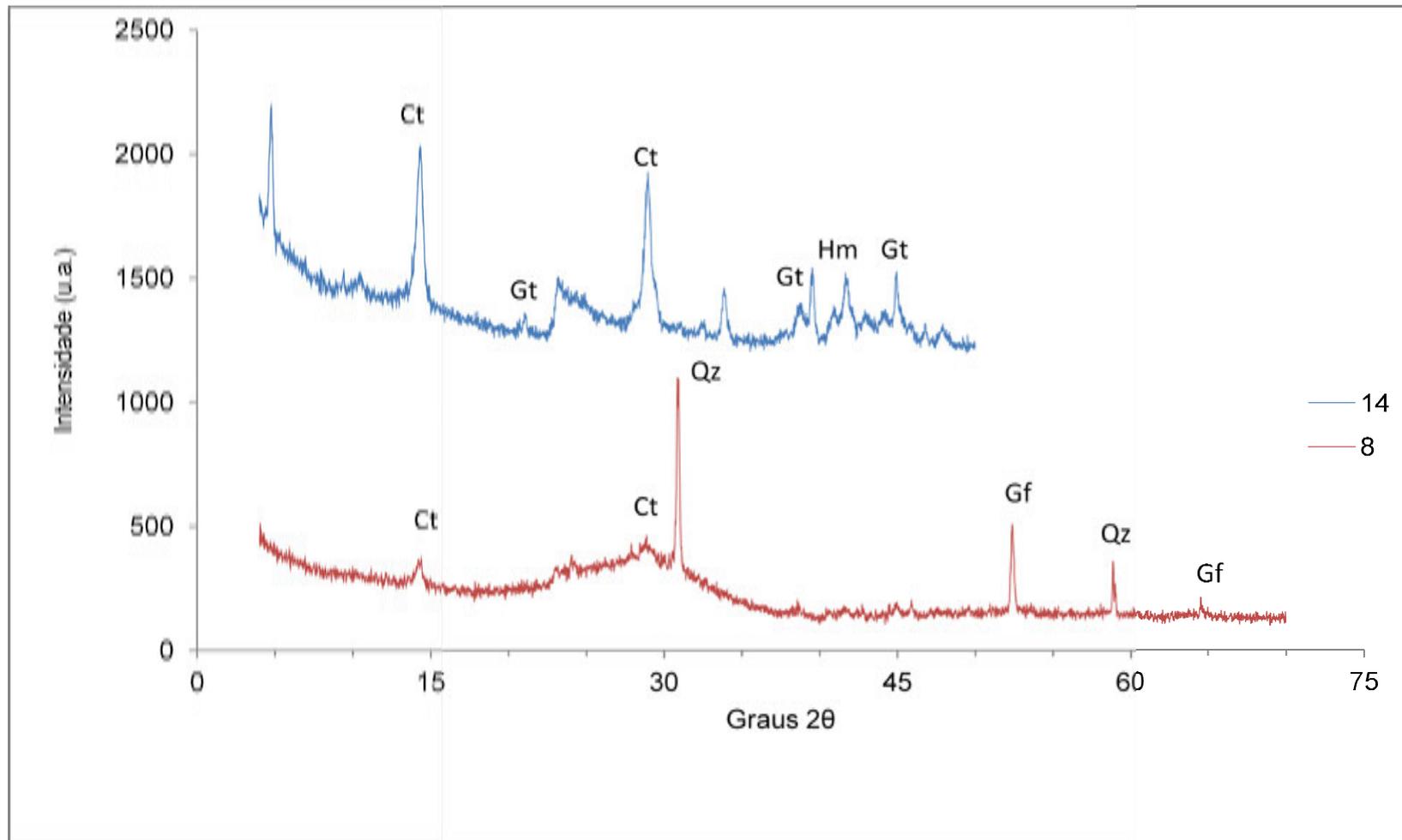


Figura 14. Difratoograma de raios X da amostra 8, carvão de Brasilândia e da fração argila da amostra 14, Latossolo de Brasilândia, MS. Legenda: Ct: caulinita; Qz: quartzo; Gf: grafite; Gt: goethita; Hm: hematita.

