

**ANÁLISE DE SOLOS TRATADOS COM BIOCHAR ATRAVÉS DAS  
CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS, FÍSICAS E AMBIENTAIS**

**ELLEN CONCEIÇÃO TEIXEIRA DE MATOS**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**Outubro 2017**

# ANÁLISE DE SOLOS TRATADOS COM BIOCHAR ATRAVÉS DAS CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS, FÍSICAS E AMBIENTAIS

**ELLEN CONCEIÇÃO TEIXEIRA DE MATOS**

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF em cumprimento às exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN, como parte integrante para a obtenção do Título de Doutora em Ciências Naturais

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Junior  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Aparecida Rodrigues

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**DARCY RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Outubro 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**80/2017**

Matos, Ellen Conceição Teixeira de

Análise de solos tratados com biochar através das caracterizações químicas, físicas e ambientais / Ellen Conceição Teixeira de Matos. – Campos dos Goytacazes, 2017.

115 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Roberto da Trindade Faria Junior.

Coorientador: Luciana Aparecida Rodrigues.

Área de concentração: Física.

Bibliografia: f. 100-115.

1. SOLOS - CARACTERIZAÇÃO 2. BIOCHAR 3. TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS 4. RESPIRAÇÃO DO SOLO 5. SEQUESTRO DE CARBONO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título

CDD

530

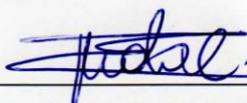
# ANÁLISE DE SOLOS TRATADOS COM BIOCHAR ATRAVÉS DAS CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS, FÍSICAS E AMBIENTAIS

## ELLEN CONCEIÇÃO TEIXEIRA DE MATOS

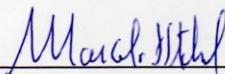
Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF em cumprimento às exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN, como parte integrante para a obtenção do Título de Doutora em Ciências Naturais

Aprovada em 06 de outubro de 2017

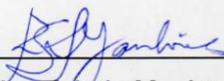
Comissão Examinadora:



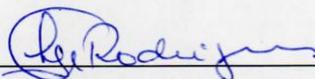
Prof. Flávio Mota do Couto (D. Sc. – UFES / DQF - ALEGRE)



Prof. Marcelo Silva Sthel (D. Sc. - UENF / CCT /LCFIS)



Profª. Rosane da Silva Toledo Manhães (D. Sc. - UENF / CCT /LCFIS)



Profª. Luciana Aparecida Rodrigues (D. Sc. - UENF / CCTA /LSOL)

Coorientadora



Prof. Roberto da Trindade Faria Junior (D. Sc - UENF/CCT /LCFIS)

Orientador

**I - Coríntios Cap. 2.**

**4. A minha palavra e a minha pregação não consistiram em palavras persuasivas de sabedoria humana, mas em demonstração do Espírito e de poder, 5. para que a vossa fé não se apoiasse em sabedoria dos homens, mas no poder de Deus. 6. Todavia, falamos sabedoria entre os perfeitos; não, porém, a sabedoria deste mundo, nem dos príncipes deste mundo, que se aniquilam; 7. mas falamos a sabedoria de Deus, oculta em mistério, a qual Deus ordenou antes dos séculos para nossa glória; 8. a qual nenhum dos príncipes deste mundo conheceu; porque, se a conhecessem, nunca crucificariam ao Senhor da glória. 9. Mas, como está escrito: As coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu, e não subiram ao coração do homem são as que Deus preparou para os que o amam.**

*Dedico a Deus por me mostrar que as verdadeiras oportunidades na vida são dadas a quem as merece e se elas não foram concedidas é porque não chegou a oportunidade. À minha mãe e à minha irmã, pelo carinho e apoio que sempre me deram, pelos conselhos e palavras de incentivo. Ao meu marido, pela paciência e compreensão por todos os momentos que estivemos juntos e ausentes.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me proporcionar vontade, coragem e conduzir sempre os meus caminhos.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao meu orientador e Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Junior, pelo seu caráter, pelo compromisso com seu papel de orientador e por ter acreditado e confiado no meu trabalho. Acredito que desenvolvemos muito mais do que uma relação de orientador-orientanda, mas sim uma amizade que espero continuar.

À minha querida mãe, Leni, pelos seus ensinamentos de vida, apoio, por ter despertado em mim o interesse de nunca desistir dos meus estudos. À minha querida irmã, Edleni, que sempre esteve ao meu lado nos momentos felizes e tristes.

Ao meu querido companheiro, Greison, compreendendo a difícil tarefa de ser marido de uma doutoranda que trabalha e precisa abdicar de suas horas de lazer e de namoro para estudar. À minha sogra, Jocélia que neste momento me confortava com palavras estimulantes.

Às minhas queridas amigas Eledi e Pâmella que sempre me confortaram com palavras alegres. Às minhas amigas Vivian e Manu que sempre me confortaram com palavras incentivadoras.

À Prof. Dr<sup>a</sup> Luciana pela sua coorientação e por sempre confiar no meu potencial, pelo fornecimento das amostras e a participação decisiva no desenvolvimento desta tese de doutorado.

Ao Prof. Dr. Flavio Mota, por ter aceitado o convite de participar da minha banca de doutorado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Sthel por ter aceitado o convite de participar da minha banca de doutorado.

À Doutora Rosane pelas suas orientações e pela gentileza de me ajudar na interpretação dos Raios X.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Matos do Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI) da UENF, pela contribuição na qualificação e pelas medidas de FTIR.

Aos técnicos do LCQUI, Marcelo e Márcio, pela atenção e realização das medidas de FTIR.

Aos meus colegas (amigos) de turma, Sâmylla, Thallis, Geysa, Elaine, Fernanda, Marcenilda, Liana, e os demais, pelo incentivo e amizade durante toda a pós-graduação.

Aos colegas Carol e Renato alunos da professora Luciana, pela contribuição no meu processo de aprendizado na área de agronomia.

À FAPERJ, pelos auxílios que permitiram ter infra-estrutura para desenvolvimento desta tese doutorado.

Às demais pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho ou participaram da minha vida, e que, por ventura, eu tenha me esquecido de agradecer.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (a) Contraste entre a Terra Preta de Índio e (b) solos adjacentes da região amazônica (REZENDE, 2011). .....	19
Figura 2- Esquema representativo para o estudo de produção de biochar, bio-óleo e biogás em laboratório, a partir de diferentes tipos de biomassas (REZENDE, 2011). .....	25
Figura 3- A observação visual da associação da colonização do biochar por microrganismos. (a) Um biochar recente mostrando as hifas do fungo (LEHMANN e JOSEPH, 2009); (b) biochar de milho fresco mostrando microrganismos nos poros (setas) (JIN, 2010). (c) biochar gerado há 100 anos devido a um incêndio florestal (molécula de protozoários e fungos); (d) biochar de 350 anos gerado por incêndio florestal em um solo com microrganismo (LEHMANN e JOSEPH, 2009).....	32
Figura 4 - (a) Esquema do seqüestro do carbono para atmosfera sem adição de biochar ao solo e (b) com adição de biochar ao solo [ADAPTAÇÃO - LEHMANN, 2007].....	39
Figura 5- Esquema mostrando o princípio da fotossíntese (MATOS, 2013) .....	41
Figura 6 - Estrutura química da clorofila A e B (STREIT, 2005) .....	43
Figura 7- Alexander Graham Bell trabalhando em seu fotofone (ROSENCWAIG, 1980).....	47
Figura 8 - Esquema do Espectrômetro Fotoacústico. (MOTA, 2013) .....	48
Figura 9 - Esquema da célula fotoacústica do modelo RG (DIAS, 2005).....	51
Figura 10 - Analisador de gases Uras 14. ....	52
Figura 11- Sistema de funcionamento do Uras14. Onde: 1 – Fonte Térmica (infravermelho); 2- Janela óptica; 3– Chopper; 4–Câmaras de gases (N <sub>2</sub> e amostra); 5 – Entradas do gás de amostra; 6– Janela óptica; 7– Amplificador; 8– Câmara de análise. (CALDAS, 2011). ....	53
Figura 12 - Demonstração do desvio da separação de fases entre os ângulos separados (MATOS, 2013) .....	55
Figura 13- Diagrama representativo dos fasores do sinal fotoacústico devido às duas contribuições S <sub>A</sub> e S <sub>B</sub> para o sinal total S. Rotação dos eixos ( $\alpha'$ ) para eliminação da contribuição de S <sub>A</sub> . Rotação dos eixos ( $\alpha''$ ) para a eliminação de S <sub>B</sub> (MATOS, 2013).....	55
Figura 14- Representação esquemática da Lei de Bragg para o fenômeno da difração (CALDAS, 2011).....	57
Figura 15 - Esquema do processo de análise de uma amostra (HELFER, 2006).....	60
Figura 16- Casa de vegetação do laboratório de fertilidade do solo da Universidade Estadual Norte Fluminense .....	62
Figura 17- Homogeneização das amostras antes de colocar nos vasos na Casa de vegetação .....	64
Figura 18- Mucuna-preta ( <i>Mucuna aterrina</i> ) depois de 40 dias na Casa de vegetação do laboratório de solos da Universidade Estadual Norte Fluminense.....	65
Figura 19 - Amostras das Folhas Mucuna-preta ( <i>Mucuna Aterrina</i> ) para serem caracterizados na espectroscopia fotoacústica. ....	66
Figura 20 - Espectrômetro Fotoacústico do LCFIS, onde A é a fonte de luz branca, B é o monocromador, C é o modulador mecânico (chopper).....	67
Figura 21 - Plantas sendo conduzidas em casa de vegetação, indicando no tratamento controle sintomas de deficiência nutricional .....	69
Figura 22 - Espectrômetro <i>Bruker Eleksys</i> E500 no LCFIS (Laboratório de Ciências Físicas) .....	72

Figura 23 - Coleta de Amostras de um solo argiloso no município de Campos dos Goytacazes localizado na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro– UFRRJ, sob plantio de Cana de Açúcar. ....	74
Figura 24 - (a) Solo colocados para ser seco (b) Preparo do solo argiloso na casa de vegetação do Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense. ....	75
Figura 25- (a) Amostras de solos em erlenmeyer e (b) Analisador de gases na faixa do infravermelho (URAS -14).....	76
Figura 26 - Espectros de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o solo os seguintes tratamento: composto orgânico e biochar (CO-B); biochar (B); composto orgânico(CO); nenhum tratamento(Teste). Picos de absorção da cutícula(C) em ~320 nm, da clorofila (B) em ~ 480 nm e da clorofila (A) em ~680 nm.....	77
Figura 27- Espectros de separação em fase dos cloroplastos de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o seguinte tratamento: A: solo contendo composto orgânico e biochar (S+CO+B); B: solo adicionado com biochar (S+B); C: solo com composto orgânico (S+CO); D: solo com nenhum tratamento (Testemunha). Picos de absorção da clorofila B em ~480nm e da clorofila A em ~680nm. ....	78
Figura 28 - Espectros de separação em fase da cutícula de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o seguinte tratamento: A: solo contendo composto orgânico e biochar(S+CO+B); B: solo adicionado com biochar (S+B); C: solo com composto orgânico(S+CO); D: solo com nenhum tratamento(Testemunha). Picos de absorção da cutícula em ~320nm. ....	79
Figura 29- Amplitude Relativa das clorofilas (A e B) e a cutícula para absorção na luz visível de folhas de mucuna cultivada em solos com os seguintes tratamentos: composto orgânico, biochar (CO-B); biochar e nitrogênio (B-N); composto orgânico e nitrogênio (CO-N); nenhum tratamento (teste). ....	80
Figura 30 - Fotografias das mudas de mamão com 15 <sup>o</sup> dias cultivadas: a) mamoeiro plantado em solo tratado com micorriza e biochar (C/M-B); b) mamoeiro plantado em solo tratado com adição de micorriza (CM);c) mamoeiro plantado em solo sem tratamento (S/M); d)mamoeiro plantado em solo tratado com biochar (S/M-B). ....	82
Figura 31- Quantidades das folhas em plantas de mamoeiros aos 120 dias de cultivo em solos com: testemunha (T), B (Biochar), M+B (Micorriza e Biochar) e M (Micorriza). ....	82
Figura 32 - Média do valor do SPAD (intensidade de cor verde) com os tratamentos T (testemunha), B (Biochar), MB (Micorriza e Biochar), M (Micorriza). ....	83
Figura 33 - Teor de nitrogênio em folhas de mamoeiro aos 120 dias de cultivo em solo com os seguintes tratamentos: controle (T), Biochar (B), Micorriza e Biochar (MB) e Micorriza (M). ....	84
Figura 34- Conteúdo de nitrogênio em folhas de mamoeiro aos 120 dias de cultivo em solo com os seguintes tratamentos: controle (T), Biochar (B), Micorriza e Biochar (MB) e Micorriza (M). ....	85
Figura 35 - Espectros de absorção para a luz visível de folhas de mamoeiro cultivado em solo que recebeu o seguinte tratamento: (BM) com micorriza e com biocarvão (BM); (Teste) sem micorriza e sem biocarvão. Picos de absorção da cutícula em ~320nm, da clorofila B em ~ 480nm e da clorofila A em ~680nm.....	86
Figura 36 - Amplitude Relativa para a para absorção na luz visível de folhas de mamoeiro cultivado em solos com os seguintes tratamentos: A) sem micorriza e sem biochar; B) sem micorriza e com biochar; C) com micorriza e sem biochar; D) com	

micorriza e com biochar;.Picos de absorção da cutícula em ~320nm, da clorofila B em ~480nm e da clorofila A em ~680nm, analisados pela técnica fotoacústica. ....	87
Figura 37 - Espectros de absorbância de amostras com diferentes Tratamentos: (S-CO-B) solo com composto orgânico e biochar; (S-CO) solo com composto orgânico; (S-B) solo com biochar; (S) solo puro; (B) biochar. ....	89
Figura 38 - Difratoograma do biochar [B] e dos solos tratados: solo puro [S], solo + biochar [S+B], solo + composto orgânico [S+CO] e solo + composto orgânico + biochar [S+CO+B].....	91
Figura 39- Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do solo (teste) .....	92
Figura 40 - Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do solo (Biochar e Composto Orgânico).....	93
Figura 41 - Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do biochar (a) e amostra de solo como composto orgânico e biochar (b).....	94
Figura 42 - Emissão dos gases dióxido de carbono CO <sub>2</sub> (a) e o monóxido de carbono CO (b), em solo submetido à aplicação de Biochar (B); composto orgânico (CO); composto orgânico + Biochar (CO+B) e testemunha (T).....	96
Figura 43 - Emissão do gás oxigênio em solo submetido a aplicação de Biochar (B) composto orgânico (CO); composto orgânico + Biochar (CO+B) e testemunha (T) .	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de pirólise e rendimento dos produtos gerados.....	26
Tabela 2 - Caracterização química do biochar utilizado para montagem do experimento. (Embrapa 1997) .....	63
Tabela 3 - Caracterização química do biochar utilizado para montagem do experimento. (Embrapa 1997) .....	63
Tabela 4 - Atributos químicos e do solo do coqueiral antes da instalação do experimento. ....	64
Tabela 5 - Caracterização química do solo utilizado antes da instalação do experimento (Metodologia de acordo com EMBRAPA, 1997). (Média de 3 repetições).....	68
Tabela 6 - Caracterização química do solo sob plantio de Cana de Açúcar.....	74
Tabela 7- Ângulos de rotação para separação dos sinais fotoacústicos das camadas cutícula e cloroplastos.....	80

## RESUMO

As técnicas fototérmicas têm se mostrado extremamente adequadas para o estudo de materiais sólidos, líquidos e pastosos, seja do uso espectroscópico ou de caracterização térmica. Estas técnicas, auxiliadas com técnicas complementares avaliaram os solos tratados com o biocarvão (biochar) para simular a Terra Preta de Índio da Amazônia que é conhecida como agente de grande fertilidade de solos e de alta capacidade de retenção de carbono, além de mitigar impactos ambientais. Portanto, nesta tese procurou-se analisar a qualidade nutricional dos solos, através da técnica de espectroscopia de absorção na faixa do visível em folhas das plantas germinadas e desenvolvidas nos solos tratados com biochar, para avaliar o comportamento fotossintético das folhas. Observou-se que o biochar é um bom condicionador nutricional de solos. Na segunda etapa, estudou-se a variação estrutural do solo na presença do biochar e outros condicionadores. Foram identificados os elementos e substâncias presentes no solo e localizados os sítios dos compostos paramagnéticos, usando as técnicas da espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os Raios X e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), respectivamente. Na terceira etapa, foi investigada a respiração do solo proveniente da cana-de-açúcar para analisar o comportamento do solo adicionado com biochar, através do analisador de gases URAS-14 que também utiliza a técnica fototérmica, mostrando que este provoca uma diminuição da emissão de CO<sub>2</sub>.