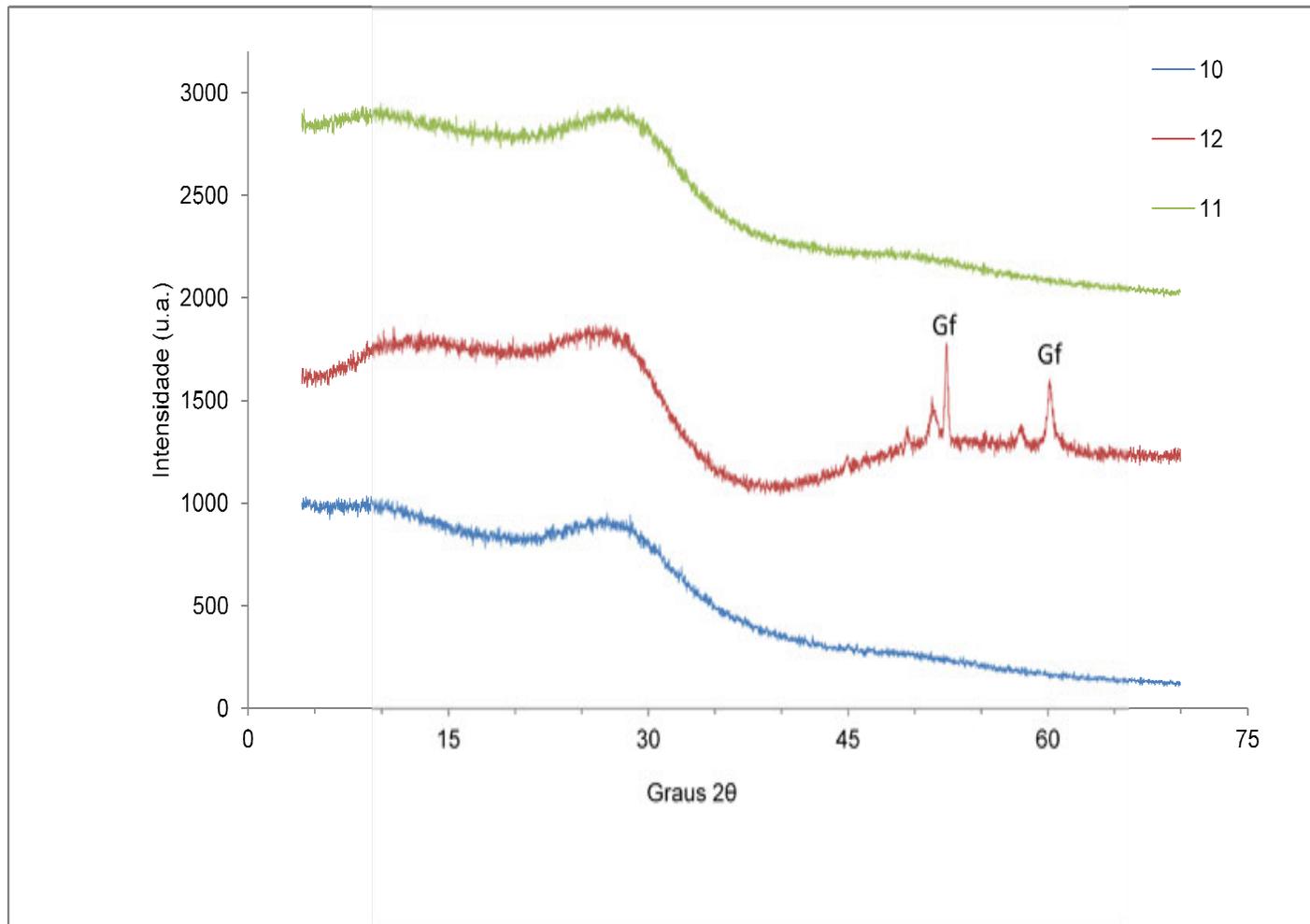


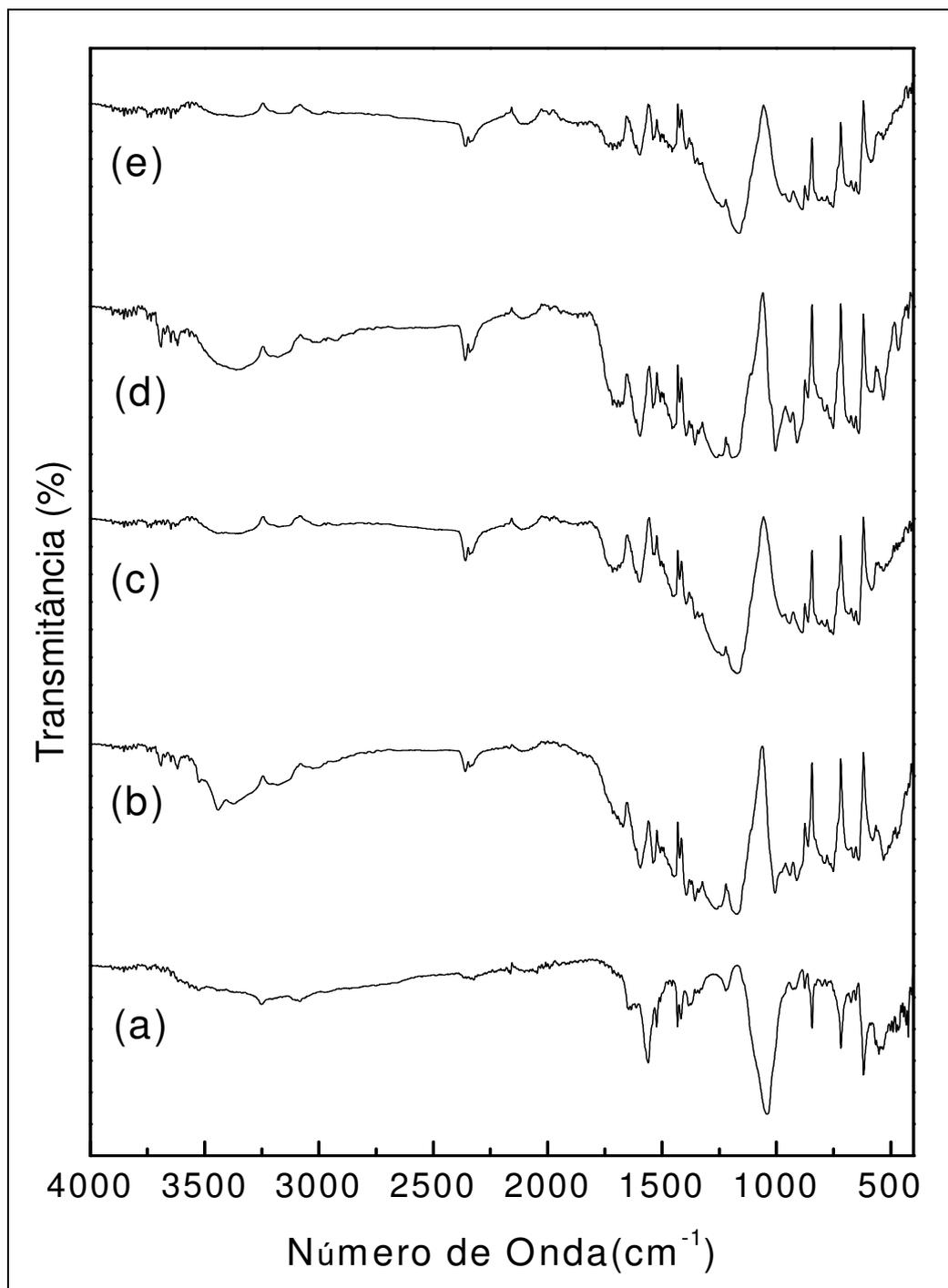
Figura 15. Difratogramas de raios X da amostra 10 (Mata do Paraíso (sem contato com o solo)); 11 (Sede Mata do Paraíso (sem contato com o solo) e amostra 12 (Eucalyptus sp. (sem contato com o solo)).Legenda: Gf: grafite.

3.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier

A reatividade do carbono pirogênico no ambiente e a sua contribuição para a sustentabilidade deste é atribuída principalmente à sua composição e estrutura molecular. Este carvão é formado pela oxidação incompleta de materiais orgânicos e a gênese desta alta estabilidade e reatividade é atribuída às transformações químicas e bioquímicas de resíduos carbonizados. De uma forma geral, o carbono pirogênico é altamente resistente à foto-oxidação e à oxidação térmica (Cunha, 2005) e química (Skjemstad et al., 2002; Benites et al., 2005). Apesar dessa resistência, com o tempo, o carbono pirogênico pode ser parcialmente oxidado, e grupos carboxílicos são formados na periferia da estrutura aromática condensada, aumentando a CTC e a reatividade desses materiais nos solos (Glaser et al., 2001; Benites et al., 2005; Cunha, 2005; Novotny et al., 2006).

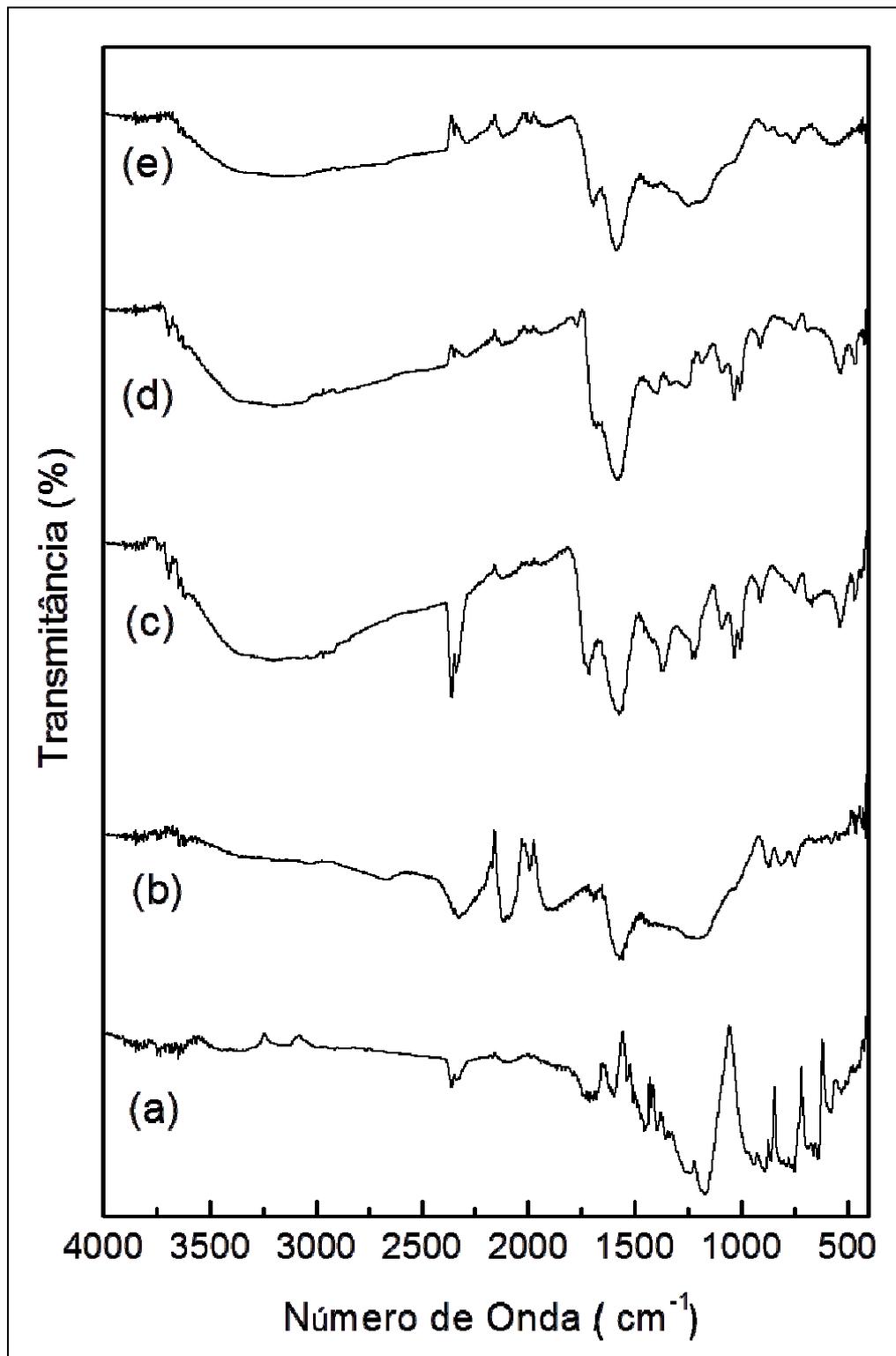
Neste estudo, os carvões coletados apresentaram estrutura molecular semelhantes entre si na absorção da radiação do infravermelho. Os principais grupos nas amostras de carvões vegetais coletadas foram: O-H; C=O; C=C; C-O (Figuras 16, 17 e 18).

Nas amostras foram identificadas bandas com número de onda de 3700, 2360, 1700, 1600, 1585, 1200, 1030 e 1020 cm^{-1} . A banda que se estende de 3700 a 3400 cm^{-1} é atribuída a ligações O-H, que podem pertencer aos grupos fenol, álcool, ácidos carboxílicos e da água. A banda de 1700 cm^{-1} caracteriza o grupo C=O, é referente ao estiramento do grupo carboxílico. A vibração molecular de 1585-1600 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupamento C=C de compostos aromáticos (1500 - 1600 cm^{-1}).