Palavras chave: Caracterização de solos – Biochar - Técnicas fototérmicas - Respiração do solo - Sequestro de carbono no solo

## **ABSTRACT**

Photothermal techniques have been shown to be extremely suitable for the study of solid, liquid and pasty materials, either spectroscopic or thermal characterization. These techniques, aided by complementary techniques, have evaluated the biochar treated soils to simulate the Amazon Black Indian soil, which is known as a high soil fertility agent with high carbon retention capacity, as well as mitigating environmental impacts. Therefore, the aim of this thesis was to analyze the nutritional quality of the soils through the technique of absorption spectroscopy in visible range applied to leaves that were taken by plants germinated and developed in the soils treated with biochar, in order to evaluate their photosynthetic behavior. It has been observed that biochar is a good nutritional conditioner for soils. In the second stage, the structural variation of the soil was studied in the presence of biochar and other conditioners. The elements and substances present in the soil and the sites of the paramagnetic compounds were identified, using the techniques of molecular absorption spectroscopy in the Fourier transform infrared (FTIR) region, X-rays and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), respectively. In the third stage, soil respiration from sugarcane was investigated to analyze the behavior of the soil added with biochar, using the gas analyzer URAS-14, which is a photothermal technic too, showing that it causes a decrease in CO<sub>2</sub> emissions.

Keywords: Soil characterization - Biochar - Photothermal techniques - Soil respiration  
- Soil carbon sequestration

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	16
1.1 - OBJETIVO GERAL.....	17
1.1.1 - Objetivos Específicos .....	17
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1- SOLOS.....	18
2.1.1 - Terra Preta de Índio .....	19
2.1.2 - Respiração do Solo.....	21
2.1.3 - Nutrientes no Solo e Ação Microbiana .....	23
2.2- BIOCHAR .....	24
2.2.1 - Estabilidade e Decomposição do Biochar no Solo .....	27
2.2.2 - A Produção da Composição Orgânica e Inorgânica do Biochar .....	27
2.2.3 - As Propriedades Físicas do Biochar no Solo .....	29
2.2.4 - Efeitos do Biochar sobre a Biota do Solo .....	30
2.2.5 - Fauna e o Biochar.....	33
2.2.6 - O Biochar como Portador Inoculante .....	35
2.2.7 - Desenvolvimentos Responsáveis e Sustentáveis do Biochar no Meio Ambiente.....	37
2.3- O PROCESSO DA FOTOSSÍNTESE .....	41
2.3.1 -- Absorções da Luz pelas Plantas .....	42
2.3.2 - Foto Proteção - o Mecanismo de <i>Quenching</i> .....	44
2.3.3 - Influência da Emissão Gasosa na Natureza.....	45
2.4- TÉCNICAS UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERESSE:.....	46
2.4.1 - Técnicas Fotoacústicas.....	46
2.4.2 - Modelo RG (Rosencwaig e Gersho).....	50
2.4.3 Detecção de Gases .....	52
2.4.4 - Métodos de Separação na Fase .....	54
2.4.5 - Difração de Raios X .....	57
2.4.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	58
2.4.7 - Espectroscopia de Infravermelho .....	59
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1 - EXPERIMENTO 1: ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA EM FOLHAS DE MUCUNA EM FUNÇÃO DO CULTIVO EM SOLOS COM BIOCHAR E DO COMPOSTO ORGÂNICO. ....	61
3.1.1 - Definição dos Tratamentos .....	61
3.1.2 - Instalação do Experimento:.....	62
3.1.3 - Análise Experimental: .....	65

3.2 - EXPERIMENTO 2: EFEITO DO BIOCHAR E DE FUNGO MICORRÍZICOS ARBUSCULARES (FMA) NO CRESCIMENTO, NUTRIÇÃO E ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA EM PLANTAS DE MAMÃO:.....	67
3.2.1 - Definição dos Tratamentos: .....	67
3.2.2 - Instalação do Experimento:.....	67
3.2.3 - Análise Experimental: .....	69
3.3 - EXPERIMENTO 3: EFEITO DO BIOCHAR E COMPOSTO ORGÂNICO NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO SOLO ARGILOSO.....	70
3.3.1- Definição dos Tratamentos .....	70
3.3.2 - Análise de Solos na Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	71
3.3.3 - Análise de Solos com Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ...	72
3.3.4 - Análise de Solos com Difração de Raios X .....	73
3.4-EXPERIMENTO 4: EFEITO DO BIOCHAR E ESTERCO BOVINO NA EMISSÃO DE GASES AVALIANDO PELO ANALISADOR DE GASES NA FAIXA DO INFRAVERMELHO (URAS -14) .....	73
3.4.1- Instalação do Experimento.....	73
3.4.2- Avaliação da Emissão de Gases.....	75
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	76
4.1-RESULTADOS REFERENTES ÀS ANÁLISES REALIZADAS NAS FOLHAS DE MUCUNA PARA AS ANÁLISES DAS ATIVIDADES FOTOSSINTÉTICAS POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA: .....	77
4.2- RESULTADOS DO EFEITO DO BIOCHAR E DE FUNGOS MICORRIZICOS ARBUSCULAR (FMA) NO CRESCIMENTO, NUTRIÇÃO E ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA NO MAMOEIRO:.....	81
4.2.1- Seleção de Folhas de Mamão para Análise Fotoacústica .....	81
4.2.2- Análise Fotoacústica em Folhas de Mamão em Função de Diferentes Manejos .....	85
4.3 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO COM AS SEGUINTE TÉCNICAS: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO, RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	88
4.3.1 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	88
4.3.2 - Difração de Raios X .....	90
4.3.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica .....	92
4.4 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE SOLOS NO ANALISADOR DE GASES NA (URAS -14).....	95
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	98
REFERÊNCIAS .....	100

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

O solo exerce grande influência sobre os ambientes e às sociedades de maneira geral, sendo ele um dos mais importantes recursos naturais e essenciais para o desenvolvimento do país. Sua formação está intimamente ligada à ação de fatores climáticos e biológicos.

Em uma boa formação no solo, os substratos devem apresentar propriedades químicas e físico-hídricas tal que haja uma retenção adequada de água, para que o processo germinativo ocorra na melhor maneira possível e garanta uma alta capacidade de suprir a demanda nutricional da planta durante seu desenvolvimento (FERNANDES E CORÁ, 2000).

Dentre os solos, destacam-se neste trabalho, aqueles com grandes quantidades de matéria orgânica. Um solo bem característico é conhecido como terra preta de índio, que na Amazônia é reconhecida como agente de grande fertilidade e de alta capacidade de retenção de carbono. Os solos caracterizam-se por altos teores de elementos químicos importantes para a nutrição das plantas, além do carbono, estão presentes cálcio, nitrogênio, fósforo, manganês e zinco e por uma atividade biológica maior que a dos solos próximos. O fator que propicia essas características é a presença de carbono na forma de carvão, gerando por meio da queima de materiais cerâmicos e orgânicos em condições especiais. Devido às excelentes características de fertilidade das terras pretas de índio, pesquisadores vêm procurando métodos para a aplicação de carvão produzido a partir da queima de resíduos agrícolas em solos ordinários, para se chegar às condições próximas destas. Assim, saber caracterizar um solo e analisar os teores de compostos orgânicos vem sendo a cada dia uma alternativa para viabilizar a certificação de novos tratamentos de solos.

O aumento do teor de matéria orgânica do solo através da aplicação de compostos orgânicos ou de produtos mais recalcitrantes como o biochar, contribui significativamente para melhoria das características físicas, químicas e biológicas do sistema. Características como: estrutura, porosidade e consistência, são influenciadas positivamente, além da distribuição, densidade e tamanho dos poros e das partículas bem como da atividade microbiana.

Ao afetarem as características físicas do solo, a adição destes condicionadores de solo (compostos orgânicos e biochar) influencia diretamente a resposta do solo à adição de água, assim como sua agregação, aeração, elasticidade, a permeabilidade e a sua química. Para averiguar a qualidade dos solos vários testes de caracterização são necessários e são avaliados por diferentes métodos como as Técnicas Fotoacústicas, a Ressonância Paramagnética e Eletrônica (RPE), a Difração de raios X, Detecção de gás (respiração do solo) e o Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estes métodos podem auxiliar nestas avaliações as quais são importantes dentro da área agroindústrias.

As técnicas fototérmicas têm se mostrado extremamente adequadas para estudos de materiais sólidos, líquidos, pastosos e gasosos, sejam estudos espectroscópicos ou de caracterização térmica. Dentre as vantagens destacam-se caráter não destrutivo, a não necessidade de preparação especial das amostras, a capacidade de repetições de medida com a mesma amostra, o isso é uma questão de delineamento eletrônico (não é de repetição) e o fato de serem aplicáveis a amostras opticamente muito absorvedoras ou muito transparentes e mesmo muito espalhadoras de luz (ALMOND E PATEL, 1996). Como exemplo pode-se utilizá-la na determinação da eficiência de condicionadores adicionados ao solo, como o composto orgânico, o biochar e outros.

## 1.1-OBJETIVO GERAL

Aplicação de técnicas fotoacústicas (espectroscopia de absorção de luz no visível e emissão de gás - respiração), espectroscopia de absorção na faixa do IV, raios X e ressonância paramagnética e eletrônica (RPE) em amostras de solos contendo biochar.

### 1.1.1- Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento das medidas da espectroscopia fotoacústica para avaliação da atividade microbiana, através de folhas de plantas desenvolvidas em solos com biochar;

- Analisar a (micro) estrutura dos solos;
- Avaliar o monitoramento dos gases com as concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> emitidos pela respiração dos solos tratados.

## **CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1- SOLOS**

A degradação das propriedades físicas do solo é um dos principais processos responsáveis pela perda da qualidade estrutural e do aumento da erosão hídrica. Algumas práticas culturais e de manejo provocam alterações nas propriedades do solo, principalmente em suas características estruturais. Tais alterações podem manifestar-se de várias maneiras, influenciando o desenvolvimento das plantas (TISDALL e OADES, 1982).

As características físicas são modificadas de acordo com o sistema radicular da espécie, além do tipo e quantidade da manta depositada, enquanto que as químicas são afetadas de acordo com a dinâmica dos nutrientes no solo, devido à absorção pelas plantas, e pela matéria orgânica (ROSA, 2010).

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados para comparar os efeitos das práticas de manejo do solo e dos cultivos sobre a produção (GAVANDE, 1976).

As propriedades físicas relacionadas à qualidade do solo referem-se às condições, que permitem a infiltração, a retenção e a disponibilização de água para as plantas, proporcionando as trocas de calor, de gases com a atmosfera e as raízes das plantas e possibilitando o crescimento das raízes (REICHERT, REINERT e BRAIDA, 2003). A estrutura consiste no arranjo das partículas unitárias de areia e argila em partículas compostas ou grumos, os quais apresentam características específicas (JORGE, 1985).

A acidez é prejudicial a muitos organismos do solo, uma vez que pode aumentar a solubilidade dos íons de alumínio a concentrações tóxicas, e pode também ser prejudicial para a produtividade da planta, reduzindo a disponibilidade de nutrientes (BARDGETT, 2005), a taxa de decomposição da matéria orgânica e a atividade microbiana do solo.

A calagem do solo ácido (adição de calcário ou cal virgem ao solo com o objetivo de diminuir a acidez e fornecer nutrientes para as plantas, como os íons cálcio e magnésio), em geral, favorece a decomposição bacteriana mais do que a fúngica, muitas vezes aumentando a mineralização dos nutrientes e diminuindo o carbono sequestrado do solo (BARDGETT, 2005). A calagem também pode reduzir outros tipos de organismos prejudiciais ao solo, ocasionando um aumento da taxa de decomposição e da atividade microbiana. Uma alta dose de calcário ou cal virgem pode provocar a morte de minhocas, por exemplo, que são benéficas à fertilidade do solo.

### 2.1.1- Terra Preta de Índio

A Floresta Amazônica sempre atraiu atenção de pesquisadores e estudiosos, principalmente, por sua biodiversidade e riquezas Naturais. No século XXI, a ciência internacional tem se interessado por um patrimônio histórico que está relacionado aos povos que habitaram a região no passado: a Terra Preta de índios (figura1), que foi descoberta na década de 1870 por naturalistas e geólogos que, ao viajarem pela Amazônia, observaram manchas profundas de solo escuro, muito fértil, diferente do solo pobre existente em quase toda a região (CIÊNCIA HOJE, 2011).



(a)



(b)

**Figura 1-** (a) Contraste entre a Terra Preta de Índio e (b) solos adjacentes da região amazônica (REZENDE, 2011).

Pesquisadores estimam que esse tipo de solo escuro deve ocupar 1% (63 mil km<sup>2</sup>) de toda a área de floresta na Amazônia, porém outras estimativas alcançam até 10 %. (Essas terras caracterizam-se por altos teores de elementos químicos, essenciais para nutrição, crescimento e desenvolvimentos das plantas, além do carbono, estão presentes cálcio, nitrogênio, fósforo, manganês e zinco) e por uma atividade biológica maior que a dos solos próximos (CIÊNCIA HOJE, 2011). A elevada concentração de carbono no solo melhora a absorção de água, facilita a penetração de raízes e torna as plantas mais resistentes. O carbono está presente no solo na forma de um carvão com alta concentração de carbono, chamado de biocarvão ou biochar, gerado por meio da queima de cerâmicas e materiais orgânicos em condições especiais por tribos indígenas que habitaram estas terras há centenas de anos. O tipo de carvão encontrado na Terra Preta de Índio garante a longa retenção do carbono no solo, ao contrário do que deveria acontecer na região amazônica, onde a temperatura e a umidade são elevadas. O carbono da matéria orgânica tende a se degradar rapidamente, gerando gás carbônico (CO<sub>2</sub>), mas para o carbono do biochar encontrado nas terras pretas, esse processo pode demorar centenas ou milhares de ano (CIÊNCIA HOJE, 2011).

A alta atividade biológica observada nas Terras Pretas de Índio sugere a atuação direta do biochar na amplificação da transformação da matéria orgânica, (carbonizada ou não) pelos organismos presentes. A biomassa microbiana que se define como a parte viva da matéria orgânica contida neste solo, excluindo-se as raízes, funciona como agente de transformação da matéria orgânica no ciclo de nutrientes e no fluxo de energia (DE-POLLI e GUERRA, 1999). A respiração é o método mais utilizado para quantificar a atividade metabólica nos solos, podendo ser avaliada através da liberação de CO<sub>2</sub>, sendo dividida em dois tipos: respiração basal e respiração induzida pelo substrato (MOREIRA E SIQUEIRA, 2002). A matéria orgânica, de que se refere, é um componente fundamental da capacidade produtiva dos solos, por causa dos seus efeitos sobre a disponibilidade de nutrientes, a capacidade de troca de cátions do solo, a complexação de elementos tóxicos e micro nutriente, a agregação, a infiltração e a retenção de água e a biomassa microbiana.

### 2.1.2- Respiração do Solo

A qualidade do solo pode ser brevemente definida como a capacidade contínua do solo de aceitar, estocar e reciclar água, nutrientes e energia, bem como reter, dispersar e transformar materiais químicos e biológicos, funcionando como um tampão ou filtro ambiental segundo (GREGORICH et al., 1994).

A característica do solo está relacionada à atividade microbiana, ou seja, às reações biológicas e bioquímicas catalisadas pelos microrganismos. Essas reações são responsáveis pela decomposição de resíduos de plantas, animais, urbanos e industriais, pela formação de agregados do solo e pela taxa de decomposição de materiais orgânicos (ELSAS, 1997).

As emissões de gás carbônico na agricultura resultam de diversos fatores, sendo alteradas pela prática de manejos do solo e da cultura, além das condições climáticas locais (EPRON et al., 2006) e no espaço, sendo um fenômeno resultante de uma interação complexa de propriedades físicas, químicas, biológicas e climáticas (EPRON et al., 2006).

Os solos agrícolas podem atuar como fonte ou dreno destes gases dependendo das práticas de manejo utilizadas. No Brasil, a contribuição da agricultura às emissões de GEE, é estimada em 75% das emissões de CO<sub>2</sub>, 91% das emissões de CH<sub>4</sub> e 94% das emissões de N<sub>2</sub>O (CERRI & CERRI, 2007). O N<sub>2</sub>O é emitido do solo para a atmosfera (efluxo), o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> podem ser emitidos ou absorvidos (influxo) em solos, sendo que o fluxo deste último depende da comunidade microbiana e das condições de umidade do solo.

O CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> emitidos a partir de solos cultivados são oriundos do metabolismo (degradação) de Carbono orgânico. O metabolismo oxidativo aeróbio do substrato orgânico pelos microrganismos do solo é o responsável pela geração de CO<sub>2</sub>. Como consequência, ocorre um significativo aumento da atividade microbiana do solo e, por isso, aumento na emissão de CO<sub>2</sub> após a calagem (FUENTES et al., 2006). Outras duas variáveis que melhor explicam as mudanças nas emissões de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo são a temperatura e a umidade do solo (COSTA et al., 2008; SILVA-OLAYA et al., 2013).

As emissões de CH<sub>4</sub> provenientes de solos agrícolas tropicais constituem uma parte significativa das emissões globais anuais de CH<sub>4</sub>, sendo os solos

cultivados com lavouras de arroz irrigado, com presença de cupins, queimadas de biomassa e fermentação entérica, os principais contribuintes (MOSIER et al., 2004).

Os solos aerados podem atuar como dreno ou fonte de metano, dominando geralmente a absorção sobre a metanogênese que possa ocorrer em microsítios anaeróbicos. A absorção de  $\text{CH}_4$  é controlada pela taxa de difusão e a demanda biológica; por sua vez, a difusão é regulada por fatores físicos, e a demanda biológica por ambientes físicos e químicos.

O fluxo líquido (emissão ou consumo) de  $\text{CH}_4$  irá variar de acordo com a natureza do sistema agrícola e as práticas de manejo adotadas no sistema (MOSIER et al., 2004). O efeito da mudança no uso da terra de floresta ou pastagem para a agricultura pode reduzir pela metade ou em dois terços a capacidade do solo de atuar como dreno de  $\text{CH}_4$  (SMITH & CONEN, 2004). Segundo Ball et al. (1999), a taxa de oxidação de metano pode ser reduzida pelo preparo do solo devido à perturbação dos microrganismos, mas é também influenciada pela difusividade gasosa ao afetar a taxa de fornecimento de  $\text{CH}_4$  atmosférico.

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), juntamente com o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ), é considerado um gás de grande importância na contribuição para o efeito estufa antrópico. Embora o  $\text{CO}_2$  seja emitido em maior quantidade, os demais gases têm maior potencial em aquecimento global. Dessa forma, o potencial em aquecimento global do  $\text{N}_2\text{O}$  é 210 vezes maior que o potencial em aquecimento global do  $\text{CO}_2$ , convencionado com valor igual a um e considerando um período de 100 anos (ALBRITTON, 1996).

Em solos agrícolas, a aplicação de adubos nitrogenados diminui a taxa de oxidação de  $\text{CH}_4$  (MAJUMDAR & MITRA, 2004). O amônio atua como inibidor da oxidação do  $\text{CH}_4$  no solo ao competir pela enzima mono-oxigenase, encarregada de catalisar a oxidação de  $\text{CH}_4$  (BOECKX et al., 1997).

À medida que, a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera ascende a 400 ppm ou mais, e os impactos da Mudança Climática tornam-se cada vez mais inequívocos e destrutivos — o rápido derretimento do gelo do oceano Ártico ou os crescentes casos de fenômenos climáticos extremos — a extração de carbono da atmosfera torna-se cada vez mais necessária. Reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$  e outros gases de Efeito Estufa — o centro de praticamente todos os debates públicos e políticos governamentais atuais sobre o clima— continua sendo vital, mas, na

prática, este esforço só afetará a velocidade com que a mencionada cifra de 400 ppm aumentará (ALBRITTON, 1996).

### 2.1.3- Nutrientes no Solo e Ação Microbiana

O nitrogênio é considerado o nutriente mais utilizado, mais absorvido, mais exportado pelas culturas, constitui-se no fator limitante de produção. O nitrogênio constitui quase 78 % da atmosfera, a qual é a principal fonte do elemento, sendo encontrado na forma de  $N_2$  (gás nitrogênio), não diretamente aproveitável pelas plantas.

Há várias maneiras de se adicionar fertilizante nitrogenado às culturas, dentre elas, a sua aplicação via irrigação, que é uma prática adotada rotineiramente, em função de suas vantagens, tais como: economia na mão-de-obra, possibilidade de aplicar o produto em qualquer fase do ciclo da cultura, facilidade de parcelar as doses do nutriente obtendo um maior controle e eficiência na utilização de nutrientes (COSTA et al., 1994). Assim, a adubação nitrogenada aplicada ao plantio pode alterar as propriedades microbiológicas do solo, além da respiração basal, quociente metabólico e razão entre o carbono da biomassa microbiana e o carbono orgânico do solo (COSER et al., 2007).

Os fertilizantes reduzem o efeito positivo do biochar sobre as taxas de reprodução microbiana (STEINER et al., 2009). Da mesma forma, (BLACKWELL et al. 2010) encontraram um aumento significativo na proporção de colonização radicular de trigo com FMA (Fungos Micorriza Arbuscular) em solos tratados com o biochar, sem nenhuma ou com baixas adições de fertilizantes, mas sem aumentos significativos quando grandes quantidades de nutrientes foram aplicadas. Este efeito depende de qual nutriente é aplicado e do grupo particular de microrganismos em estudo. A micorrização foi reduzida com a aplicação de fertilizantes contendo fósforo, apesar da presença do biochar, enquanto isto não foi observado com fertilizantes contendo apenas nitrogênio. O inverso foi observado para a formação de nódulos por rizóbios (OGAWA e OKIMORI, 2010).

Por outro lado, a população microbiana, especialmente a de microrganismos não-simbióticos em condições limitadas de nutrientes, pode ser proliferada com um leve aumento na disponibilidade de nutrientes (LOCHHEAD e CHASE, 1943;

TAYLOR, 1951). A população de simbioses, tais como fungos micorrízicos, foi mostrada como meio para aliviar as limitações de N e P dos fungos (TRESSEDER e ALLEN, 2002).

O aumento das concentrações de micronutrientes, especificamente molibdênio (Mo) e boro (B), foi indicado ser responsável pelo aumento da fixação de N<sub>2</sub> biológico (FNB), por rizóbios, em leguminosas cultivadas com biochar (RONDON et al., 2005), mas o mesmo não se pode assegurar sobre a população de rizóbios. Da mesma forma identificou sorção de compostos inibidores em biochar de madeira para aumentar a produção de nódulos e para diminuir o tempo entre a inoculação e o primeiro aparecimento de nódulos atribuíram resultados semelhantes para a adsorção de nitrato, que é pouco provável que seja o caso, dada a baixa quantidade de capacidade de permuta aniônica, tipicamente encontrada em biocharvões (CHENG et al 2006).

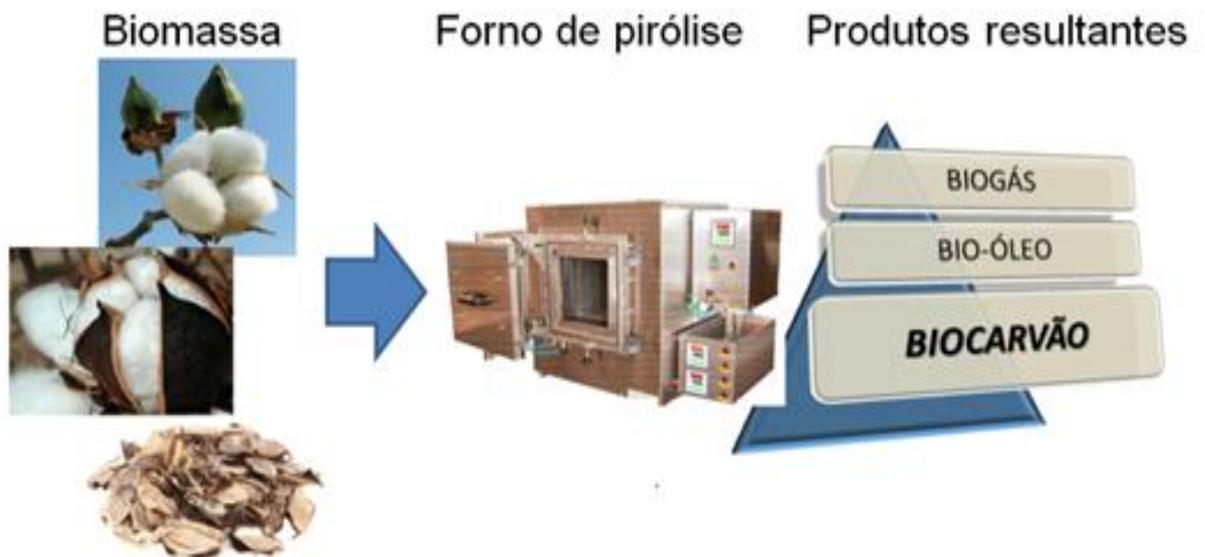
Os estudos já realizados parecem indicar que nutrientes e alterações de disponibilidade de carbono podem ambos aumentar ou diminuir a biomassa microbiana, dependendo (i) do nutriente em estudo da disponibilidade de C no solo; (ii) da magnitude da mudança; e (iii) do grupo de microrganismos.

## 2.2-BIOCHAR

O biochar é um material sólido obtido através da conversão termoquímica de diversas biomassas (madeira, plantas, resíduos florestais, etc.) em um ambiente sem oxigênio ou com baixa concentração do mesmo (pirólise) e que pode ser utilizado como condicionador do solo e fonte de nutrientes para plantas. É uma forma bastante estável da matéria orgânica. Quando se apresenta na forma de pequenos fragmentos desenvolve atividade química na sua superfície no sentido de absorver compostos orgânicos solúveis, reter água e servir como abrigo para microrganismos do solo (BENITES et. al., 2005). Recentemente, ele tem sido produzido em ambientes controlados, destinado à produção agrícola e sendo possível meio para melhorar a fertilidade do solo, bem como outros serviços do ecossistema, por ter a capacidade de reter carbono e, portanto, mitigar mudanças climáticas (LEHMANN e JOSEPH, 2009; SOHI et al., 2010). Há uma retenção de 20% a 50% do carbono presente nestes materiais que são produzidos neste

processo de pirólise às temperaturas que variam de 400 a 850°C, normalmente (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

Na produção do biochar existem três processos de degradação térmica, que são conduzidos principalmente pela temperatura de pirólise, pelo tempo que o material permanece no forno e pela velocidade da taxa de aquecimento (rampa de aquecimento), conforme mostra a Figura 2.



**Figura 2-** Esquema representativo para o estudo de produção de biochar, bio-óleo e biogás em laboratório, a partir de diferentes tipos de biomassas (REZENDE, 2011).

A pirólise lenta é a conversão térmica da biomassa por aquecimento em baixa e média temperatura, na ausência de oxigênio. Os produtos da pirólise rápida podem, assim, ser divididos 60-75 % em peso de bio-óleo líquido, 15-25 % em peso de biochar e 10-25 % em peso de gases (BRIDGWATER, 2012) não condensáveis, dependendo da matéria-prima utilizada e das temperaturas de funcionamento do reator. A gaseificação é a pirólise em altas temperaturas e tem o biochar como subproduto (BROWN e BROWNSORT, 2009). O rendimento da produção de biochar e os produtos gerados no fim do processo são altamente dependentes do tipo de pirólise utilizada (TABELA 1).

**Tabela 1** – Tipos de pirólise e rendimento dos produtos gerados

Tipo de pirólise	Temperatura (°C)	Permanência (%)	Biochar (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
Lenta	500 (250-750)	5-30min (min-dias)	35 (2-80)	30 (0-60)	35 (0-60)
Intermediária	500 (320-500)	10-20seg (min)	20 (19-73)	50 (18-60)	30 (9-32)
Rápida	500 (400-750)	1seg (1-5 seg)	12 (0-50)	75 (10-80)	13 (10-30)
Gaseificação	>750	10-20seg	10	5	85

Fonte: Brown (2009); Brownsort (2009).

Basicamente qualquer fonte de biomassa se presta à produção do biochar, porém, devido às diferenças existentes na composição química e na morfologia desses materiais, assim como nas condições da pirólise, o produto obtido apresenta características físicas e químicas distintas, tais como porosidade, superfície específica, pH, capacidade de troca iônica, recalcitrância etc. Essas diferenças refletem nas respostas, agronômicas e ambientais, obtidas após a aplicação do biochar no solo. Por outro lado, o tipo de solo e a cultura explorada também respondem diferentemente a esses materiais (MAIA, 2010).

Um biochar com um pH alto pode ser útil para minimizar os efeitos de acidez no solo, gerando excelentes benefícios para produção de culturas em detrimento ao uso do calcário, adicionando ao solo outros elementos essenciais às plantas, além do Ca e Mg, como P, K, N e micronutrientes (JEFFERY et al., 2011). O tipo de biochar e a determinação correta da dose são fundamentais para propiciar a correção da acidez e aumentar a fertilidade do solo.

A diferença observada entre o biochar e o carvão comumente conhecido. Está na sua aplicação e no processo de fabricação. O biochar tem como intenção promover melhorias no solo, no sequestro de carbono e também na filtração da água percolada no solo, enquanto o carvão está associado como uma fonte de energia (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

### 2.2.1- Estabilidade e Decomposição do Biochar no Solo

A capacidade que um solo apresenta em estabilizar o carbono sequestrado, seja de ordem natural ou adicionada via matéria orgânica ou biochar, varia muito e está vinculado às diferenças nas propriedades químicas e físicas da matriz mineral, além da morfologia e estrutura química da matéria orgânica, no solo (KUZYAKOV et al., 2009). A quantidade de matéria orgânica é proporcional à capacidade que o solo possui em estabilizar o carbono, sendo influenciada pelos agregados do solo e minerais de argila. Por esse motivo, é comum observar solos com elevado teor em carbono orgânico apresentando uma eficiência mais baixa na sua estabilização, enquanto que, ao contrário, em solos que apresentam baixo conteúdo de carbono, a estabilização é mais facilitada (NOBREGA, 2011).

Estudos recentes, acerca da estabilidade do biochar, estimam que ele se preserve por até 1000 anos em ambiente natural, mostrando que é muito mais eficiente no reforço da qualidade do solo que qualquer outro tipo de corretivo orgânico de solo (LEHMANN, 2009). Estas características são possíveis graças às suas propriedades químicas e físicas, como a alta densidade de cargas positivas cátions e negativos anions, que resulta numa maior retenção de nutrientes e a sua combinação natural de partículas com estrutura química específica, tornando o solo mais resistente à degradação microbiana. No solo, o biochar é uma das frações com a maior média de vida dentre todas as frações contendo carbono (PESSENDA et al., 2004). O biochar com alto teor em minerais e em grupos alifáticos ( $\text{CH}_2+\text{CH}_3$ ) e baixo teor em compostos aromáticos é menos estável que o com alto teor em compostos aromáticos (LEHMANN et al., 2009).

### 2.2.2- A Produção da Composição Orgânica e Inorgânica do Biochar

A composição do biochar pode ser basicamente dividida em carbono recalcitrante, instável ou lixiviável e cinzas. A maior diferença química entre biochar e outra matéria orgânica é a proporção de cadeias aromáticas de carbono e, especificamente, a ocorrência de estruturas fundidas de carbono aromático, em contraste com outras estruturas aromáticas de matéria orgânica do solo, tais como a

lignina (SCHMIDT e NOACK, 2000). Esta estrutura aromática fundida do biochar pode ter formas variadas, incluindo carbono amorfo, que é dominante a temperaturas mais baixas de pirólise, e tuborestrático de carbono, que é formado a temperaturas mais elevadas (NGUYEN et al., 2010). Sendo assim, a natureza destas estruturas de carbono é a principal razão para a alta estabilidade do biochar (NGUYEN et al., 2010).

A estabilidade química de uma grande fração de certos tipos de biochar significa que os microrganismos não são capazes de utilizar facilmente o carbono ou o nitrogênio como uma fonte de energia e, possivelmente, outros nutrientes contidos na estrutura de carbono. No entanto, dependendo do tipo de biochar, uma fração pode ser facilmente lixiviada e, por conseguinte, mineralizável (LEHMANN et al., 2009). Em alguns estudos e pesquisas, tem sido mostrado que pode estimular a atividade microbiana e aumentar sua população (STEINER et al., 2008). Atualmente, essas frações podem ser quantificadas por estudos de incubação e são frequentemente referidas como fração lábil. A matéria volátil refere-se a uma metodologia padrão ASTM que foi desenvolvida para avaliar a qualidade do carvão como combustível. Entretanto, seu estudo como uma propriedade do material com valor explicativo para a estabilidade do biochar está em fase inicial (DEENIK et al., 2010; ZIMMERMAN, 2010).

O terceiro componente principal é composto de minerais que estão presentes nas cinzas do biochar. Estes minerais incluem vários macro-nutrientes e micro-nutrientes para absorção biológica e, portanto, representam valiosos recursos disponíveis para ser utilizado pelos componentes vivos do solo. Além disso, a presença destes elementos durante a pirólise desempenha um papel na estrutura química do biochar na medida em que eles são incorporados na estrutura aromática, ou de reações orgânico-metálicas que são termodinamicamente favoráveis a temperaturas elevadas. Por exemplo, o nitrogênio pode substituir um ou dois átomos de carbono em compostos aromáticos, com efeitos desconhecidos sobre o comportamento do biochar no solo (LEINWEBER et al., 2007).