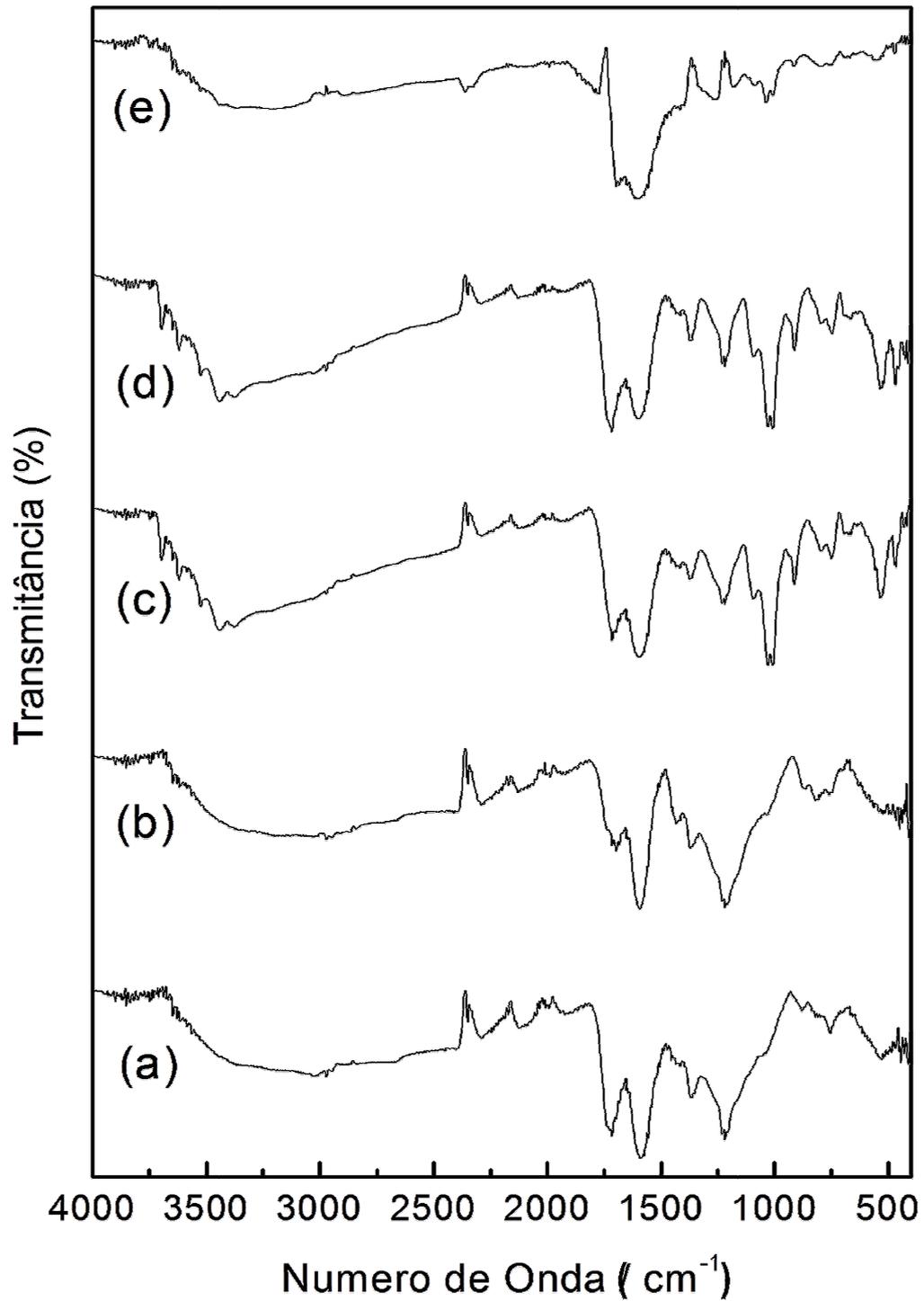
Legenda: (a) Amostra 1. Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES; (b) Amostra 2. Carvão de Barbacena, MG; (c) Amostra 3. Carvão madeira carbonizada; (d) Amostra 4. Carvão Guiricema, MG; (e) Amostra 5. Carvão de Juiz de Fora, MG.

Figura 16. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 de carvão coletadas em diferentes ambientes.



Legenda: (a) Amostra 6. Carvão de Alegre, ES; (b) Amostra 7. Carvão represa UFV, MG; (c) Amostra 8. Carvão cerrado do estado do Mato Grosso do Sul (d) Amostra 9. Carvão Carmo Paranaíba, MG; (e) Amostra 10. Carvão Mata do Paraíso (sem contato com o solo).

Figura 17. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras 6, 7, 8, 9 e 10 de carvão coletadas em diferentes ambientes.



Legenda: (a) Amostra 11. Carvão da sede da Mata do Paraíso; (b) Amostra 12. Eucalyptus sp. Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, UFV, produzido a 470 °C (c) Amostra 13. Carvão de Alegre tratado com NaOH (d) Amostra 14. Carvão de Alegre tratado com HCl; (e) Amostra 15. Carvão com resíduo de solo do estado de Minas Gerais.

Figura 18. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras 11 e 12 de carvão e de solo (13, 14 e 15) coletados em diferentes ambientes.

A banda de 1.300 a 1.000 é atribuída às ligações C-O. A região de 1750 a 1000 cm^{-1} apresenta picos de uma grande diversidade de grupos funcionais (Quadro 8), sendo difícil a atribuição exata dos picos nesta região do espectro. Segundo Pastor-Villegas et al. (2006), algumas bandas entre 900 e 1300 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo C-O-C presentes em folhas de grafite, ou entre duas folhas, onde o oxigênio pode agir como uma ponte entre as lâminas aromáticas.

Quadro 8. Principais bandas interpretadas no espectro de infravermelho

Banda (cm^{-1})	Atribuição
3600-3000	v O-H
3000-2850	v C-H de alcanos
2350	v C=O em grupos cetona
1750-1700	v C=O
1600-1475	v C=C de grupos aromáticos
1300-1000	v C-O em grupo álcool e éter
675-900	γ CH ₂ ligado a anéis aromáticos

v, vibração axial; δ , deformação angular no plano; γ , deformação angular fora do plano. Fonte: Pastor-Villegas et al., 2006; Silverstein et al., 2007; Ascough et al., 2011.

Cheng et al. (2008) identificaram nos carvões coletados no Canadá e Estados Unidos, banda em 3400 cm^{-1} que foi atribuído às ligações OH; ácido carboxílico (1700 cm^{-1}) do grupo C=O, 1600 cm^{-1} vibração molecular do anel C=C; 1585 e 1380 cm^{-1} ao grupo COO⁻ e 1260 cm^{-1} para o ácido fenólico funcional e grupos COOH. A banda de intensidades em 1700 e 1260 cm^{-1} diminuiu com o aumento pH, e que a intensidade da banda em 1585 e 1380 cm^{-1} decresceu com o aumento do pH. Estes estudos demonstraram que as bandas de grupos funcionais evoluíram com a oxidação progressiva do biocarvão.

No que diz respeito ao efeito da pirólise sobre a estrutura orgânica de materiais vegetais (madeira pesada e madeira leve) submetidos à queima, Czimczik et al. (2002) informaram que a carbonização a 340 °C resultou em perda de estruturas O-alifáticas e di-O-alifáticas, e um grande aumento do

carbono aromático. Estes autores observaram pequeno aumento na intensidade de grupos fenólicos na região alifática, incluindo metil e pequenas cadeias alifáticas ligadas ao carbono aromático. Com o aumento da temperatura, a característica aromática dos materiais carbonizados aumentou (Czimczik et al., 2002), enquanto carbonos fenólicos e as estruturas alifáticas diminuíram. Do exposto acima, percebe-se que a temperatura é o fator de controle na determinação da composição qualitativa dos materiais carbonizados. Siebeneichler (2011) identificou que nos carvões produzidos a temperatura acima de 400 °C, os grupos C-H ligados as cadeias alifáticas desapareceram, e apenas o grupo C=C de compostos aromáticos ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) persistem.

3.5. Microscopia eletrônica de varredura nos carvões

Morfologicamente, o carbono pirogênico é constituído por um empilhamento em camadas de unidades estruturais poliaromáticas e grafíticas, que exibem grandes diferenças em extensão e nível de organização. Entretanto, o carbono pirogênico não é necessariamente grafítico, e esse material, mesmo quando completamente amorfo, contém grandes quantidades de cadeias alifáticas além de um considerável conteúdo de oxigênio (Poirier et al., 2000).

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nesse estudo nas amostras 1, 2 e 12 é possível identificar a morfologia de estrutura do xilema de madeira, menos alterada na amostra 12, que teve condições controladas (470 °C) de carbonização (Figura 19).

Nas amostras 1 e 2, as estruturas ficaram menos evidentes e percebe-se que houve influência dos componentes e organismos dos solos nestes carvões. A complexidade do material de origem como dos componentes do ambiente solo e também as possíveis variações no grau de carbonização podem ter contribuído para este arranjo estrutural modificado (Figura 20 e 21). Assim, estes carvões podem exibir diferentes tamanhos de partículas e várias feições morfológicas que estão relacionadas ao material do qual se originou (Griffin & Goldberg, 1975) como também a influência dos componentes solúveis e bióticos do solo.