No caso de temperaturas entre 400 e 600°C, a pirólise altera a estrutura química de bio-silicatos, com um aumento progressivo em  $\text{SiO}_4$  relativo ao  $\text{SiO}_2$ .<sub>3</sub> com o aumento de temperatura (FREITAS et al., 2000). Os silicatos podem ocupar uma porção substancial (> 14% para espigas de milho e 88% de casca de arroz) do espaço do poro do biochar (BOURKE et al., 2007 e FREITAS et al., 2000). No

entanto, a influência de silicatos e os efeitos de alterações na estrutura do cristal de sílica sobre a estrutura e função do biochar não foram investigados, até o presente momento, assim como a biodisponibilidade de Fe e Si em biochar é desconhecida, mas tratamentos com soluções ácidas aquosas utilizadas em ensaios comuns de solo são eficazes para extrair uma porção de Si, Fe, S, P, K, Mg e Ca do biochar (BOURKE et al., 2007 ; MAJOR et al., 2010), sugerindo que alguma fração destes nutrientes pode ser acessível às plantas e microrganismos.

### 2.2.3- As Propriedades Físicas do Biochar no Solo

A idéia de queimar fontes ricas em carbono para aumentar o estoque no solo e melhorar suas propriedades químicas, físicas e biológicas, surgiu a partir de estudos com terra preta em sítios pré-históricos da Amazônia Central. A superfície porosa do biochar constitui um ambiente favorável à proliferação de fungos e bactérias que ajudam as plantas a absorver melhor os nutrientes do solo (REZENDE, 2011).

Os efeitos do biochar na biota do solo podem estar relacionados tanto pelas suas propriedades físicas quanto por suas propriedades químicas. As diferenças na estrutura física entre biochars e solos levam a alterações na força de tração de solo, hidrodinâmica e de transporte de gases, em uma mistura de solo com biochar. Estes efeitos podem acarretar grandes impactos sobre a biota do solo. A extensão destes efeitos dependerá das condições de produção do biochar e de sua matéria-prima, que em conjunto controlam a macro e micro-estrutura das partículas de biochar (DOWNIE et al., 2009).

A aplicação de biochar também pode alterar a densidade do solo, com possíveis efeitos sobre as relações hídricas do solo, padrões de enraizamento e fauna do solo. Isto ocorre porque a densidade do biochar é menor do que a de alguns minerais, e porque este contém macro e micro poros (DOWNIE et al., 2009), que podem reter ar ou água, reduzindo, assim, a densidade de massa de toda a partícula de biochar. Surpreendentemente poucos dados de densidade foram publicados para amostras de biochar ou amostras de carvão natural. (MAJOR et al., 2010)

As medições de densidade para biochar devem distinguir entre a densidade, partícula sólida e a densidade aparente, que é a densidade das partículas de biochar somadas os seus poros. Densidades publicadas de biochar sólido, densidades da partícula que são elevadas, entre 1,5 e 2,1 gcm<sup>-3</sup> para matérias-primas variadas (BREWER et al., 2009), enquanto que as densidades aparentes situam-se entre 0,09 e 0,5 gcm<sup>-3</sup> (SPOKAS et al., 2009), que são valores muito mais baixos que as densidade de solos comuns, e da maioria dos substratos de cultivo de plantas.

#### 2.2.4- Efeitos do Biochar sobre a Biota do Solo

A aplicação de biochar como uma estratégia orientada para a gestão da biota do solo é um tema de crescente interesse. Esta linha de pesquisa é um passo importante, uma vez que a diversidade de populações microbianas do solo é fundamental para o solo e o ecossistema que, por sua vez, têm implicações para a estrutura do solo, estabilidade, ciclagem de nutrientes, aeração, eficiência do uso da água, resistência a doenças, e a capacidade de armazenamento de carbono e (BRUSSAARD et al. 2007) sugerem que as alterações dos organismos são, talvez, os mais importantes meios de gestão da biodiversidade em solos (BRUSSAARD, 1997). É bem conhecido que a quantidade, a qualidade e a distribuição dos organismos afetam a estrutura trópica da cadeia alimentar do solo (MOORE et al.1997).

As primeiras pesquisas têm-se centrado sobre os efeitos das propriedades do biochar ao nível dos decompositores primários (bactérias e fungos). Outros grupos, incluindo decompositores secundários, predadores e animais do solo, também desempenham papéis importantes na ciclagem de nutrientes e energia. Nas seções seguintes, vamos considerar como o biochar afeta a biota do solo em vários níveis tróficos, incluindo a dinâmica de raízes, e discutir as razões por trás das mudanças observadas no que diz respeito a diferentes propriedades do biochar.

Os efeitos do biochar na biota do solo têm recebido menor atenção que os efeitos deste sobre as propriedades químicas do solo. Uma revisão nesta qualificação irá revelar um número significativo de estudos iniciais do biochar como alterador do solo, quer para o gerenciamento de patógenos, como inoculação transportadora, quer para experimentos de manipulação de compostos absorventes

de sinalização (LEHMANN, 2011) ou toxinas. Não existem estudos na literatura da biologia do solo que reconhecem a relação das variações observadas das propriedades físico-químicas do biochar, com os mecanismos pelos quais o biochar influencia a população e a composição da comunidade dos microrganismos do solo, a fauna e as raízes das plantas.

Outros fatores limitantes são as propriedades de sorção que interferem com os procedimentos de extração padrão para ensaios de biomassa microbiana do solo. Na maioria dos estudos, a biomassa microbiana foi analisada como integrante do resultado dos aditivos do biochar, com alterações significativas na composição da comunidade e de atividades enzimáticas que podem explicar os efeitos biogeoquímicos do biochar em cadeias de elementos químicos, patógenos de plantas e crescimento da cultura (SILVEIRA e FREITAS, 2007).

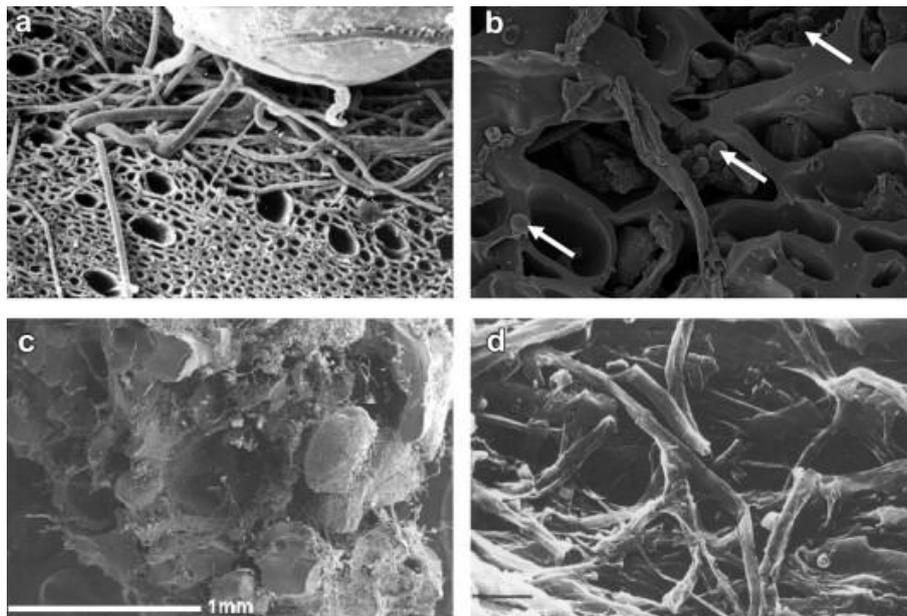
Os fenômenos de sorção, pH e propriedades físicas do biochar, tais como estrutura de poros, área de superfície e matéria mineral desempenham um papel importante na determinação de como diferentes biochars afetam a biota do solo. Observações sobre as atividades microbianas podem indicar um melhor uso dos recursos do solo devido à co-localização desses recursos na vizinhança e no interior do biochar. A sorção e, assim, inativação de substâncias de inibição de crescimento, desempenha um papel para o aumento da população da biota do solo. Não existe evidência até agora para efeitos negativos diretos do biochar nas raízes das plantas (LEHMANN et. al., 2007).

Diminuições observadas ocasionalmente na população de fungos micorrízicos podem ser causadas pelo aumento da disponibilidade de água e de nutrientes no solo, assim, reduzindo a necessidade de simbioses, como, por exemplo, uma população de fósforo (P) no solo (CORBIN et. al., 2003; GRYNLER et. al., 2006); mudanças nas condições do solo, variação do pH, salinidade ou contaminação por metais pesados (KILLHAM, 1985).

A liberação de uma variedade de moléculas orgânicas do biochar recalcitrante pode, em alguns casos, ser responsável por aumentos ou diminuições em atividade da população da biota do solo (LEHMANN et. al., 2007).

A população microbiana já foi determinada em solo tratado com biochar por vários métodos, incluindo extração de DNA genômico (O'NEILL, 2007; JIN, 2010), contagem de população de culturas (O'NEILL et al., 2009), respiração induzida por substrato, extração de fumigação (JIN, 2010 e LIANG et al., 2010), extração de

ácido graxo fosfolipídios (PLFA), coloração (figura 3) e observação direta de partículas de biochar individuais em microscopia (JIN, 2010). A taxa de reprodução microbiana também tem apresentado aumento em certos solos alterados com biochar (PIETIKÄINEN et al., 2000) e nas águas residuais (KOCH et al., 1991). Da mesma forma, em biodigestores utilizados para gerar metano (CH<sub>4</sub>) como uma fonte de energia, as adições de biochar (carvão vegetal de madeira comercial) conduziram a um aumento da população de bactérias anaeróbias e celulose bacteriana hidrolisável (KUMAR et al., 1987).



**Figura 3-** A observação visual da associação da colonização do biochar por microrganismos. (a) Um biochar recente mostrando as hifas do fungo (LEHMANN e JOSEPH, 2009); (b) biochar de milho fresco mostrando microrganismos nos poros (setas) (JIN, 2010); (c) biochar gerado há 100 anos devido a um incêndio florestal (molécula de protozoários e fungos); (d) biochar de 350 anos gerado por incêndio florestal em um solo com microrganismo (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

As razões para mudanças na população microbiana podem ser distintas para diferentes grupos de microrganismos. Respostas micorrízicas na planta hospedeira podem se manifestar por meio do aumento da resistência das plantas, de maneira indireta, pelo uso de nutrientes disponíveis na superfície das raízes. A colonização de micorriza arbuscular de raízes de trigo mostra aumento de 20 a 40 %, dois anos após a adição de biochar de madeira de eucalipto de 0,6-6 tha<sup>-1</sup>, em comparação da taxa de colonização de 5-20 % nos controles não tratados

(SOLAIMAN et al., 2010). Interações diretas do micélio extra-radical com partículas de biochar podem ser importantes. Por exemplo, os sistemas de poros internos das partículas de biochar podem proteger o micélio extra-radical de herbívoros (WARNOCK et al., 2007). Além disso, a sorção de compostos de sinalização, desintoxicação de alelo químico, propriedades físico-químicas do solo ou efeitos indiretos através de alterações sobre outras populações microbianas do solo, podem indiretamente afetar as micorrizas (WARNOCK et al., 2007). Recentemente, (RILLIG et al. 2006) constataram que o biochar produzido através de carbonização hidrotérmica (chamado de "hidrocarvão", devido às suas propriedades que diferem muito nas características de pirólise) poderia estimular a germinação de esporos de fungos, que é outro mecanismo com potencial de aumentar populações desses simbiossomas no solo.

A propagação desses organismos ocorre através de esporos, do micélio e de fragmentos de raízes colonizadas, coletivamente denominadas propágulos que, ao infectarem as raízes da planta hospedeira, podem se desenvolver e dar origem ao estabelecimento da associação micorrízica.

As micorrizas podem amenizar as limitações causadas pelo homem ao ambiente, pois, quando associadas às raízes, aumentam a capacidade adaptativa das plantas às condições adversas, como a baixa disponibilidade de nutrientes (N e P), estresse hídrico (MARSCHNER, 1994), pH baixo, temperatura elevada, diminuição da atividade microbiana (OWUSU-BENNOAH e WILD, 1979; MARSCHNER, 1994) e agregação do solo (JASPER, 1994). Em geral, plantas colonizadas por micorrizas eficientes, são mais competitivas e têm maior capacidade de sobreviver em solos de baixa fertilidade (JANOS, 1996).

#### 2.2.5- Fauna e o Biochar

A fauna do solo está entre os assuntos menos estudados da biota do solo, no que diz respeito aos efeitos do biochar. Isto é lamentável, uma vez que a fauna do solo pode ser importante por, pelo menos, três razões. Primeiro, animais do solo fazem parte dos canais de fungos e de energia bacteriana na cadeia alimentar do solo (CRAGG e BARDGETT, 2001), e como tal, eles podem fornecer um controle de cima para baixo, o que é importante para compreender as respostas microbianas a

adições de biochar. Em segundo lugar, os organismos geopagous, tais como minhocas, poderiam ser modificadores importantes de efeitos microbianos para biochar, poderiam modificar o próprio material do biochar, ou poderiam ser agentes de transporte de biochar dentro do perfil do solo. Finalmente, a fauna do solo pode reagir a componentes potencialmente tóxicos do biochar de maneira que estes não são refletidos no estudo de microrganismos.

A interação de minhocas com o biochar parece ser o efeito mais bem estudado entre todos os efeitos da fauna do solo. Usando uma espécie tropical de minhoca, *Ponotus corethrurus*, (TOPOLIANTZ e PONGE, 2003; TOPOLIANTZ e PONGE, 2005) demonstraram a ingestão de partículas de biochar em seus experimentos. As minhocas evidentemente podiam triturar o material e misturá-lo ao solo, na verdade, preferindo o solo com o biochar ao solo comum.

Isto foi observado também por (VAN ZWIETEN et al. 2010) que mostraram para um ferrosolo australiano que minhocas claramente preferiram o solo tratado com biochar; no entanto, esta preferência não se manifestou em um tipo de solo diferente, incluído no mesmo experimento. Em contraste, (GOMEZ-EYLES et al., 2011) observaram uma perda de peso significativa de minhocas que tinham consumido biochar de madeira em solo contaminado com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), em comparação com o mesmo solo sem biochar.

Não é claro o que as minhocas ganham com a ingestão de biochar. O biochar pode servir para moer matéria orgânica na sua moela de forma semelhante ao que foi observado para a areia (MARHAN e SCHEU, 2005). As minhocas *Geophagous* podem se alimentar de micróbios e metabólitos microbianos (LAVELLE, 1988), que são mais abundantes em superfícies de biochar, tão frequentemente mostrados em solo tratado com biochar. Segundo Topoliantz e Ponge (2003) também sugeriram que a sua ingestão pode favorecer micróbios dos quais as minhocas dependem para a digestão enzimática, ou que elas se beneficiam desintoxicando ou melhorando os efeitos de pH do material.

Independentemente, a bioturbação causada por este grupo de organismos, talvez na maioria devido a minhocas, é provavelmente responsável pela mistura vertical de biochar dentro do perfil do solo. Graber et al. (2010), apesar de não quantificarem a contribuição das minhocas à migração descendente do biochar aplicado em parcelas experimentais, observaram que as minhocas eram ativas nos locais, e que dentro das tocas das minhocas havia manchas mais escuras que no

solo circundante. O Eckmeier et al., (2007) observaram partículas de resíduo de carvão natural em fezes de minhocas em 0,08 m de profundidade 6,5 anos depois de um incêndio experimental, indicando claramente que as minhocas podem contribuir para o movimento de biochar dentro do perfil do solo.

Concentrações de nitrogênio inorgânico se mostraram mais elevadas quando o biochar e as minhocas foram somados ao solo, se comparado ao solo no qual foram adicionados, isoladamente, minhocas ou biochar (NOGUERA et al., 2010). Ao mesmo tempo, o crescimento e o rendimento de uma colheita de arroz também aumentaram, quando foram usadas minhocas e biochar juntos. Possivelmente, os microrganismos presentes nas vísceras das minhocas são abundantes e enzimas processadoras de N se tornam mais ativas na presença de biochar, como foi discutido acima. Uma melhor atividade da biomassa e da enzima microbiana, então, aumentaria a liberação de N a partir de matéria orgânica no intestino. Alternativamente, ou em adição, substâncias inibidoras de mineralização e de nitrificação podem ter sido sorvidas a biochars semelhantes em observações feitas em solos florestais (DE-LUCA et al., 2009).

#### 2.2.6- O Biochar como Portador Inoculante

Alguns aditivos de solo, bem como os portadores de inoculantes como, por exemplos, as bactérias nitrificantes (*Pseudomonas*, *Clostridium*, *Frankia*, *Bacillus* ou *Rhizobium*) (VAN ELSAS e HEIJNEN, 1991) são pouco compreendidos em relação ao seu modo de ação (DEAKER et al., 2004). Os biochars têm sido sugeridos como veículos de inoculantes, substituindo a cada vez mais cara, rara, contribuinte para efeito estufa e não renovável, turfa (BECK, 1991).

Considerando os efeitos positivos previamente documentados do biochar na abundância de microrganismo e taxas de reprodução, o uso do biochar como um aditivo para inóculos de fungos micorrízicos comerciais, ou mesmo como um material de transporte, parece promissor. Mas ainda não ocorreram discussões abrangentes sobre os mecanismos pelos quais as propriedades do biochar influenciam a eficiência de inoculação e a sua sobrevivência. Isso é, em parte, porque a capacidade de manipular as propriedades potencialmente otimizadoras do biochar para seu uso como um transportador inoculante ainda não foi plenamente

reconhecida. Três aspectos desempenham um papel para avaliar a adequação do material no transporte: a sobrevivência dos inoculantes durante o armazenamento; a sobrevivência no solo; e a eficiência da inoculação.

Normalmente, as investigações passadas centravam-se sobre a sobrevivência durante o armazenamento, uma vez que materiais de suporte, tais como turfa, são rapidamente decompostos no solo e, uma vez adicionados ao solo, não se melhora a sobrevivência dos microrganismos. O biochar, por outro lado, vai permanecer no solo e pode influenciar positivamente a população dos organismos inoculantes como mostrado para a maioria das biomassas microbianas e, possivelmente, na eficiência da inoculação (LEHMANN et. al., 2007).

Por outro lado, (RUTTO e MIZUTANI, 2006) encontraram redução na simbiose nas raízes de pessegueiro, quando foi adicionado carvão ativado, o que pode fornecer espaço para a hipótese de que a área de superfície elevada, sozinha, não pode fornecer as propriedades adequadas para utilização como material de suporte inoculante.

Alguns resultados, no entanto, também mostraram que a turfa era claramente superior ao biochar, se o pH da turfa fosse ajustado adequadamente, como organismo de teste (LIMA et al., 1947). Em todos os estudos aqui relatados, sem exceção, foi utilizado apenas um único tipo de biochar ou carvão ativado de origem e condições de produção desconhecidos. As diferentes propriedades do biochar terão efeitos significativamente diferentes nos organismos inoculantes. É razoável supor que os biochars podem ser preparados para certos inoculantes específicos e, possivelmente, para certas condições do solo.

Portadores inoculantes de rizóbio têm a função de proteger contra a dessecação, pH adverso ou substâncias tóxicas no solo, são ambientalmente seguros e não tóxicos para os próprios organismos e dão suporte completo na alimentação (STEPHENS e RASK de, 2000 e DEAKER et al., 2004), tudo o que pode, teoricamente, ser obtido com biochar adequadamente preparado. No entanto, (CASSIDY et al., 1996) sugeriram que alguns encapsulamentos podem ser preferíveis a materiais do tipo biochar porque tais grânulos podem se manter inoculantes para um longo período de tempo, devido a uma melhor proteção contra o “stress” ambiental, uma maior atividade metabólica, além de reduzida contaminação por outros microrganismos.

## 2.2.7- Desenvolvimentos Responsáveis e Sustentáveis do Biochar no Meio Ambiente

As preocupações com o aquecimento global começaram a ser relatadas pela comunidade científica internacional com mais ênfase por volta de 1988, devido à rapidez com que as condições do clima começaram a mudar (REZENDE, 2011). As tentativas de diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> das indústrias para atmosfera vêm sendo muito discutidas.

O processo do sequestro de carbono ocorre principalmente em oceanos ou florestas, onde os organismos capturam o carbono por meio de fotossíntese e lançam oxigênio na atmosfera. É a captura e estocagem que segura o gás carbônico (CO<sub>2</sub>). O carbono presente no solo representa globalmente cerca de 2,6 vezes o encontrado na atmosfera (JANZEN, 2004).

Diante das preocupações associadas aos problemas ambientais resultantes da queima de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis, vem se intensificando a cada dia. A biomassa residual surge como uma fonte de energia alternativa bastante promissora uma vez que é renovável e abundante em possuir balanço neutro de carbono (MACHADO, 2013).

Afinal, quais são as vantagens de utilizar a biomassa como fontes de energia e produção de biochar rederam ser: o baixo custo de sua aquisição; a não emissão de dióxido de enxofre, tão poluente ao meio ambiente; as sobras de cinzas são menos agressivas ao meio ambiente que as provenientes de combustíveis fósseis; menor corrosão dos equipamentos (cadeiras, fornos, etc.); menor risco ambiental.

A biomassa pode se originar de diversos setores: florestal (principalmente a madeira), agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, entre outros), rejeitos urbanos, industriais (sólidos ou líquidos, como lixo) e pecuários (dejetos de animais). Os derivados obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos derivados energéticos (SUZUKI, 2012).

Os resíduos da biomassa, como a palha de arroz ou a serragem de madeira, alimentam algumas termelétricas. O vinhoto, resíduo do caldo de cana, retirado na fase de decantação, antes despejado nos rios, vem sendo agora reaproveitado como adubo em algumas propriedades. Na siderurgia, experiências anteriores mostraram ser possível a utilização do carvão vegetal de madeira plantada para a

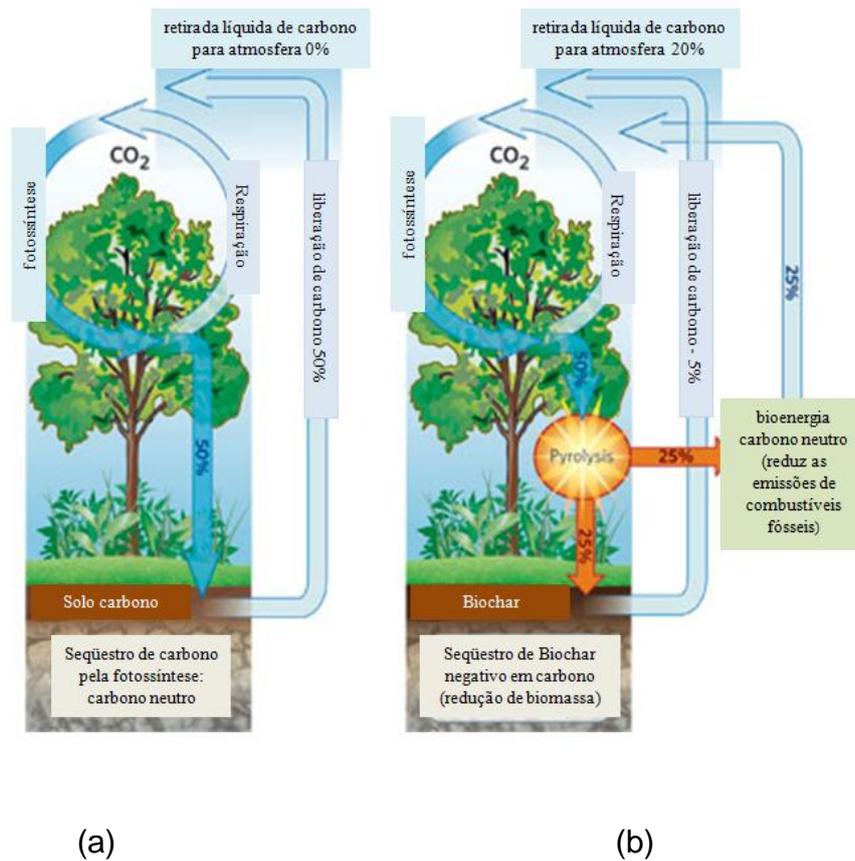
produção do aço, ou seja, a utilização de florestas energéticas sustentáveis (MACHADO, 2013).

Associado a adubos orgânicos e/ou minerais, o biochar pode ter a capacidade de retê-los, ligando-se dentro de sua estrutura aos grupos carboxílicos e fenólicos carregados negativamente, diminuindo a lixiviação e melhorando a eficiência dos adubos (LIMA et al., 2013). Petter et al. (2010) relatam o efeito positivo da combinação de biochar de *Eucalyptuse* fertilizante para a cultura de arroz, onde resultou no aumento de produção. Exemplos de resíduos orgânicos que podem ser utilizados para produção de biochar são o lodo de esgoto, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar e mesmo o esterco ou penas de galinha.

Estes tipos de resíduos são gerados em grandes quantidades e, normalmente, são aplicados na superfície do solo para atuarem como fertilizantes e/ou condicionadores ou, simplesmente, jogados em aterros sem muito preparo para armazená-los. Na maioria das vezes, a exposição dos mesmos no ambiente pode provocar a liberação de gases poluentes ou tóxicos como também a contaminação dos solos, podendo atingir até o lençol freático. A conversão destes resíduos em biochar tem sido usada como alternativa viável para retirar os resíduos do ambiente, bem como aumentar a fixação de carbono em solos (LEHMANN et al., 2006).

Assim, do ponto de vista ambiental, o biochar é uma alteração positiva. Com a adição do biochar ao solo, verifica-se uma alta capacidade de reter o carbono no solo por muitos anos. Steiner et al., (2008) observaram experimentalmente um aumento no estoque de carbono no solo, provocando uma redução das suas emissões.

Esta prática de adicionar o biochar no solo vem com as finalidades de aumentar sua fertilidade para a produção agrícola e de realizar um eficiente sequestro de carbono da atmosfera (como explicitado didaticamente na figura 4), além de ser mais uma fonte de produção de energia.



**Figura 4** - (a) Esquema do sequestro do carbono para atmosfera sem adição de biochar ao solo e (b) com adição de biochar ao solo [ADAPTAÇÃO - LEHMANN, 2007]

Assim, pode-se observar na figura 4 a comportamento do ciclo do carbono (o ciclo biogeoquímico), que consiste na transferência do carbono através do processo conhecido como fotossíntese, que literalmente significa a síntese de produção pela radiação solar (KLUGE, 2014). Na fotossíntese, a planta usa a energia do sol para oxidar a água e, assim, produzir oxigênio e reduzir o  $\text{CO}_2$  produzindo compostos orgânicos, principalmente açúcares. A série completa de reações que culmina na redução do  $\text{CO}_2$  inclui as reações nas tilacóides (estruturas presentes nos cloroplastos que correspondem a um sistema membranoso em forma de vesículas achatadas, onde se localizam as moléculas de clorofila, responsáveis pela captação da energia luminosa utilizada no processo de fotossíntese) e as reações de fixação de carbonos. As reações nas tilacóides produzem compostos ricos em energia, os quais são usados para a síntese de açúcares nas reações de fixação de carbono. A energia luminosa absorvida é usada para fornecer força à transferência de elétrons ao longo de uma série de compostos que atuam como doadores e receptores de elétrons (MARTINS, 2011).

A figura 4a exibe uma absorção de 50% de CO<sub>2</sub> pela planta durante a produção de açúcares (glicoses) através do processo de fotossíntese e, em seguida, 50% na liberação de CO<sub>2</sub> no processo de respiração do solo para atmosfera através da respiração das raízes. Também, a decomposição aeróbica dos microrganismos (fauna do solo) e a oxidação química dos compostos de carbono. O conjunto destes fenômenos bioquímicos é conhecido como “respiração do solo”. Durante a fotossíntese, estes organismos consomem o dióxido de carbono dissolvido pela água e, conseqüentemente, o pH da água é elevado. Este fato favorece a precipitação dos carbonatos de cálcio e magnésio. O carbono orgânico fixado por microrganismos degrada o carbono orgânico da biomassa.

Em resumo, a fotossíntese e a respiração, tanto dos vegetais como dos solos, são os processos principais pelos quais passam os fluxos de carbono entre atmosfera e a biosfera (PACHECO e HELENE, 1990). As emissões de CO<sub>2</sub> do solo refletem a decomposição de detritos, envolvendo populações transitórias de animais, micorrizas, microrganismos e também a respiração de raízes.

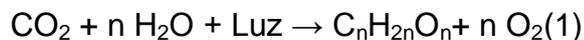
Agora, analisando a figura 4(b), observa-se um processo com certa diferença. Durante a pirólise de biomassa para a produção de biochar, os gases emitidos ou os líquidos produzidos podem ser armazenados e convertidos em geração de energia alternativa, sendo ali sequestrados 25 % do carbono em relação à geração de energia térmica tradicional. Já os outros 25 % desta queima serão transformados em biochar que adicionado ao solo pode promover um aumento no tempo de fixação do carbono no solo, quando comparado à mesma biomassa não carbonizada. Com esta fixação de carbono no solo através do biochar, ocorre uma depleção da liberação de carbono do solo para a atmosfera terrestre em 5 %, em relação ao ciclo biogeoquímico.

Segundo a proposta de Lehmann (2007), são liberados para atmosfera, do solo com biochar, 5 % de carbono, mais o seqüestro de 25 % de carbono utilizado na transformação da bioenergia, havendo uma diminuição de 20 % do carbono lançado para o ambiente. Além disto, o biochar pode reduzir diretamente as emissões de outros gases estufa do solo, tais como o óxido nitroso e o metano (YANAI et al, 2007), de maneira indireta, através da maior eficiência no uso de fertilizantes e calcários obtidos quando biochar é aplicado no solo (LEHMANN et al, 2007).

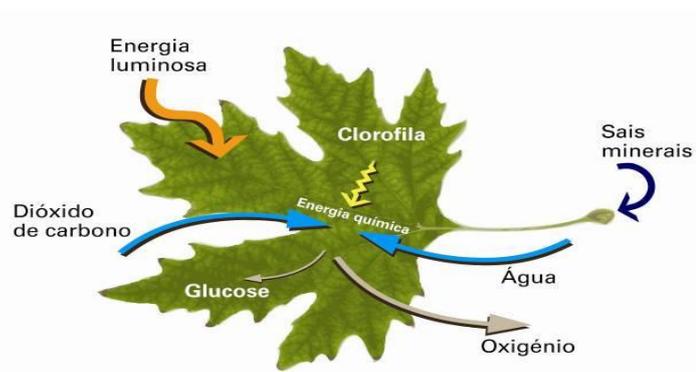
### 2.3- O PROCESSO DA FOTOSÍNTESE

A energia solar é essencial para a evolução da vida na Terra. A fotossíntese é o processo através do qual as plantas, algas e certos tipos de bactérias verdes convertem energia luminosa em energia química, utilizada na síntese de compostos orgânicos.

Ela resulta na liberação do oxigênio, enquanto o gás carbônico é removido da atmosfera e usado na síntese de carboidratos (BARJA, 2000). A equação 1 e a ilustração na figura 5 mostram os estágios iniciais e finais da fotossíntese, sendo este processo composto por uma cadeia de reações de óxido-redução que pode ser resumida através da reação (BARJA, 2000):



O Processo da Fotossíntese



**Figura 5-** Esquema mostrando o princípio da fotossíntese (MATOS, 2013)

O processo de fotossíntese pode ser dividido em duas séries de reações. A primeira depende da absorção de luz e consiste na divisão da molécula de água e a produção de oxigênio e compostos armazenadores de energia, entre eles o ATP (trifosfato de adenosina) e NADPH (*Nicotinamida Adenina Dinucleótido Fosfato*). Esta absorção acontece em moléculas (ou pigmentos), como as clorofilas e os carotenóides, formando o chamado “sistema de antenas”, que são os centros de reação fotossintética, onde ocorrem as transferências primárias de elétrons, ou seja, excita os elétrons das moléculas de clorofila que saem da estrutura, dando início à

fase fotoquímica da fotossíntese. As distâncias entre os pigmentos e sua orientação relativa seguem um arranjo geométrico fixo que facilita a transferência da energia captada da luz e a transferência de elétrons nos centros de reação (MATOS, 2013). Na etapa seguinte, estes compostos são usados para produzir carboidratos, proteínas e lipídios a partir do gás carbônico atmosférico (BARJA, 2000).

A partir dessas discussões, será possível efetuar relações entre as características fisiológicas e os perfis da fotossíntese. Destacando-se que a espectroscopia fotoacústica, por ser uma técnica mais sensível que as utilizadas na Bioquímica, deverão perceber mais rapidamente.

Nesse sentido, a análise da fotossíntese foi utilizada para qualificar os solos tratados com combinações distintas de micorriza e/ou biochar, através de folhas de mamoeiro Golden (Carica PapayaL) cujas plantas estão acondicionadas em vasos com as amostras de solo investigadas neste trabalho.