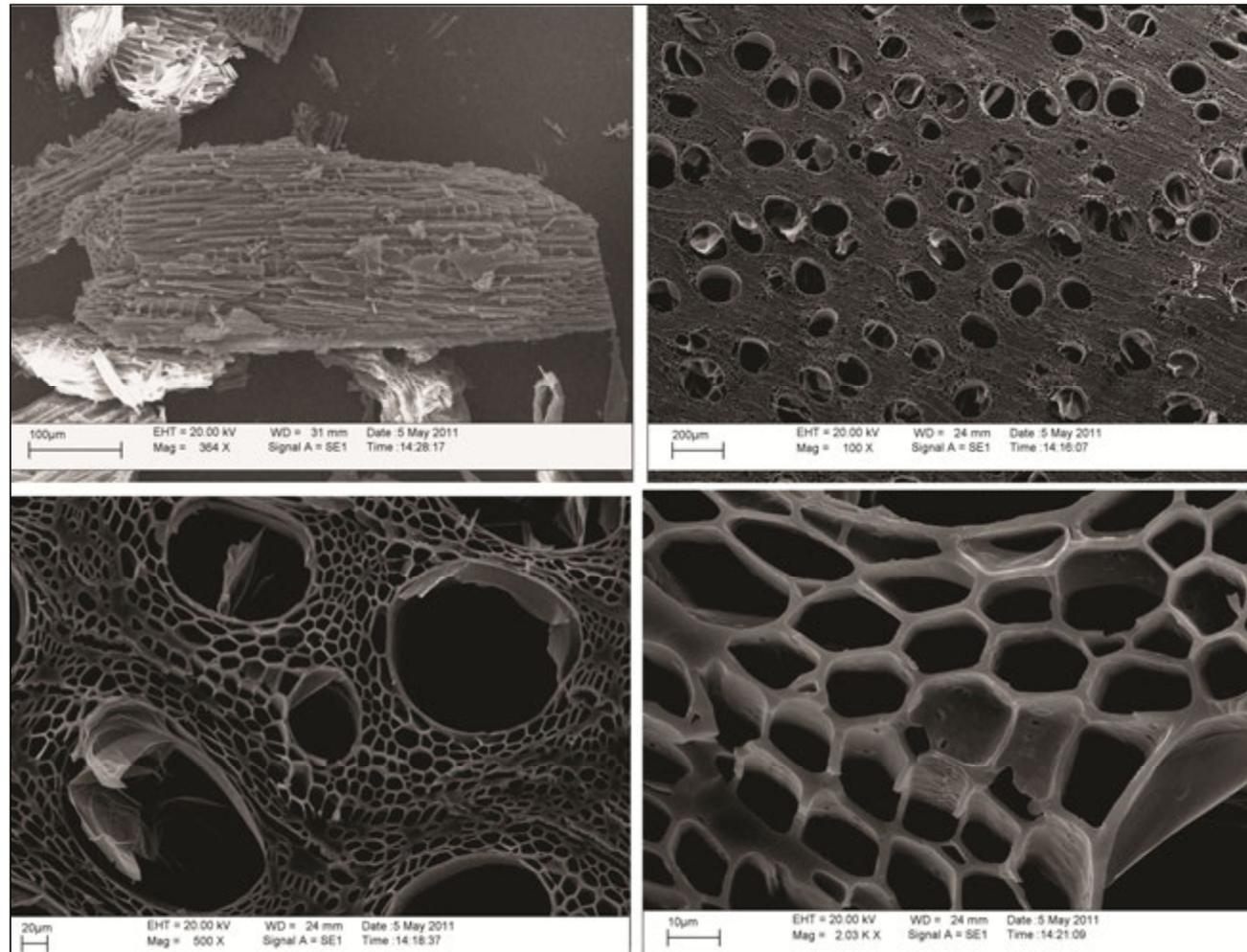


Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 12 (carvão de eucalipto produzido no Laboratório de Paineis e Energia, UFV).

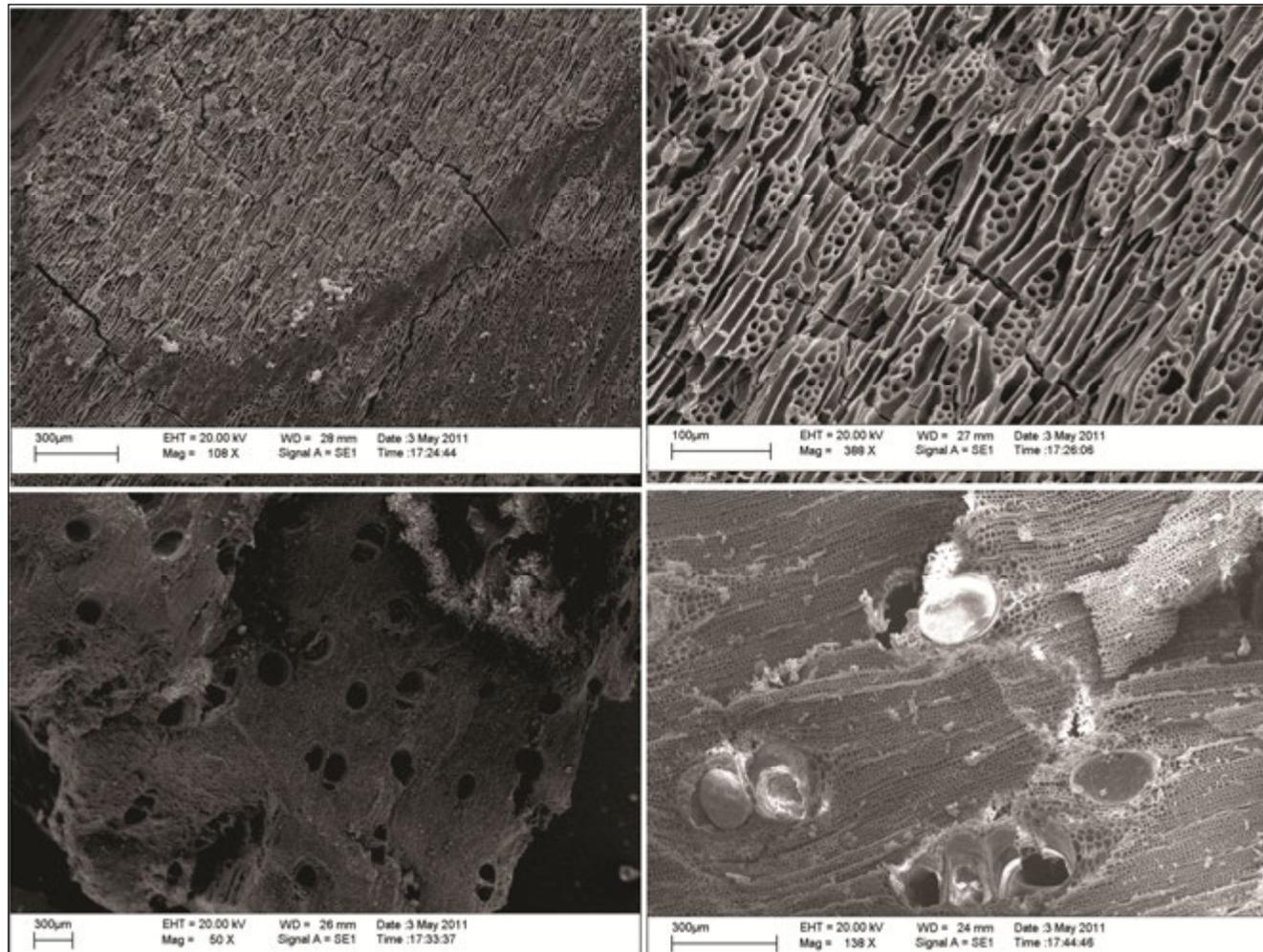


Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da Amostra 1, Carvão com resíduos de Argissolo Vermelho Amarelo, Alegre, ES.