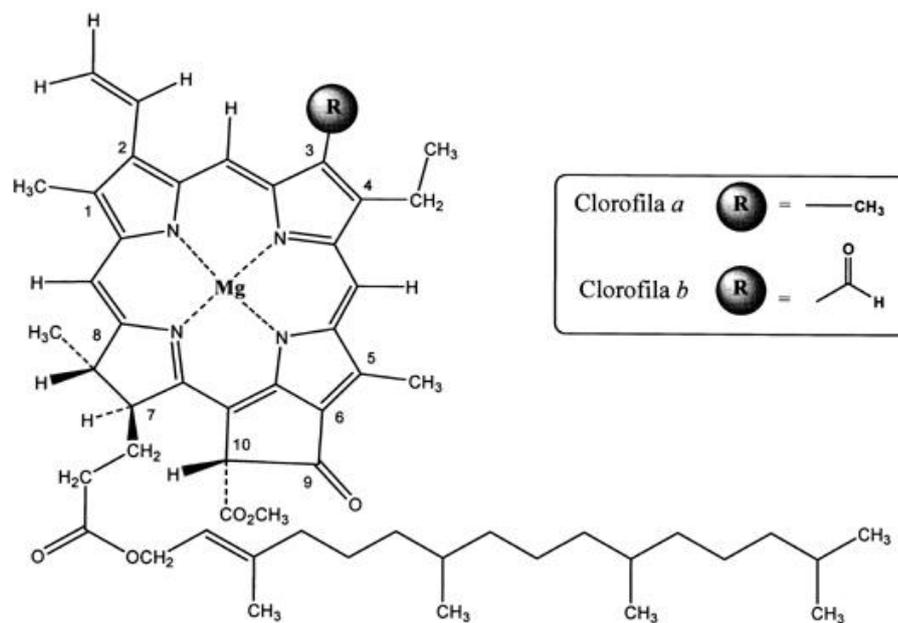
### 2.3.1--Absorções da Luz pelas Plantas

Para que a fotossíntese ocorra, é necessária a absorção de luz pelas plantas. Esta absorção acontece fortemente para os fótons da região visível do espectro eletromagnético. A absorção se dá em moléculas (ou pigmentos), como as clorofilas e os carotenóides, formando o chamado “sistema de antenas”. A energia solar coletada por este sistema é transmitida aos centros de reação fotossintética, onde ocorrem as transferências primárias de elétrons. As distâncias entre os pigmentos e sua orientação relativa seguem um arranjo geométrico fixo que aperfeiçoa a transferência de energia no sistema captador de luz e a transferência de elétrons nos centros de reação.

Assim, segundo Long et al. (1994), os mecanismos de decaimentos dos elétrons, podem ser de fatores externos e internos. Os fatores externos são responsáveis pelo decréscimo físico da absorção de luz, ou seja, as plantas desenvolvem mecanismos para evitar a exposição acentuada da radiação luminosa.

Quando uma luz branca incide sobre uma solução de clorofila, apresentada na figura 6, as clorofilas A (maior quantidade) e B (pigmento acessório) têm o ponto máximo de absorção dos fótons ( $\lambda_{max}$ ) na região de 428 e 660 nm (clorofila A) e na região de 452 e 641,8 nm (clorofila B) (LICHTENTHALER, 1987). As clorofilas são

as principais absorvedoras da radiação solar. Alguns elétrons das moléculas de clorofila, ao serem atingidos por luz de cor azul e vermelha, absorvem energia, passando a orbitais mais elevados, excitando as moléculas. Tais moléculas excitadas são instáveis e o elétron, ao retornar à órbita de origem – estado fundamental – libera a energia que absorveu do fóton, sob a forma de luz. Este fenômeno é conhecido como fluorescência da clorofila (BARJA, 2000).



**Figura 6** - Estrutura química da clorofila A e B (STREIT, 2005)

Essas transferências de elétrons podem atuar como receptora (na região do Magnésio central) ou doadora (na região dos grupos carbonil). Sendo os estados excitados da clorofila que correspondem à absorção de luz azul muito instável, decaindo rapidamente ( $t \leq 10-12$  s) por geração de calor para o estado excitado mais baixo (primeiro singleto excitado, correspondente à absorção de luz vermelha) (BARJA, 2000), faz-se com que a clorofila se mantenha em um estado por um intervalo de tempo na faixa de nano segundo, podendo decair até ao estado fundamental por diversas vias:

- Fluorescência – há emissão de um fóton de energia sempre menor que a do fóton absorvido, realizando uma simples diferença na energia térmica que foi dissipada parcialmente antes da emissão do fóton;
- Térmica - converte diretamente parte da energia absorvida em calor;

- Fotoquímica – há liberação da energia para reações químicas.

### 2.3.2- Foto Proteção - o Mecanismo de *Quenching*

Quando uma planta sofre uma incidência de luz muito intensa, a energia absorvida pelos pigmentos satura a via fotoquímica e se torna necessário dissipar o excesso de energia. Se não desexcitadas rapidamente, as moléculas de clorofila reagem com oxigênio molecular formando o chamado oxigênio singleto, altamente reativo, que danifica vários componentes celulares pela produção de radicais livres.

Os carotenóides protegem a planta contra o excesso de luz incidente. Estes pigmentos são responsáveis pelo chamado *quenching* (diminuição) de estados excitados da clorofila, absorvendo rapidamente a energia desses estados excitados. Em seguida, voltam ao estado fundamental emitindo, parte dela, a energia absorvida. Como as plantas produzem oxigênio, precisam dos carotenóides para impedir a formação de oxigênio singleto.

O *quenching* permite à planta ajustar-se a diferentes condições; por exemplo, sob alta irradiância, uma taxa significativa de moléculas de clorofila sofre desexcitação antes de transferir a energia aos centros de reação. Isso se justifica por ser mais prático dissipar energia antes de iniciar os processos fotossintéticos do que reparar os danos estruturais causados às células fotossintetizantes pelo acúmulo de radicais livres produzidos pela radiação excessiva (KRAUSE e WEISS, 1991).

Um importante mecanismo utilizado na dissipação do excesso de energia no sistema de pigmentos é o chamado Ciclo de Xantofilas (HALL e RAO, 1995). Sob alta intensidade luminosa, enzimas convertem o carotenóide violaxantina em zeaxantina, outro carotenóide (DEMMIG-ADAMS, 1992). Este processo de conversão é chamado de *desepoxida* e ocorre à medida que o pH na região dos tilacóides torna-se ácido. Trabalha-se com a hipótese de a molécula de violaxantina apresentar uma energia de estado excitado pouco acima do nível energético excitado da clorofila, agindo como doadora de energia, enquanto a zeaxantina (assim como o beta-caroteno) teria um nível excitado pouco abaixo do nível da clorofila, agindo como dissipadora do estado excitado e posteriormente sofrendo

desexcitação pela via térmica (FRANK, 1994). O complexo de antenas LHC II (que contém clorofilas A e B) é a provável sede das reações de *quenching*.

### 2.3.3- Influência da Emissão Gasosa na Natureza

No último século, tem-se assistido ao apogeu da intervenção do homem sobre o planeta, com o surgimento dos motores a combustão, com a queima de combustíveis fósseis, o surgimento das indústrias siderúrgicas e produtos químicos. Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar seu impacto sobre o meio ambiente, a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos à saúde. Sendo assim, nos últimos 70 anos, observou-se o resultado desastroso deste processo desordenado e a luta para entender o que são os resíduos dessa corrida desenvolvimentista e evitar seus efeitos deletérios para o planeta e seus habitantes (BRAGA et al., 2006).

A seguir, a relação dos gases com os sintomas que causam:

- Monóxido de carbono (CO): A via mais importante de penetração é a respiratória, e CO se difunde rapidamente através da membrana alveolar, chegando à corrente sanguínea, onde se une à hemoglobina das hemácias, acarretando interferência imediata do suprimento de oxigênio à atividade celular dos tecidos. A hemoglobina possui grande afinidade com o CO, cerca de 200-300 vezes maior em relação ao oxigênio. Por isso, pequenas quantidades de CO ar são suficientes para que seus efeitos se manifestem. (CALDAS, 2011)
- Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>): A liberação excessiva de CO<sub>2</sub> na natureza afeta, em grandes proporções, toda a Terra através do aumento da temperatura média global. O aquecimento global pode gerar danos irreversíveis ao homem, à fauna e à flora. Dores de cabeça, problemas respiratórios, câncer e deficiência neurológica são algumas das doenças causadas pela exposição do CO<sub>2</sub>. (CALDAS, 2011)
- Óxidos de Nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>): Em exposição aguda, o NO<sub>2</sub> atinge os alvéolos pulmonares, transformando-se em ácido nitroso e ácido nítrico, que são altamente irritantes para o tecido pulmonar, provocando tosse e dificuldade para respirar. A concentração do gás entre 100-500 ppm pode ocasionar a morte

súbita devido a bronco espasmo (constricção dos brônquios), edema pulmonar e insuficiência respiratória. (CALDAS, 2011)

- Metano ( $\text{CH}_4$ ): O metano é considerado um asfixiante simples, isto é, este gás é considerado fisiologicamente inerte. O perigo está ligado à sua alta concentração, pela redução da pressão parcial do oxigênio. (CALDAS, 2011)

Num ambiente sem oxigênio, a perda de consciência é imediata e a morte ocorre em alguns minutos. A concentração de oxigênio inferior a 11 % provoca perda de consciência e concentrações abaixo de 6 % causam parada respiratória e morte.

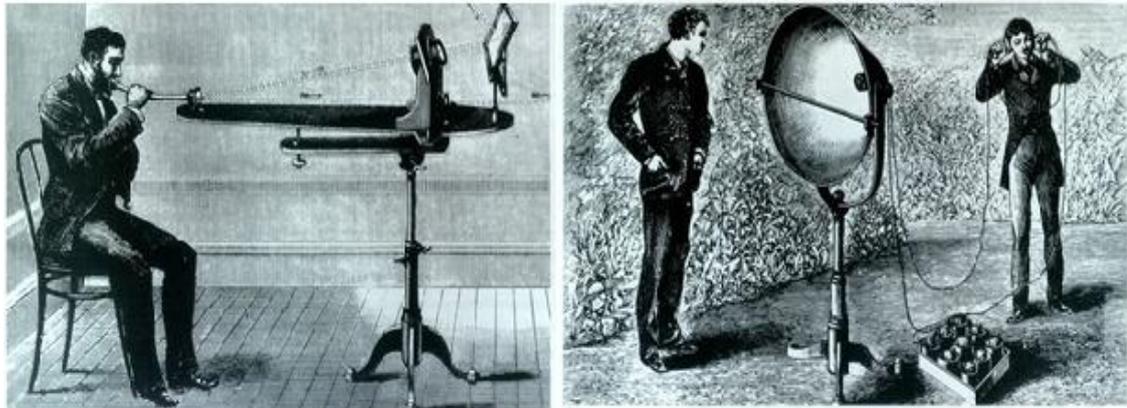
## 2.4- TÉCNICAS UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERESSE:

### 2.4.1- Técnicas Fotoacústicas

O princípio físico básico do efeito fototérmico é que o estado térmico de uma amostra pode ser mudado através de luz incidente sobre a amostra. De acordo com os parâmetros térmicos da amostra, o aquecimento provocado pela parcela de energia absorvida induz mudança de temperatura no material. (BEVERIDGE G S G, 1970). A espectroscopia é a área da ciência dedicada ao estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria.

O Efeito Fotoacústico foi descoberto em 1880 por Graham Bell, que percebeu que um sólido, dentro de uma célula fechada, e sob incidência de luz solar modulada, gerava no ar um som audível, que podia ser percebido por meio de um tubo ligado à célula (BELL, 1880). Assim se deu o desenvolvimento do fonofone ilustrada na Figura 7. Posteriormente, Bell se dedicou a investigar os efeitos fotoacústicos em líquidos e gases. Com o advento do microfone, em 1938, aumenta o interesse por experimentos qualitativos e quantitativos em gases e surgem diversas teorias a respeito. Somente na década de 70 é que a fotoacústica volta a ser aplicada ao estudo das propriedades dos sólidos. Em 1976, surge a primeira interpretação teórica do efeito fotoacústico em sólidos, proposta por Rosencwaig e Gersho (ROSENCWAIG, A, 1980). Outros pesquisadores continuaram

desenvolvendo modelos matemáticos para melhor entender a técnica e suas diversas formas de aplicação. Hoje a espectroscopia fotoacústica tem aplicações não apenas na Física, mas na Química, Biologia, Engenharia e Medicina (VARGAS, H., MIRANDA, L. C. M., 1988).



**Figura 7-** Alexander Graham Bell trabalhando em seu fotofone (ROSENCWAIG, 1980)

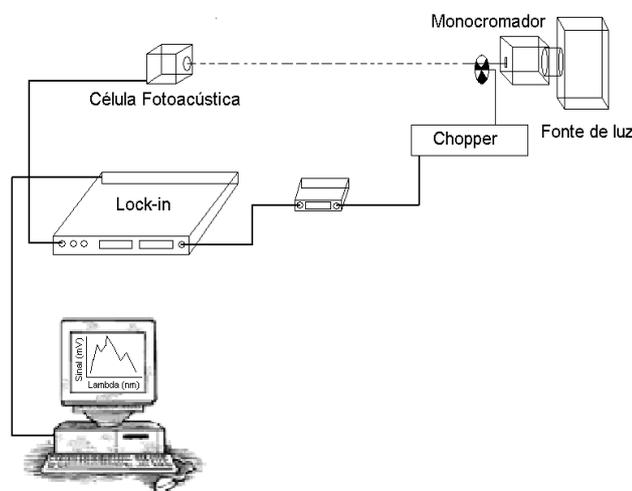
As técnicas fotoacústicas (PAS) começaram a serem aplicadas no estudo da fotossíntese em 1976, por Adams M. J, ao obter o espectro fotoacústico de uma solução preparada a partir da clorofila extraída de folhas de espinafre (ADAMS, 1976). Dois anos depois Rosencwaig, mostrou ser possível obter o espectro fotoacústico de uma folha, colocando-a em uma célula fechada (ROSENCWAIG, 1980). Em 1986, Perondi e Miranda apresentam a Célula Fotoacústica Aberta (OPC) (PERONDI, 1987).

Entre outras aplicações, a Espectroscopia Fotoacústica é empregada também na caracterização das propriedades térmicas da matéria, particularmente o da medida de difusividade térmica (ALMEIDA et al., 2017; LEITE. et al., 2017), efusividade térmica e do tempo de relaxação não radiativo (ABRITTA et al., 1989). A difusividade térmica é um parâmetro que indica a velocidade da propagação do calor dentro da amostra até chegar a um valor contínuo. A efusividade térmica indica a impedância térmica da amostra, isto é, o quanto de calor a amostra recebe de um meio externo. A capacidade térmica mostra o quanto de calor um material consegue armazenar dentro de seu volume. Por sua vez, a condutividade térmica refere-se à velocidade com que o fluxo de calor incidente, que promove um aquecimento superficial na amostra, atinge as regiões mais frias. Todos estes parâmetros estão

diretamente ligados às microestruturas da amostra, e cada material apresenta propriedades térmicas únicas. Destaca-se esta técnica como promissora na área de materiais biológicos, uma vez que possibilita o estudo *in vivo*, deixando intactas as amostras (MARQUEZINI, 1990).

A PAS é uma técnica simples que permite obter espectros de absorção nas regiões do ultravioleta ao infravermelho de uma grande variedade de materiais, tais como: sólidos, semi-sólidos, líquidos, gases, partículas, filmes, entre outros, fornecendo tanto informações qualitativas, quanto quantitativas sobre o material analisado (MELO et al., 2008).

Uma utilização bem apropriada para esta técnica é o estudo do comportamento da fotossíntese, ao medir o calor e o oxigênio liberados pela incidência de luz, na faixa do visível do espectro eletromagnético, sobre a folha de uma planta. A metodologia utilizada na pesquisa foi à utilização de um sistema de espectroscopia fotoacústica (PAS), como indicado na Figura 8. A fonte de luz é uma lâmpada de Xenônio, de 1000 W de potência. À frente da lâmpada é colocado um monocromador, que fará uma varredura por todo o espectro visível. Para que a luz seja modulada em um comprimento de onda específico utiliza-se um monocromador, que permite controlar o comprimento de onda. Após o monocromador, o feixe passa por um modulador mecânico, que fará interrupções periódicas no feixe, numa frequência de 17 Hz.



**Figura 8** - Esquema do Espectrômetro Fotoacústico. (MOTA, 2013)

Uma amostra sólida é colocada dentro de uma célula vedada, preenchida por ar, na qual o feixe de luz modulado incide sobre a amostra através de uma janela transparente (célula fotoacústica fechada). No interior da célula, encontra-se um microfone capacitivo. A energia da radiação modulada absorvida pela amostra é convertida em energia térmica, gerando flutuações de pressão dentro da célula. Essas flutuações são detectadas pelo microfone que as converte em sinal elétrico que, neste sistema, é chamado de sinal fotoacústico (PA) (ROSENCWAIG, 1980)

O sinal fotoacústico obtido é proporcional ao produto do espectro de emissão da luz incidente,  $I(\nu)$  pela energia dos fótons incidentes,  $(h\nu)$ . Como este produto difere para cada comprimento de onda, torna-se necessário normalizar os sinais medidos das amostras, pelo espectro da fonte de luz. Normalmente, para determinar este espectro, utiliza-se um carvão padrão.

Os diferentes mecanismos, através dos quais os pulsos de calor produzidos na amostra geram ondas acústicas no gás, são basicamente três: a difusão de calor da amostra para o gás, a expansão térmica da amostra e a flexão termoelástica da mesma. A ocorrência ou não de um ou outro mecanismo e a predominância de um sobre o outro dependem das condições experimentais, bem como do material a ser estudado. (ROUSSET, 1983; ABRITTA, 1989).

A expansão térmica pode ser entendida como o aquecimento periódico da amostra (devido aos pulsos de calor na amostra), acarretando uma oscilação da temperatura média. Como consequência, a amostra expande e contrai periodicamente, de forma que sua superfície em contato com o ar passa a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas no gás. (ROUSSET, G, 1983; ABRITTA, T, 1989).