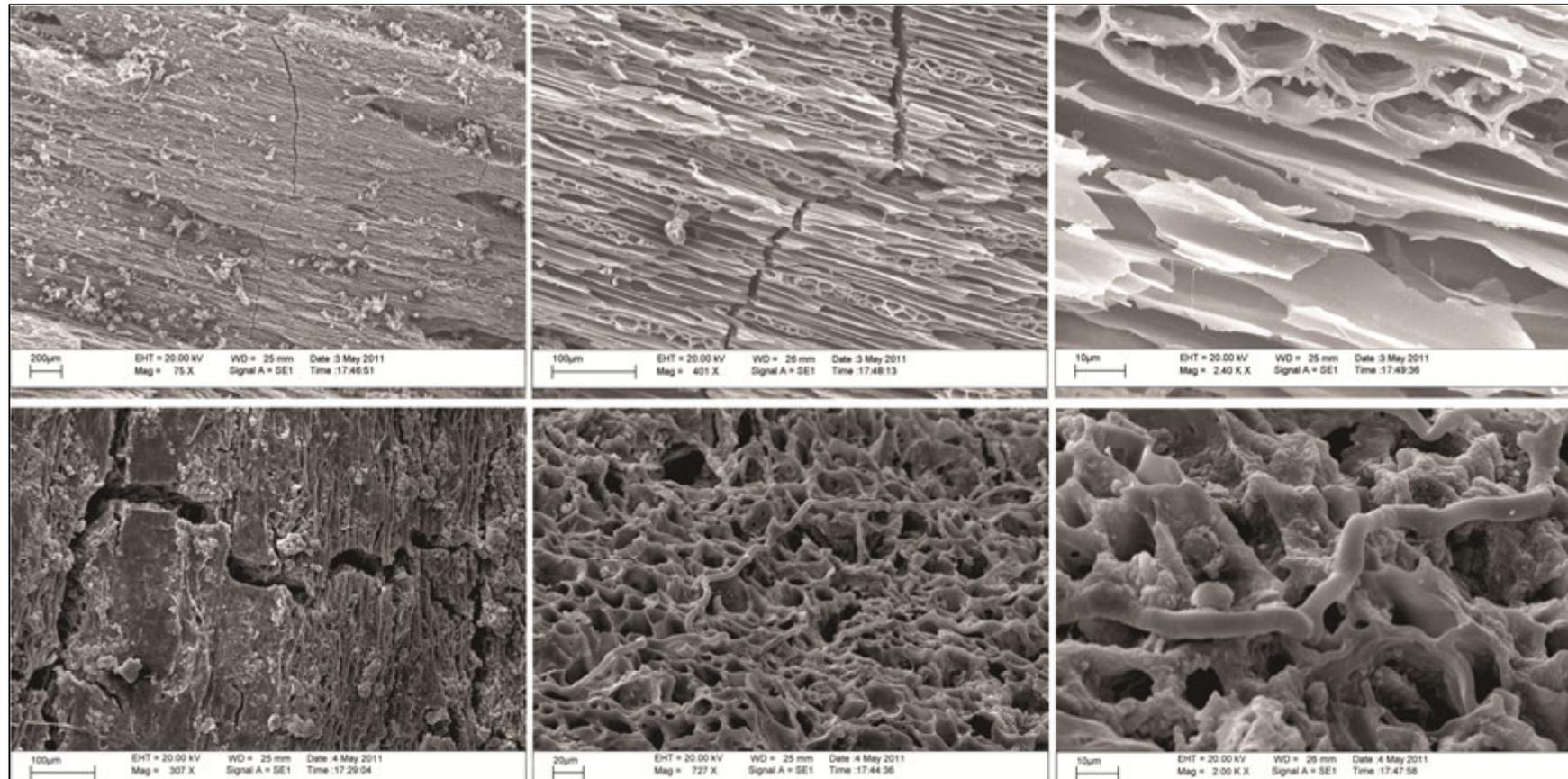


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 2, carvão vegetal coletado em Barbacena, MG.

Observa-se também na Figura 20, o preenchimento de alguns poros, o que poderia ser evidências de deposições de material argiloso em suspensão ou alguns elementos químicos contidos na solução do solo em processo de cristalização. Nesse material foi identificada a presença de caulinita, quartzo, gibbsita e grafite em sua composição.

O biocarvão tem uma estrutura de poros pequenos que relacionam-se à morfologia da madeira e ao binômio tempo-temperatura de carbonização natural ou em laboratório. Tais poros podem ser preenchidos com material argilo-orgânico em suspensão. Partículas de solos de diâmetro menor que os poros podem ser adicionados a eles.

De acordo com Oliveira et al. (1982), as porções alifáticas da lignina, hemicelulose e celulose são quase completamente volatilizadas até 500 °C. As estruturas que persistem são predominantemente aromáticas, que coalescem e se reorganizam, formando primeiramente estruturas aromáticas policondensadas. Com a continuação do aquecimento, estes grupos passam a formar os arranjos turbostráticos, que é o nome que recebe a estrutura altamente aromática semelhante ao grafite.

A porosidade, a distribuição dos poros e a área superficial são de fundamental importância para uma gama de efeitos de biocarvão no solo. Uma porosidade maior aumenta a quantidade de água armazenada e a área superficial influencia às reações, como adsorção de íons (Liang et al., 2006). A porosidade também é importante para a aeração do solo, aquisição de nutrientes e energia pelos microrganismos do solo (Ogawa, 1999; Warnock et al., 2007). Vários estudos têm demonstrado mudanças na atividade microbiana ou composição da comunidade com adições de carvão vegetal ao solo (DeLuca et al., 2006).

A MEV da amostra 2 demonstra a colonização de fungos no interior deste carvão. Observa-se a presença abundante desses fungos e também uma maior desorganização das estruturas deste carvão que estava em contato com o solo e com carbonização parcial (Figura 24).

Warnock et al. (2007) revisaram vários mecanismos através dos quais o biocarvão afeta os microrganismos do solo. A estrutura física do carvão vegetal fornece um habitat para microrganismos no interior de sua estrutura porosa. Essa estrutura física do carvão vegetal é herdada do tecido da

planta da qual é formada e, assim, pode apresentar densidade alta, tais como a encontrada no xilema (Munro et al., 2009). A área do poro de madeira derivados do carvão vegetal pode variar de aproximadamente 10 μm^2 a aproximadamente 3000 μm^2 , dependendo da espécie de qual é derivado (Keech et al., 2005). Algumas células microbianas normalmente possuem tamanhos entre 0.5 μm^2 de 5 μm^2 , e é predominantemente constituído por bactérias, fungos, actinomicetos e líquens (Lal, 2006). Os macroporos e microporos presentes nos biocarvões podem, portanto, fornecer dimensões adequadas para grupos de microorganismos.

3.6. Cinética de cálcio e fosfato

Estudos têm relatado os benefícios da aplicação do biocarvão nos solos, muitos deles se referem, principalmente, pela sua alta resistência à oxidação, proporcionando seu acúmulo por muitos anos no solo e contribuindo para uma melhor fertilidade destes. Conforme diversos estudos, o alto teor de carvão (como carbono pirogênico) nas TPI's é uma das razões para a alta fertilidade desses solos.

A interação da fração orgânica com os elementos da solução do solo controla o balanço químico do sistema solo e a biodisponibilidade desses compostos (Aiken et al., 1985). De uma forma geral, as substâncias húmicas possuem capacidade de reagir na solução do solo dentro de uma faixa ampla de pH. Os colóides orgânicos têm uma superfície carregada eletricamente e influencia a velocidade e os mecanismos de troca. As reações de troca iônica são conhecidas nas substâncias orgânicas, principalmente na matéria-orgânica, mas ainda não foram divulgados dados sobre estas reações no biocarvão.

Para avaliar a capacidade de retenção de íons, foi determinada a cinética de reação de um cátion (cálcio) e um ânion (fosfato) em amostras de carvões coletadas no campo e de carvões vegetais sem contato com o solo.

3.6.1. Cinética de cálcio

Foi quantificado a CTC apenas da amostra controle de carvão (amostra 12) produzida a 470 °C, a pH 7,0 foi de 1,26 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Estes valores são muito menores do que os reportados na literatura. Nguyen & Lehmann (2008) encontraram CTC de 13,1 e 8,9 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para madeira de carvalho carbonizada a 350 e 800 °C, respectivamente. Siebeneichler (2011) determinou na madeira e nos carvões produzidos a 300 °C, CTC a pH 7,0 foi em torno de 22 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, reduzindo para 0,9 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ em média para os carvões produzidos acima de 450 °C, sendo observados valores entre 0,2 e 2,4 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

Este estudo procurou não quantificar a CTC, e sim, simular a cinética de reação do Ca^{2+} nos diferentes carvões coletados para tentar compreender a velocidade de troca catiônica. Conforme Figura 22, o fator tempo não interferiu no Ca^{2+} adsorvido, sendo constante no tempo 2 min a 1000 min. Porém, verificou-se que a adsorção de Ca^{2+} foi influenciada pelas diferentes amostras. A amostra 4 retirada no solo do município de Guiricema, e, devido este contato, apresentou características químicas e mineralógicas totalmente diferentes dos carvões sem nenhum contato com o solo (amostra 12). A reação na amostra 13, Latossolo coletado em Guiricema, Minas Gerais também ocorreu de forma rápida, porém absorveu menos Ca que as demais amostras.

A associação do carvão ao solo foram determinantes para uma maior adsorção de Ca^{2+} que foi em média de 4,9 mg g^{-1} ou 24,87 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ no decorrer do tempo (0 a 960 minutos) na amostra 4. Enquanto, as amostras 12 e 13 foram de 0,41 e 0,31; 2,05 mg g^{-1} e 1,55 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente.

Como o fenômeno de troca de cátions é de natureza eletrostática, e esses dados permitem inferir que a reação do cálcio na superfície do carvão ocorre de forma rápida, em poucos minutos. Isto é de suma importância para reduzir perdas por lixiviação. Com isto, o carvão vegetal pode contribuir na nutrição de plantas pela retenção de íons, com benefícios direto para o sistema solo-planta.