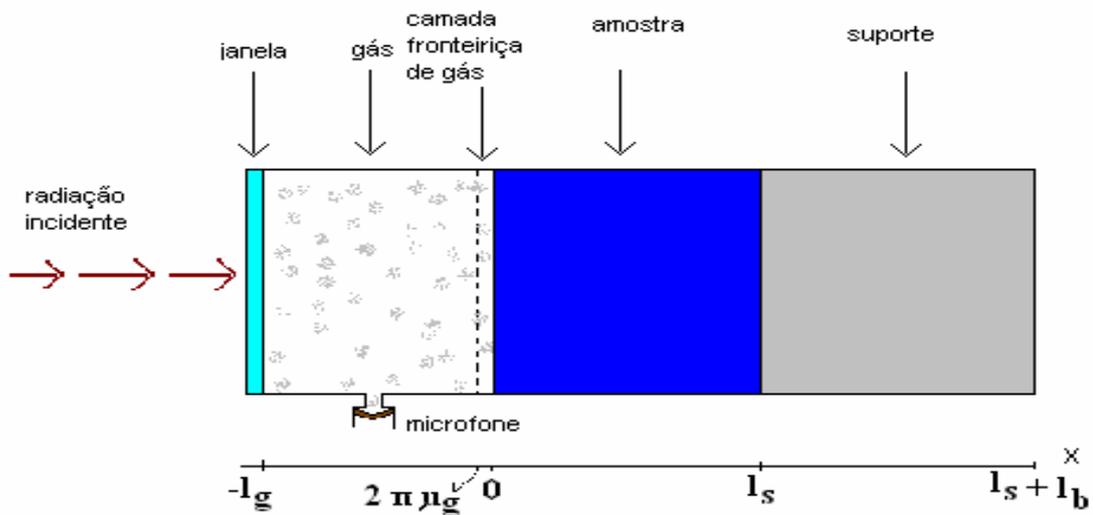
A flexão termoelástica surge devido à existência de um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, pois a absorção decresce à medida que a luz penetra no material (ROUSSET, 1983; ABRITTA, 1989). Este gradiente de temperatura faz com que a expansão térmica seja diferente para diferentes planos da amostra (perpendiculares ao gradiente), induzindo a uma flexão da mesma na direção do gradiente, se suas bordas estiverem presas. Este processo é também periódico (semelhante à vibração da membrana de um tambor), gerando ondas acústicas no gás. Na difusão térmica, o pulso de calor produzido na amostra é transmitido ao gás, que ao expandir-se periodicamente, gera a onda acústica. As ondas acústicas também podem ser geradas a partir da variação do número de

moléculas na câmara fotoacústica. Este é o caso das folhas vegetais, onde se tem o consenso do  $\text{CO}_2$  e a indução do  $\text{O}_2$  durante a reação da fotossíntese. Uma vez que a luz incidente é modulada, tanto o consumo de  $\text{CO}_2$  quanto a indução do  $\text{O}_2$  serão também modulados. Desde os primeiros estudos da aplicação da Espectroscopia Fotoacústica em folhas vegetais (BULTS et. al., 1982), muitos trabalhos são feitos com pedaços da folha cortada e colocados dentro da célula fotoacústica. No entanto, o uso da técnica OPC permite que as medidas sejam feitas “in vivo”, ou seja, diretamente com a folha na própria planta (PEREIRA et al., 1992).

A medida da variação de temperatura, pressão e a densidade, que pode ocorrer devido à absorção óptica, são a base dos métodos experimentais que compõem as técnicas fototérmicas.

#### 2.4.2- Modelo RG (Rosencwaig e Gersho)

O modelo RG baseia-se em um esquema no qual uma luz modulada incide na amostra em contato com uma câmara de gás (geralmente ar) de espessura  $l_s$  e um suporte de espessura  $l_b$ . A câmara de gás é fechada por uma janela de quartzo (transparente à radiação incidente) e acoplado a esta câmara há um microfone que detecta variações de pressão no gás. A Figura 9 mostra um desenho esquemático da célula fotoacústica fechada (ROSENCWAIG, 1980). A configuração unidimensional do padrão da célula fotoacústica, e consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ $l_g$ ” de uma janela de vedação transparente pela qual incide um feixe de luz modulado. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação proveniente de uma fonte que passa pela janela e que atinge a amostra. Um microfone capacitivo, inserido numa das paredes laterais da célula, capta as seqüentes flutuações de pressão no gás (sinal fotoacústico).



**Figura 9** - Esquema da célula fotoacústica do modelo RG (DIAS, 2005)

Assim opticamente, podemos classificar as amostras comparando sua espessura  $l_s$  com o seu comprimento de absorção óptica  $l_\beta$ :

- Se  $l_s \gg l_\beta \rightarrow$  amostra opticamente opaca.
- Se  $l_s \cong l_\beta \rightarrow$  amostra absorvedora.
- Se  $l_s < l_\beta \rightarrow$  amostra opticamente transparente.

Termicamente, a classificação é feita através da comparação entre a espessura da amostra  $l_s$  e o seu comprimento de difusão térmico  $\mu_s$ :

- Se  $l_s < \mu_s \rightarrow$  amostra termicamente fina.
- Se  $l_s > \mu_s \rightarrow$  amostra termicamente grossa.

A quantidade de radiação transformada em calor fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e espessura da amostra absorvedora radiação, baseada na equação 2:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(\omega, \lambda)}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2)$$

Onde,

$$\theta(\omega, \lambda) = \frac{\beta(\lambda) I_0}{2K_s [\beta^2(\lambda) - \sigma(\omega)]} \left\{ \frac{[r(\omega, \lambda) - 1] e^{\sigma(\omega)t} - [r(\omega, \lambda) + 1] [b - 1] e^{\sigma(\omega)t} + 2[b - r(\omega, \lambda)] e^{\beta(\gamma)t}}{(g+1)(b+1) e^{\sigma(\omega)t} - (g-1)(b-1) e^{\sigma(\omega)t}} \right\} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \rightarrow \text{Razão entre os calores específicos}$$

$$T_0 \rightarrow \text{Temperatura média na superfície da amostra}$$

$P_0$  → Pressão ambiente

Aqui,

$$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} \quad g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} r = (1 - j) \frac{\beta}{2a_s}$$

A equação 3 indica a expressão geral da variação de pressão dentro da câmara fotoacústica quando o mecanismo de difusividade térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico (CELLA,1987). É importante ressaltar que a coluna fronteira de gás,  $2 \pi \mu g$ , é que vai responder termicamente à variação periódica da temperatura na superfície da amostra, provocando um gradiente de pressão na camada de gás, resultando na formação do pistão acústico cuja variação de pressão é transformada em sinal fotoacústico e recebida ou capturado pelo microfone embutido na célula fotoacústica.

#### 2.4.3- Detecção de Gases

O analisador de gases Uras-14 consiste de um emissor de luz, no qual as emissões alcançam dois compartimentos: a célula de medida, que contém a amostra de gás, e a célula selada com o gás nitrogênio (referência), após a passagem por um modulador mecânico (*chopper*). A figura 10 mostra o sistema de análise de gases URAS-14 localizado no laboratório do LCFIS.



**Figura 10** - Analisador de gases Uras 14.

O detector do analisador consiste de duas câmaras seladas separadas por um diafragma ou membrana capacitiva. Ambas as câmaras são preenchidas com o gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que

saem da amostra e da célula de referência alcançam independentemente as duas câmaras do detector, provocando uma pressão diferencial que é proporcional à absorção de luz pela amostra. A diferença de pressão é convertida pelo diafragma capacitivo em um sinal elétrico.

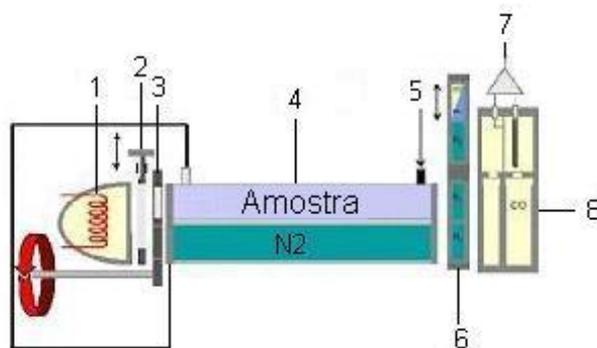
Tanto o sinal de referência quanto o sinal que é convertido pela membrana são entradas de um amplificador diferencial que fornece, como saída, a diferença entre os sinais de entrada. Esta diferença de sinal representa a quantidade do gás especificado na câmara de análise e é convertido em parte por milhão (ppm) ou % vol.

Uma segunda janela óptica serve para garantir que nenhum resíduo de radiação possa alcançar a câmara de análise, que é dividida em duas partes saturadas com o gás certificado.

Os gases que podem ser medidos pelo URAS - 14 são:

- Monóxido de Carbono (CO);
- Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>);
- Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>);
- Amônia (NH<sub>3</sub>);
- Óxido de Nitrogênio (NO);
- Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) e
- Metano (CH<sub>4</sub>).

A Figura 11 apresenta o sistema de funcionamento do Uras -14.



**Figura 11-** Sistema de funcionamento do Uras14. Onde: 1– Fonte Térmica (infravermelho); 2- Janela óptica; 3– *Chopper*; 4–Câmaras de gases (N<sub>2</sub> e amostra); 5 – Entradas do gás de amostra; 6– Janela óptica; 7– Amplificador; 8– Câmara de análise. (CALDAS, 2011).

#### 2.4.4- Métodos de Separação na Fase

O método de separação de espectros em fase analisa o perfil de profundidade da amostra com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise da fase dos sinais  $S_A$  e  $S_B$  de camada (CÉSAR, 1983).

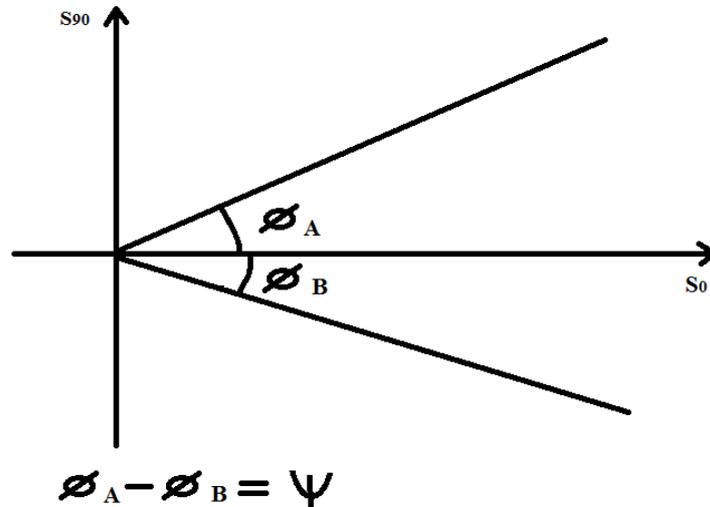
Deste modo, variando-se a frequência de modulação da radiação incidente, pode-se traçar um perfil de profundidade da amostra sob análise e então obter informações sobre as propriedades de um material abaixo de sua superfície. Com a aplicação desta técnica pode-se obter informações sobre: espessura de camada superficial; profundidade de uma subcamada; coeficiente de absorção óptica da camada; difusividade térmica de uma camada depositada e irregularidades abaixo da superfície.

Sendo o comprimento de difusão térmica inversamente proporcional à raiz da frequência de modulação da luz incidente implica que para altas frequências são conseguidas informações da superfície da amostra, enquanto que para baixas frequências as informações são provenientes de todas as regiões da amostra, inclusive as mais profundas. Porém, o emprego da técnica que investiga o perfil de profundidade através da variação da frequência de modulação apresenta algumas dificuldades experimentais relacionadas à baixa relação sinal-ruído para altas frequências de modulação (MATOS, 2013).

Considerando que para uma amostra de dupla camada A e B, ou mesmo formada por dois materiais de difusividades térmicas diferentes, o sinal fotoacústico será a resultante da contribuição gerada pelos dois materiais. Entretanto, ambos têm tempos de difusão térmica diferentes, surge então um intervalo de tempo para que a energia térmica produzida em cada um dos materiais alcance a superfície da amostra e seja registrada pelo transdutor. Esse intervalo de tempo produz uma diferença de fase entre os dois sinais, o que significa dizer que o sinal  $S$  é na realidade uma composição dos sinais  $S_A$  provenientes da camada ou material A, e  $S_B$  proveniente da camada ou material B. O sinal fotoacústico é complexo, possui amplitude e fase.

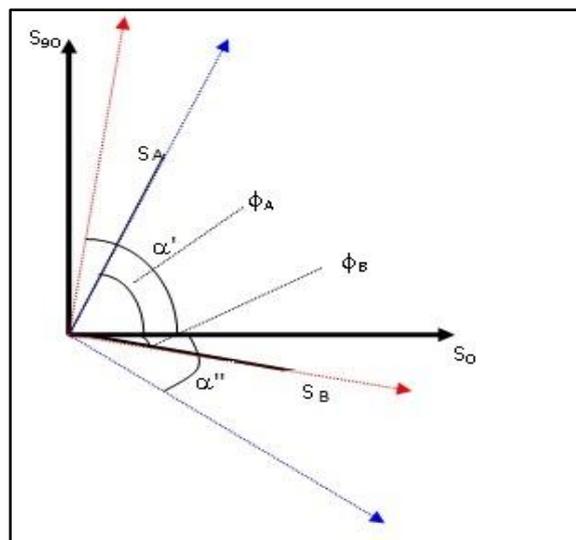
A figura 12 mostra o esquema da representação fasorial dos sinais fotoacústicos das camadas A e B, isto é, cutícula e cloroplastos,

respectivamente, apresentados em função das medidas nos ângulos da fase  $\phi_A$  para a camada A e  $\phi_B$  para a camada B e a defasagem entre A e B, ou seja,  $\psi$ .



**Figura 12** - Demonstração do desvio da separação de fases entre os ângulos separados (MATOS, 2013)

Na figura 13 é mostrado o diagrama representativo dos fasores do sinal fotoacústico.



**Figura 13**- Diagrama representativo dos fasores do sinal fotoacústico devido às duas contribuições  $S_A$  e  $S_B$  para o sinal total  $S$ . Rotação dos eixos ( $\alpha'$ ) para eliminação da contribuição de  $S_A$ . Rotação dos eixos ( $\alpha''$ ) para a eliminação de  $S_B$  (MATOS, 2013).

Portanto, a situação representada na figura 13 pode ser interpretada como a composição de dois fasores de amplitudes  $S_A$  e  $S_B$ . Se  $\phi$  for conhecido, podem-se encontrar os sinais referentes às camadas A e B isoladamente. Variando-se a fase de  $90^\circ$  com relação ao  $S_B$ , pode-se observar somente a contribuição do material ou camada A. A contribuição do material B pode ser determinada do mesmo modo, usando-se o fasor  $S_A$  como referência (LIMA, 1987).

Adicionando a cada um desses fasores um ângulo  $\psi$ , que tem o mesmo significado de girar os eixos em um ângulo  $\psi = \phi_B - \phi_A$ , a projeção do sinal no novo eixo do sinal em fase fornece a contribuição individual de cada camada. Sendo o sinal composto S como a soma dos fasores das duas camadas  $S_A$  e  $S_B$  que estão defasados entre si. Assim, parte dos dois espectros,  $S_0$  (em fase) e  $S_{90}$  (em quadratura), refere-se na composição de espectros para várias fases  $\psi$ , a partir da relação na equação 4:

$$\begin{aligned}
 S_{0,\psi} & \\
 &= S \cdot \cos(\phi - \alpha) && (4) \\
 &= S \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\alpha) + S \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\alpha) \\
 &= S_0 \cdot \cos(\alpha) + S_{90} \cdot \sin(\alpha)
 \end{aligned}$$

Vendo que quando a camada A é minimizada no ângulo  $\alpha$ , ou seja, maximizada em  $\phi_A = 90 \pm \alpha'$ , o espectro da camada B é isolado em  $\alpha$ . Naturalmente, outras camadas, B, por exemplo, serão encontradas em  $\phi_B = 90 \pm \alpha''$  e o espectro da camada A será isolado em  $\alpha'$ . Agora, a determinação destes ângulos  $\phi_A$  e  $\phi_B$ , para picos de absorção A e B localizados em comprimentos de onda diferentes, pode ser feita separando-se o espectro, através da projeção em um diagrama fasorial. Para o caso em que os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro ou camada em separação (DIAS, 2005).