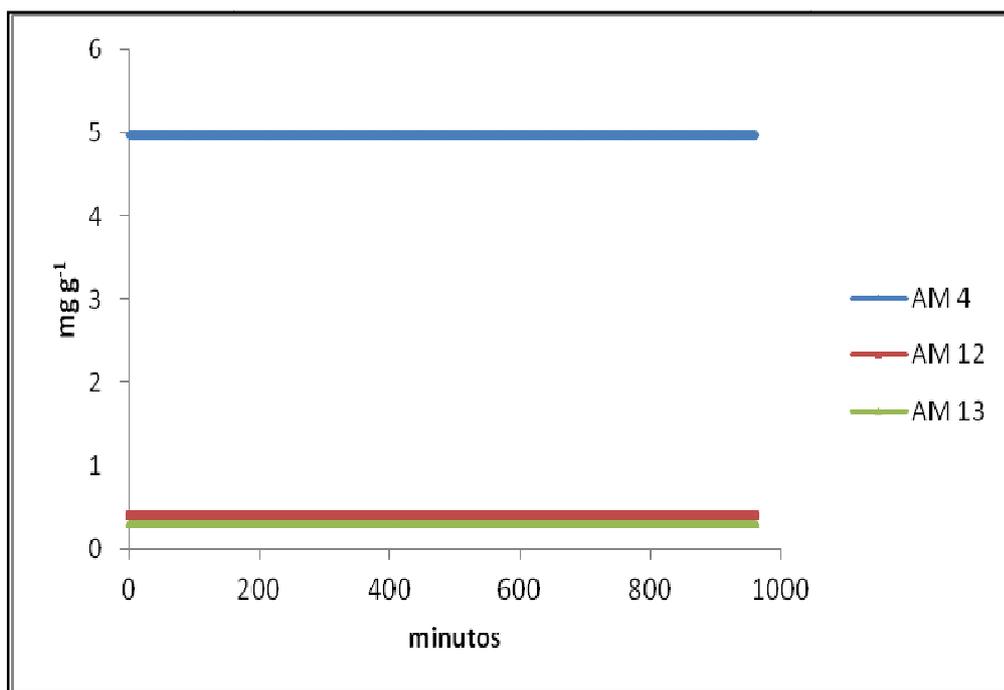


Figura 22. Cinética de reação do cálcio nas amostras 4, 12 e 13.

3.6.2. Cinética de fosfato

Na simulação da cinética de reação do fosfato, o comportamento das amostras 11 e 12 foram diferentes. Nessas amostras, foram inseridas uma solução com 40 mg L⁻¹ de fosfato e após os tempos de contato foi efetuada a leitura do P-rem.

A amostra 11, carvão da sede da Mata do Paraíso, houve pouca variação nos valores de P-rem em relação ao tempo de contato, oscilando cerca de 1 mg L⁻¹. No tempo 0, o valor de P-rem foi de 37,91 mg L⁻¹ enquanto no tempo 60, 120 e 960 min os valores de P-rem foi de 35,60; 34,18 e 37,12 mg L⁻¹. No tempo final avaliado (1.440 min) esse valor voltou a cair, com teor de 36,90 mg L⁻¹ (Figura 23).

Enquanto na amostra 12, carvão produzido em temperatura controlada a 470°C, o tempo 0 apresentou teores de 36,97 mg L⁻¹ de P-rem. Esses valores foram constantes nos primeiros minutos, estabilizando apenas no final do tempo de contato. No tempo de 120 min, o valor de P-rem foi de 39,29 mg L⁻¹, até chegar no tempo final (1.440 minutos) a

38,88 mg L⁻¹. A variação no valor do P-rem foi pequena, mesmo com um maior tempo de contato, o carvão apresentou uma menor adsorção de P.

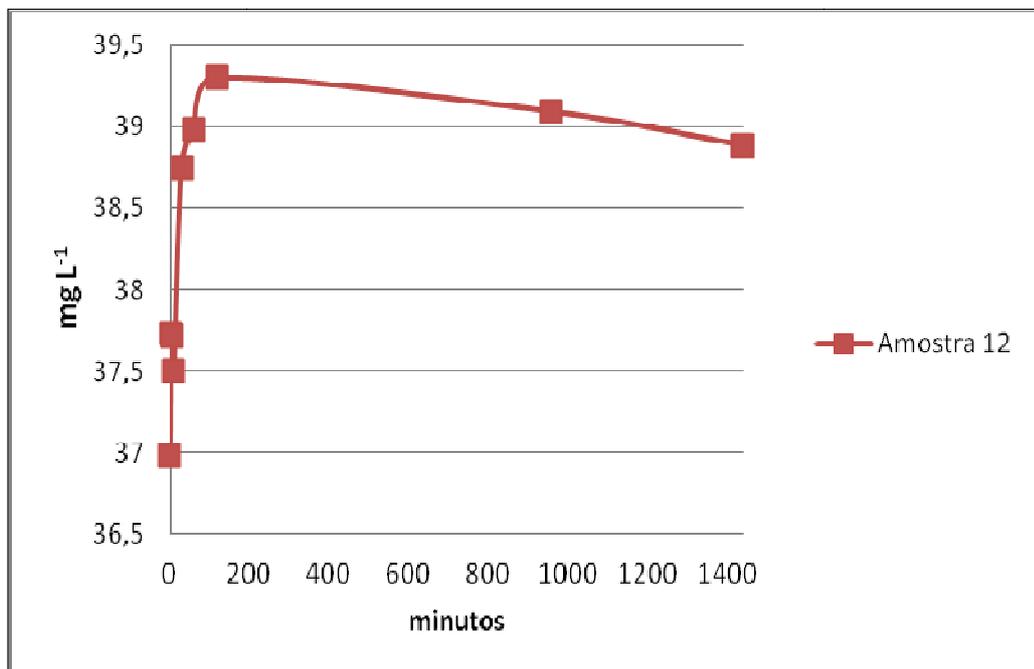
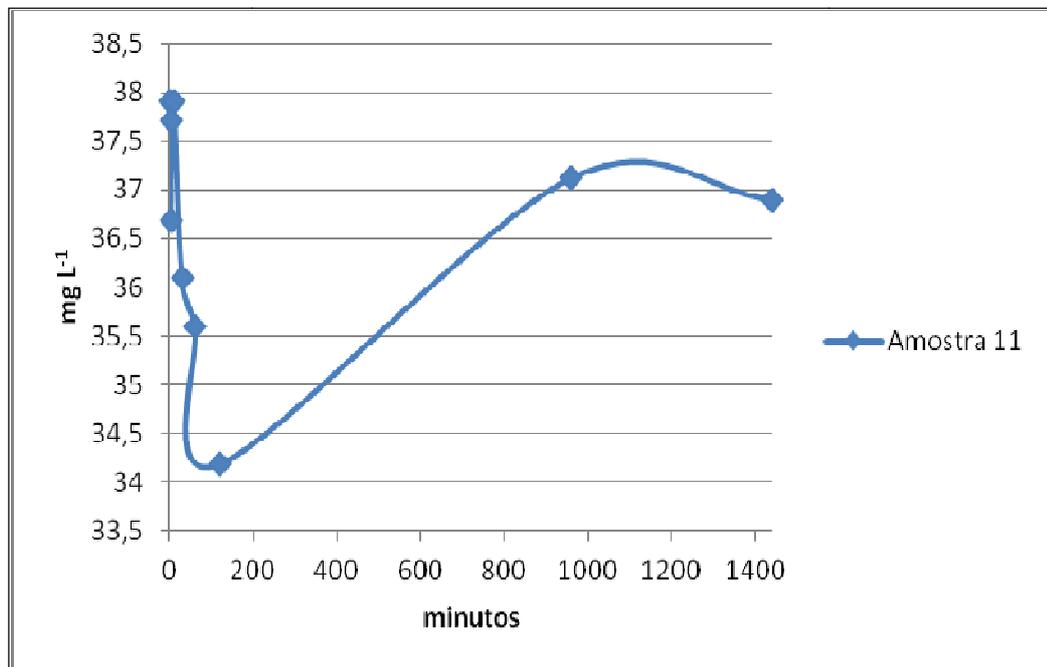


Figura 23. Cinética de reação do fósforo das amostras 11 e 12.

A liberação de P de carvão vegetal tem sido reconhecida (Tyron, 1948), e o mecanismo de liberação direta de P pelo biocarvão ainda é

complexo. A concentração de P nos tecidos das plantas é pequena e uma parcela significativa é incorporada dentro de moléculas orgânicas por meio de ligações éster ou pirofosfato (Stevenson e Cole, 2001). O fósforo orgânico em tecidos vegetais mortos não está disponível para plantas com captação sem clivagem microbiana. Quando o tecido vegetal é aquecido, C orgânico começa a volatilizar a aproximadamente 100 °C, enquanto que P não volatiliza até aproximadamente 700 °C (Knoepp et al., 2005).

Tem sido demonstrado que carvão vegetal recente tem uma abundância de capacidade de troca de ânions (CTA) na faixa de pH ácido (Cheng et al., 2008). Essa CTA pode influenciar a atividade de cátions que interagem com P, alterando assim a disponibilidade de P. É possível que esses sítios de troca possam competir com os óxidos de Fe e Al (goethita e gibbsita) para absorção de P solúvel, similar ao observado para ácidos húmicos e fúlvicos (Sibanda e Young, 1986; Hunt et al., 2007).

Vários estudos têm demonstrado absorção de P aumentado na presença de carvão vegetal, mas muito pouco se concentrou na variedade de mecanismos através do qual carvão vegetal pode direta ou indiretamente influenciar os componentes bióticos e abióticos do ciclo P. Discutem-se alguns mecanismos do biocarvão que atuam como: fonte direta de P solúvel; modificador de pH no solo; promotor da atividade microbiana e mineralização do P. A disponibilidade de P associados com carvão vegetal é, provavelmente, devido, a liberação de P dos tecidos lenhosos durante a carbonização; interferência do biocarvão na sorção de P com óxidos de Fe e Al; o biocarvão aumenta a CTC do solo; a sorção de plantas e microrganismo no biocarvão (Chan & Xu, 2009).

4. CONCLUSÕES

- Existe uma interação entre o carvão e o solo, o que influencia nas características químicas e mineralógicas do carvão vegetal;
- Os carvões em contato subsuperficial com o solo apresentou teores maiores de Ca, K, Fe, Mn, Cu, Ni comparados com as amostras de carvão em contato superficial com os solos.
- As amostras que estavam em contato com o solo apresentaram os menores valores de P-rem, o que pressupõe uma maior capacidade tampão destes e uma maior adsorção de P
- Os carvões vegetais em contato com os solos devido a heterogeneidade da biomassa e o grau de carbonização apresentaram um arranjo estrutural modificado.
- Nas amostras em contato com o solo, foram identificados caulinita, quartzo e grafite e em duas foram detectada também a presença da gibbsita.
- Os grupos funcionais foram semelhantes entre as diferentes amostras de carvões, com ligações C=O; C=C; C-O e C-H.
- O grupo carboxílico identificado nos carvões vegetais coletados pode aumentar a reatividade desses materiais nos solos.
- A reação do Ca^{2+} na superfície do carvão ocorreu de forma rápida, em poucos minutos. Isto é de suma importância para manutenção de nutrientes no sistema solo e reduz as perdas por lixiviação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NO-VAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NE-VES, J.C.L. (eds). Fertilidade do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, p. 645-736.

AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D. M., et al. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization. New York, John Wiley & Sons, 1985.

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo, 25:27-32, 2000.

ANTAL, M.J.; GRØNLI, M. 'The art, science, and technology of charcoal production', Industrial Engineering and Chemistry Research, vol 42, p.1619–1640, 2003.

ASCOUGH, P.L.; BIRD, M.I.; FRANCIS, S.M.; THORNTON, B.; MIDWOOD, A.J.; SCOTT, A.C. & APPERLEY, D. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75:2361-2378, 2011.

BAGREEV, A., BANDOSZ, T. J.; LOCKE, D.C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage-derived fertiliser, Carbon, vol 39, p.1971–1979, 2001.

BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. R. Bras. Ciência do Solo.7:221-226, 1983.

BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L. Fertilização e correção do solo para o plantio de eucalipto. pp 99-186. In: BARROS, N.F. e NOVAIS, R.F. (Eds.). Relação solo-eucalipto. Viçosa, MG: Folha de Viçosa, 1990. 330p.

BENITES, V.M.; SÁ, E.; SCHAEFER, C.E.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.; KER, J.K. Properties of black soil humic acids from high altitude rock complexes in Brazil. *Geoderma*, 127: 104-113, 2005.

BOATENG, AA. Characterization and thermal conversion of charcoal derived from fluidized-bed fast pyrolysis oil production of switchgrass, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8857-8862, 2007.

BOURKE, J. Preparation and Properties of Natural, Demineralized, Pure, and Doped Carbons from Biomass; Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal, MS thesis, The University of Waikato, New Zealand, 2006.

BRENNAN, J.K., BANDOSZ, T. J., THOMSON, K.; GUBBINS, K.E. Water in porous carbons', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 187–188, pp539–568, 2001.

BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical Society, 1980.495p.

BRUUN, S.; JENSEN, E.S. & JENSEN, L.S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: dependency on degree of thermal alteration. *Organic Geochemistry*, vol 39, p.839-845, 2008.

CAMPOS, M.L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P. eds. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, SBCS, p.345-390, 2005.

CAMPOS, M.L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. eds. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, SBCS, p.345-390, 2005.

CÁRDENAS, A.C. Exportação de nutrientes e produtividade de povoamentos de eucalipto no litoral Norte do Espírito Santo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1987. 98p.

CARDOSO, M.T. Desempenho de um sistema de forno-fornalha para combustão de gases na carbonização de madeira. UFV: Viçosa, MG, 2010. (dissertação de mestrado).

CARVALHO; AVANZI, J.C; SILVA, M.L.N; MELLO, C.R; CERRI, C.P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. *R. Bras. Ciência do Solo*, vol 34, p.277-289, 2010.

CHAN, K.Y. & XU, Z.H. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: LEHMANN, J. & JOSEPH, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres, Earthscan, p.67-84, 2009.

CHEN, P.Y. Table of key lines in x-ray powder diffraction patterns of mineral in clays and associated rocks. Indiana: Bloomington. Department of Natural Resources Geological Survey Occasional Paper 21, 1977. 65p.

CHENG, C.H., LEHMANN, J.; ENGELHARD, M.H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 72, p.1598–1610, 2008.

CHENG, C.H.; LEHMANN, JOHANNES; THIES, J.E.; BURTON, S.D. & ENGELHARD, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org. Geochem.*, 37:1477-1488, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Estabelecimento de critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>. Acesso em 20 de janeiro 2012.

CUNHA, T.J.F. Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta do Índio). Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica: Rio de Janeiro, 2005.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, v.48, p.341-6, 1984.

CZIMCZIK, C.I.; PRESTON, C.; SCHMIDT, M.W.I.; WERNER, R.A.; SCHULZE, E.D. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry*, Elmsford, v. 33, p.1207-1223, 2002.

DELUCA, T.H., MACKENZIE, M.D., GUNDALE, M. J.; HOLBEN, W. E. 'Wildfire-produced charcoal directly influences nitrogen cycling in ponderosa pine forests', *Soil Science Society of America Journal*, vol 70, p.448–453, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, 212, 1997.

ESSINGTON, M.E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

FALCÃO, N.P.; COMERFORD, N.; LEHMANN, J. Determining nutrient bioavailability of Amazonian Dark Earth soils; methodological challenges. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B.; WOODS, W.I. (Eds.). *Amazonian Dark Earths; origin, properties, managements*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p.255-270, 2003.

FALCÃO, N.P.; SILVA, J.R.A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. *Acta Amazônica*, v.34, p.337-342, 2004.

FASSBENDER, H.W. Química de suelos – com ênfasis en suelos de América Latina. San José, Costa Rica, Editorial IICA, Série: Libros y Materiales Educativos N° 24, 1980. 398p.

FROSSARD, E.; BROSSARD, M.; HEDLEY, M.J. & METHERELL, A. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: TIESSEN, H., ed. P cycling in terrestrial and aquatic ecosystem; a global perspective. New York: John Wiley, p.1-65, 1994.

GLASER B.; HAUMAIER L.; GUGGENBERGER G.& ZECH W. The Terra Preta phenomenon - a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*. 88: 37-41, 2001.

GLASER, B., BALASHOV, E., HAUMAIER, L., GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region, *Organic Geochemistry* 31, 669–678, 2000.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; ALMENDROS, G. & KNICKER, H. The effect of fire on soil organic matter: A review. *Environ. Internat.* 30:855- 870, 2004.

GRIFFIN, J.J.; GOLDBERG, E.D. The fluxes of Elemental carbon in coastal marine sediments, *Limnology and Oceanography*, Seattle, v. 20, p.456-463, 1975.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P. eds. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, SBCS, p.345-390, 2005.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. eds. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, SBCS, p.345-390, 2005.

HUNT, J.F., OHNO, T., He, Z., HONEYCUTT, C.W.; DAIL, D.B. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter, *Biology and Fertility of Soils*, vol 44, p.277–288, 2007.

IPCC. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Preparado pelo Grupo de Trabalho III do Intergovernmental Panel on Climate Change [METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.C.; LOOS, M. & MEYER, L.A., eds. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. 442p.

JOSEPH, S; PEACOCKE, C., LEHMANN, J.; MUNROE, P. Developing a Biochar Classification and Test Methods. In: LEHMANN, J. & JOSEPH, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres, Earthscan, p. 1-12, 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton. 2001. 315 p.

KEECH, O., CARCAILLET, C.; NILSSON, M.C. Adsorption of allelopathic compounds by wood-derived charcoal: The role of wood porosity, *Plant and Soil*, vol 272, p.291–300, 2005.

KERN, D.C.; KAMPF, N. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná, Pará. *R. Bras. Ciência do Solo*, v.13, p.219-225, 1989.

KNOEPP, J.D., DEBANO, L. F.; NEARY, D.G. Soil Chemistry, RMRS-GTR 42-4, US Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, Ogden, UT, 2005.

KNUDSEN, J.N., JENSEN, P.A., LIN, W.G. FRANDSEN, F.J. and Dam-Johansen, K. Sulfurtransformations during thermal conversion of herbaceous biomass, *Energy and Fuels*, vol 18, p.810–819, 2004.

LAINE, J., SIMONI, S; CALLES, R. Preparation of activated carbon from coconut shell in a small scale concurrent flow rotary kiln, *Chemical*, 1991.

LAL, R. Carbon sequestration. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 363:815-830, 2008.

LAL, R. *Encyclopedia of Soil Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

LEHMANN, J. & JOSEPH, S. Biochar for environmental management - an introduction. In: LEHMANN, J. & JOSEPH, S., eds. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres, Earthscan, p. 1-12, 2009.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black, *Frontiers in Ecology and the Environment*, vol 5, p.381–387, 2007.

LEHMANN, J., SILVA, Jr., J.P., STEINER, C., NEHLS, T., ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments', *Plant and Soil*, vol. 249, p.343–357, 2009.

LEHMANN, J.; GAUNT, J. & RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mit. Adap. Strat. Glob. Chan.*, 11:403-427, 2006.

LEHMANN, J.; LIANG, B.; SOLOMON, D.; LEROTIC, M.; LUIZÃO, F.; KINYANGI, J.; SCHÄFER, T.; WIRICK, S. & JACOBSEN, C. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: application to black carbon particles. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 19:GB1013, 2005.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70:1719-1730, 2006.

LIMA, H.N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 176p. (Tese de Doutorado).

LOPES, A.S.; COX, F.R. Relação de características físicas químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob Cerrados. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.3, p.82-88, 1979.

MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S.J. & LEHMANN, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. Plant Soil, 333:117-128, 2010.

MARSCHNER, B.; BRODOWSKI, S.; DREVES, A.; GLEIXNER, G.; GUDE, A.; et al. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? J. Plant Nutr. Soil Sci. p.91-110, 2008.

MARSCHNER, H. The Mineral Nutrition of Higher Plants, Academic Press, San Diego, CA, 1995.

MASIELLO, C.A. New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry. 92:201-213, 2004.

MASIELLO, C.A.; DRUFFEL, E.R.M. Black carbon in deep-sea sediments. Science, Washington. 280: 1911-1913, 1998.

MATOVIC, D. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and anadian perspective. Energy. Volume 36, Issue 4, p. 2011–2016, 2011.

MATSUBARA, Y.I.; HASEGAWA, N. and FUKUI, H. Incidence of Fusarium root rot in asparagus seedlings infected with arbuscular mycorrhizal fungus as affected by several soil amendments, Journal of the Japanese Society of Horticultural Science, vol 71, p.370–374, 2002.

MBAGWU, J.S.C. Effects of organic amendments on some physical properties of atropical Ultisol, Biological Wastes, vol. 28, p.1-13, 1989.

McBRIDE, M.B. Sorption of copper (II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate. Soil Sci. Soc. Am. J., vol 49:843-846, 1985.

MENDONÇA, E.S; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: métodos de análise. Viçosa, Editora UFV, 2005. 107p.

MUNRO J.B.; SANBONMATSU, K.Y.; SPAHN, CM; BLANCHARD, S.C. Navigating the ribosome's metastable energy landscape. Trends Biochem Sci 34: 390–400, 2009.

NGUYEN, B.; LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; SMERNIK, R.; ENGELHARD, M.H. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil', Biogeochemistry, vol 89, p.295–308, 2008.

NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; AZEVEDO, E.R. & BONAGAMBA, T.J. Characterisation of Black Carbon rich samples by ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance. *Naturwissenschaften*, v. 93, p. 447-450, 2006.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R. de; SOUZA, A.A. de; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 1003-1010, 2009.

OGAWA, M. Utilization of symbiotic microorganisms and charcoal in tropical agriculture and forestry and CO₂ fixation, *Soil Microorganisms*, vol 53, p.73–79, 1999.

OLIVEIRA, A.C.B. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 22, n. 3, p. 285-288, 2002.

OLIVEIRA, J.B; FILHO, A.V.; MENDES, M.G.; GOMES, P.A.G. Produção de carvão vegetal – aspectos técnicos. In: *Produção e utilização de carvão vegetal*. CETEC, Belo Horizonte – MG. Brasil. p.59-74, 1982.

PABST, E. Critérios de distinção entre Terra Preta e Latossolo na região de Belterra e os seus significados para a discussão pedogenética. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Antropologia*, p.7, n.1, p.5-19. 1991.

PARR, J.F; SULLIVAN, L.A., Soil carbon sequestration in Phytoliths. *Soil Biology and Biochemistry*, 37(1): 117-124, 2005.

PASTOR-VILLEGAS, J., PASTOR-VALLE, J.F., MENESES RODRÍGUEZ, J.M.; GARCÍA, M. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 76, p.103–108, 2006.

PICCOLO, A. & MBAGWU J.S.C. Effects of different organic waste amendments on soil microaggregates stability and molecular sizes of humic substances. *Plant Soil*, 123:27-37, 1990.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. *Soils and environmental quality*. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.

POIRIER, N., DERENNE, S., ROUZAUD, J.N., LARGEAU, C., MARIOTTI, A., BALESSENT, J. and MAQUET, J. 'Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, south-west France)', *Organic Geochemistry*, vol 31, p.813–827, 2000.

RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, Campinas, vol. 32, p. 337-347, 1973.

RAVEENDRAN, K., GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, vol. 74, p.1812–1822, 1995.

REZENDE, E.I.P.; ANGELO, L.C.; DOS SANTOS, S.S.; MANGRICH, A.S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 426-433. Data de publicação na Web: 17 de novembro de 2011.

RODRIGUES, T.E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F. & FONTES, M.P.F. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.19-60, 1996.

ROUQUEROL, F.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, UK, 1999.

RUMPEL, C.; CHAPLOT, V.; PLANCHON, O.; BERNADOUX, J.; VALENTIN, C. & MARIOTTI, A. Preferential erosion of black carbon on steep slopes with slash and burn agriculture. *Catena*. p.30-40, 2006.

SCHMIDT, M.W.I.; NOACK, A.G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biochem cycles*.14:777-793, 2000.

SCHNITZER, M.I., MONREAL, C.M., FACEY, G.A.; FRANSHAM, P.B. 'The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by C-13 and H-1 NMR and FTIR spectrophotometry', *Environmental Science and Health B.*, vol 42, p.71-77, 2007.

SIBANDA, H. M.; YOUNG, S.D. 'Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils', *European*, 1986.

SIEBENEICHLER, E.A. Características físicas e químicas de biocarvão de eucalipto. UFV, 2011. (Dissertação de Mestrado).

SILVA, F.W.R. Caracterização química e mineralogia de solos antrópicos da Amazônia (Terras Pretas de Índio) entre Coari-Manaus-AM. Manaus, Universidade Federal do Amazonas, 2008. 56p. (Tese de Mestrado).

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. & KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. 490p.

SKJEMSTAD, J.O.; SKJEMSTAD, D.C.; REICOSKY, WILTS, A.R.; MCGOWAN, J.A., Charcoal carbon in U.S. agricultural soils, *Soil Science Society of America Journal*. 66:1249-1255, 2002.

SMITH, N.J.H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. *Annals of the Association of American Geographers*, p.70, v.553-566, 1980.

SOUSA, R.O.; CAMARGO, F.A. de. O.; VAHL, L.C. Solos alagados reações redox. In: MEURER, J.E. Fundamentos de Química do Solo. 3. ed. Porto Alegre:Evagraf. p.185 - 210, 2006.

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils. In: Environmental Soil Chemistry, San Diego: California. p.99-139, 1995.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACEDO, J.L.V.; BLUM, W.E.H.; ZECH, W. 'Long term effects of manure, charcoal, and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil', *Plant and Soil*, vol 291, p.275–290, 2007.

STEVENSON, F.J.; COLE, M.A. *Cycles of the Soil*, second edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, NY SWIFT, R.S. Sequestration of carbon by soil. *Soil Science*, 166:858-871, 2001.

UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Westview Press, 1981. 170p.

WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29-38, 1934.

WARNOCK, D.D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T.W.; RILLIG, M.C. 'Mycorrhizal response to biochar in soil – concepts and mechanisms', *Plant and Soil*, vol 300, pp. 9-20, 2007.

YU, C.; TANG, Y.; FANG, M.; LUO, Z. and CEN, K. (2005) 'Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis', *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, vol 39, p.1435–1444, 2005.

ZIMMERMAN, A.R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* p.1295-1301, 2010.