### 2.4.5-Difração de Raios X

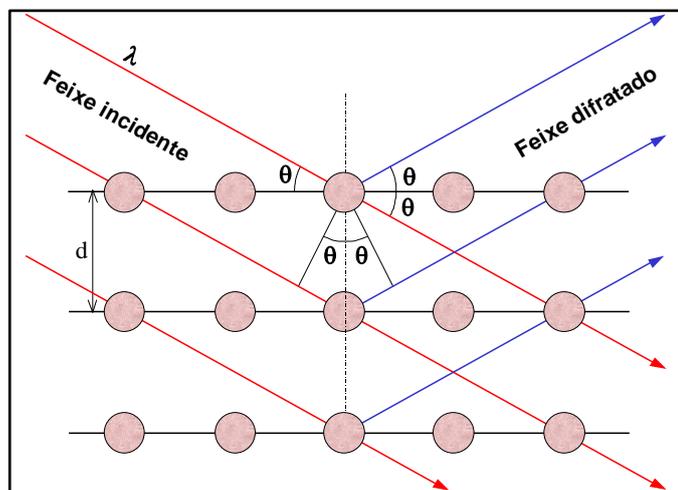
A difração de raios-x representa a principal ferramenta de identificação de materiais, embora outros métodos venham sendo usados e admitidos gradativamente.

Na difração, o comprimento de onda dos raios x deve ser próximo à distância entre os centros de dispersão (espaçamentos entre átomos e espaçamento entre os planos atômicos). Em difração de raios X, a faixa de comprimento de onda utilizada com mais frequência vai de 0,5 Å a 0,25 Å (MOORE e REYNOLDS, 1997).

W. L. Bragg apresentou uma simples explicação para o fenômeno de difração de raios a partir de um cristal, quando o ângulo de incidência for idêntico ao ângulo de reflexão,  $\theta$ , para a distância interpretação dos planos cristalográficos  $d$ , comprimento de onda  $\lambda$  e ordem de reflexão  $n$ , mostrado na equação 5.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (5)$$

Quando a Lei de Bragg é satisfeita, isso mostra que a diferença do caminho óptico entre os feixes espalhados pelos planos cristalográficos é igual ao comprimento de onda  $\lambda$  ou um múltiplo dele ilustrada na Figura 14. Para os casos em que esta lei não é satisfeita, a interferência entre as ondas espalhadas é destrutiva e nenhuma intensidade de espalhamento significativo é observada (KITTEL, 2005).



**Figura 14-** Representação esquemática da Lei de Bragg para o fenômeno da difração (CALDAS, 2011).

Em termos experimentais, seleciona-se uma faixa de varredura em  $2\theta$  (ângulo de espalhamento ou de difração),  $\lambda$  é conhecido (radiação incidente) e calcula-se a distância entre planos cristalinos da amostra,  $d$ , através da Equação 5, para os picos de difração detectados. Os valores da intensidade de difração,  $I$ , e de  $d$  são comparados com valores padrões tabelados pelo JCPDS (*Joint Comite e of Powder Diffraction Standards*) e as fases cristalinas presentes na amostra são identificadas.

#### 2.4.6- Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é um caso particular do fenômeno de ressonância magnética, representando uma situação na qual uma perturbação externa está em sintonia com uma frequência natural do sistema. É uma técnica que possui uma alta resolução que amplia as informações dadas pela análise química e da difração de raios X, fornecendo dados como geometria, informações sobre intensidades do campo cristalino e transições magnéticas prováveis.

O fenômeno consiste na absorção ressonante da radiação eletromagnética (normalmente na região das microondas) por “elétrons desemparelhados” quando colocados na presença de um campo magnético externo, resultando em transições entre seus níveis internos de energia, sendo, a componente do campo magnético, que varia lentamente no tempo e provoca a separação dos níveis de spin. Quando esta separação, em energia, for igual à energia da microonda aplicada, ocorre a ressonância.

Os sistemas estudados por essa técnica devem possuir tanto um momento magnético orbital quanto um momento de dipolo magnético de spin não nulo. Ao ser submetido à presença de um campo magnético externo, o momento de dipolo magnético total do sistema adquire uma energia potencial que varia de acordo com suas possíveis orientações com relação ao campo magnético, assim a degenerescência desses níveis é removida. Para descrever o sistema, é necessário partir de uma Hamiltoniana efetiva de spin. Nesta hamiltoniana, são incluídos termos referentes às interações spin-órbita, efeitos de campo cristalino, interações entre

spins e hiperfinas, energia Zeeman, entre outros dependendo de cada caso estudado.

Este operador contém as várias interações que o sistema pode apresentar e suas magnitudes de modo que se podem incluir apenas os termos com energias compatíveis com a magnitude da perturbação.

A Hamiltoniana mais geral que podemos escrever é a equação 6:

$$H = H_{\text{lig}} + H_{\text{L-S}} + H_{\text{S-S}} + H_{\text{Z}} + H_{\text{hf}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{n}} \quad (6)$$

Cada um destes termos descreve um tipo de interação:

$H_{\text{lig}}$ : interação dos elétrons com o sistema de ligantes;

$H_{\text{L-S}}$ : interação spin-órbita;

$H_{\text{S-S}}$ : interação spin-spin;

$H_{\text{Z}}$ : interação Zeeman dos elétrons com o campo magnético externo;

$H_{\text{hf}}$ : interação entre os spins eletrônicos e nucleares (interação hiperfina);

$H_{\text{Q}}$ : interação de quadrupolo elétrico;

$H_{\text{n}}$ : interação Zeeman dos spins nucleares com o campo magnético externo.

As energias destes fótons incidentes no experimento de RPE são tipicamente da ordem de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  (9,5 GHz) e por isso as interações de quadrupolo elétrico e Zeeman nuclear são desprezíveis, a não ser em casos bastante particulares. Portanto, a Hamiltoniana apropriada deve conter apenas os termos com energias nesta faixa, isto é,  $H_{\text{S-S}}$ ,  $H_{\text{Z}}$  e  $H_{\text{hf}}$ , além dos termos de maior energia,  $H_{\text{lig}}$  e  $H_{\text{L-S}}$  (CALDAS, 2011).

#### 2.4.7- Espectroscopia de Infravermelho

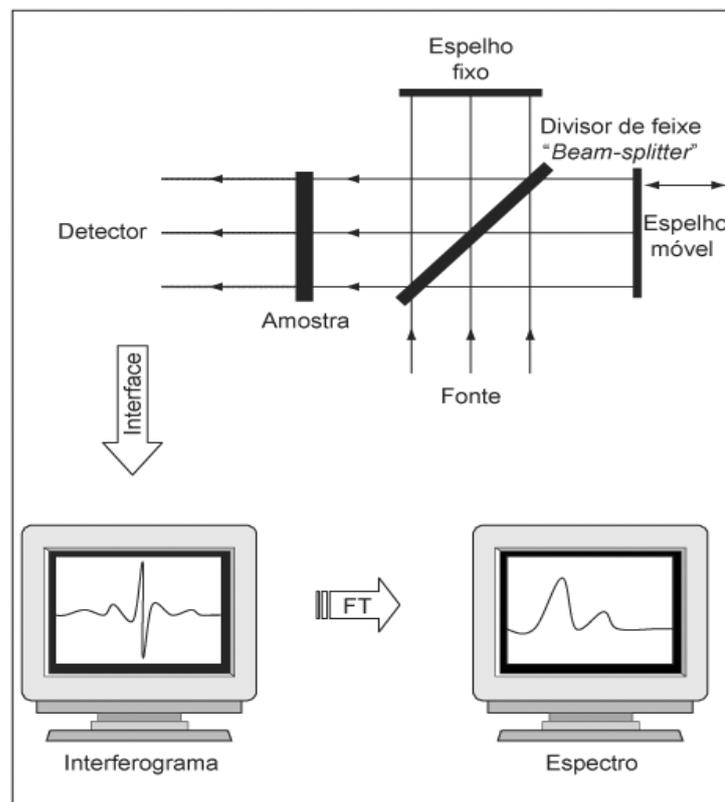
A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para se obter informações sobre os compostos orgânicos e inorgânicos desconhecidos. Esta técnica se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda que

variam de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  e números de onda variando de 13000 a  $10\text{ cm}^{-1}$ . (SETTLE, 1997).

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando esta recebe radiação. O espectro de infravermelho é, geralmente, obtido pela passagem da radiação através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia.

A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção infravermelha deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração.

Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier, o esquema desta técnica está representado na Figura 15.



**Figura 15** - Esquema do processo de análise de uma amostra (HELFER, 2006)

A energia total de uma molécula consiste de energia translacional, rotacional, vibracional e elétrica (JOHNSTON & AOCHI, 1996). A energia da radiação é absorvida no nível da energia rotacional e, principalmente, da vibracional. Assim, a FTIR tem como princípio a vibração das moléculas na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos de cada grupo funcional e apenas as que apresentam dipolo podem ser determinadas. Existem basicamente dois tipos de vibração: axial e angular (SILVERSTEIN et al., 1994).

A região do espectro infravermelho próximo (NIR) é dominada por absorções de modos “*stretching*” de O-H, N-H e C-H, ambos como “*overtone*” e em combinações com outros tipos de vibrações. A região do NIR oferece uma alternativa para análises qualitativas e quantitativas com várias vantagens únicas.

Os grupamentos funcionais do solo e do biochar foram determinados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As composições elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram determinados em um analisador elementar. A transformada de Fourier é utilizada para o processamento de dados e torna a análise ainda mais rápida e sensível, melhora a definição e a resolução de sinais e, conseqüentemente, aumenta a precisão e exatidão da análise dos comprimentos de onda (NARIMOTO, 2006).

## **CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1- EXPERIMENTO 1: ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA EM FOLHAS DE MUCUNA EM FUNÇÃO DO CULTIVO EM SOLOS COM BIOCHAR E DO COMPOSTO ORGÂNICO.**

#### **3.1.1- Definição dos Tratamentos**

Um experimento foi instalado na casa de vegetação representada na Figura 16 que pertencente ao laboratório de solos do CCTA na Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.



**Figura 16-** Casa de vegetação do laboratório de fertilidade do solo da Universidade Estadual Norte Fluminense

O experimento foi conduzido em um delineamento experimental em blocos casualizados utilizando 3 blocos, com 4 tratamentos: 1- solo com biochar; 2- solo com composto orgânico; 3- solo com biochar e composto orgânico; 4- solo sem tratamento (teste).

### 3.1.2- Instalação do Experimento:

O solo utilizado foi um Espodossolo (segundo a classificação brasileira de solo) com 96 % de areia, encontrado em área de restinga sob um coqueiral em fase de produção, no município de Quissamã – RJ.

A dose do biochar foi 1 % V/V que correspondeu  $2.67 \text{ gdm}^{-3}$  de biochar. O biochar utilizado foi cedido pelo Professor Claudio Roberto Fonseca Sousa Soares da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e produzido a partir da pirólise de cama de aviário a uma temperatura de  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , pelo SPPT - Pesquisa Tecnológica Ltda. Mogi-Mirim, SP. A metodologia para a produção do biochar foi escrita por Line colaboradores (2012). A caracterização química do biochar encontra-se na Tabela 2.

**Tabela 2** - Caracterização química do biochar utilizado para montagem do experimento. (Embrapa 1997)

pH	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ca	Mg	S	C	Fe	Cu	Zn	Mn
	----- g kg <sup>-1</sup> -----						----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
8,9	42,91	27,62	62,32	6,7	9,04	5,2	331,2	1620	636	588	588

O composto orgânico utilizado no experimento foi aplicado, na proporção de 10 % em volume total do solo.

Foi produzido na Fazenda Santa Clara, no Município de Quissamã-RJ, a partir do resíduo das cascas de coco, provenientes da indústria envasadora de água de coco, obtidas na Cooperativa Agrícola de Quissamã. As cascas de coco passaram por uma trincha e foram distribuídas no estábulo, na área de confinamento do gado para serem utilizadas como cama pelos animais. Após uma semana este resíduo (fibra de coco + esterco e urina de bovinos) foi recolhido por uma pá carregadeira num trator e enleirado para a realização da compostagem.

O processo de compostagem durou cerca de três meses e foi concluído quando a temperatura foi reduzida e se manteve estável. A análise química do composto que foi utilizado na montagem do experimento encontra-se descrita na

**Tabela 3** - Caracterização química do biochar utilizado para montagem do experimento. (Embrapa 1997)

Nutrientes	Unidade	Valor
N	g.Kg <sup>-1</sup>	4,83
P		2,11
K		14,70
Ca		2,34
Mg		0,99
Fe	mg.Kg <sup>-1</sup>	3146
Cu		10
Zn		34
Mn		124
C orgânico	%	36,00
Umidade		41,6

O solo foi coletado na profundidade de 20 a 40 cm, e seus atributos químicos encontram-se na tabela 4.

**Tabela 4** - Atributos químicos e do solo do coqueiral antes da instalação do experimento.

pH	C	P	K	Al	H+Al	Ca	Mg	Na	CTC	efe. SB	V
-	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>		cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>							%
5,4	1,11	9,0	59,0	0,05	1,0	2,2	0,4	0,4	3,2	2,1	38,0

O solo coletado, após secagem ao ar, foi passado em peneira de 4 mm e homogeneizado para determinação de sua capacidade de campo (CC) e separado em amostras de 3,2 dm<sup>3</sup>, que foram acondicionadas em sacos plásticos onde foi realizada a homogeneização dos tratamentos. Neste momento também foi realizada a adubação com N e K, o solo de todos os tratamentos recebeu adubação nitrogenada utilizando 116,45 mgdm<sup>-3</sup> de nitrogênio, que corresponde a 264,66 mg dm<sup>-3</sup> de uréia e adubação com potássio foi realizada aplicando-se 107,3 mgdm<sup>-3</sup> de K que correspondem a 208 mgdm<sup>-3</sup> de KCL.

As amostras de solo foram umedecidas até atingir 60 % da capacidade de Campo, de acordo com Freire et al. (1980), e incubadas durante 20 dias. Os sacos plásticos foram fechados, vedando-se o máximo possível para evitar perda de umidade como visualizados na Figura 17. A cada 48 horas, os sacos plásticos foram abertos, para que ocorressem as trocas gasosas e os microrganismos do solo se mantivessem vivos.



**Figura 17-** Homogeneização das amostras antes de colocar nos vasos na Casa de vegetação

Foram confeccionados vasos com canos de PVC de diâmetro de 150 milímetros e 30 cm de profundidade. Na superfície (até 15 cm de profundidade) foi acondicionado o solo onde foram realizados os tratamentos (solo incubado) e na subsuperfície (15 a 30 cm) apenas o solo sem nenhum tipo de tratamento. O fundo do vaso foi feito com um círculo de poliestireno (isopor) com um furo no centro para lixiviação do excesso de água.

Em cada vaso foi realizado o plantio de cinco sementes de mucuna preta (*Mucuna Aterrina*) e após a emergência realizou-se o desbaste, deixando as duas plantas mais vigorosas em cada vaso, (figura 18) que foram cultivadas e irrigadas diariamente por 40 dias quando foi realizado o corte.



**Figura 18-** Mucuna-preta (*Mucuna aterrina*) depois de 40 dias na Casa de vegetação do laboratório de solos da Universidade Estadual Norte Fluminense

### 3.1.3- Análise Experimental:

Foi coletada a terceira ou quarta folha a partir da base da planta e levadas ao laboratório para análise fotoacústica.

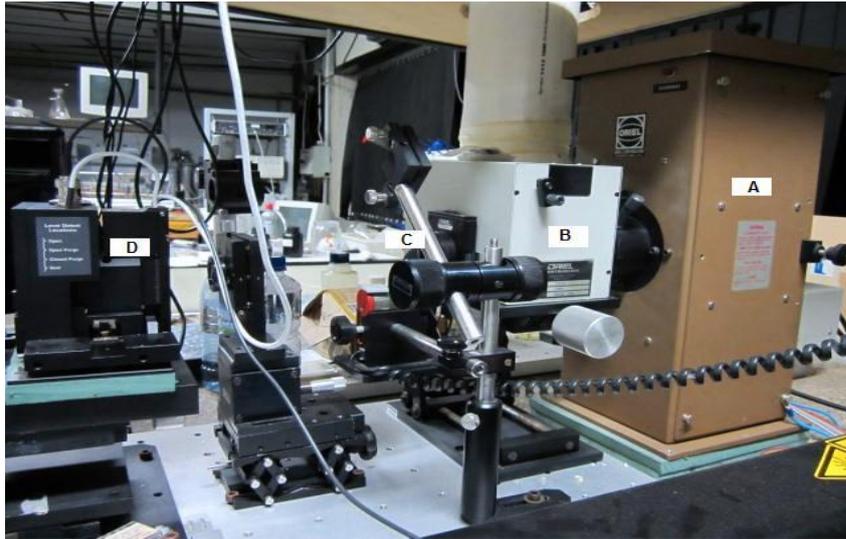
No laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF, foi utilizada a espectroscopia fotoacústica de absorção de luz no visível com o objetivo de identificar os picos de absorção das clorofilas A e B e da cutícula das folhas de mucuna- preta conforme a Figura 19.



**Figura 19** - Amostras das Folhas Mucuna-preta (*Mucuna Aterrina*) para serem caracterizados na espectroscopia fotoacústica.

Durante toda etapa foi utilizada a metodologia de espectroscopia fotoacústica (PAS) Figura 20, constituído de uma fonte de luz, neste caso, uma lâmpada de Xenônio de alta pressão a arco (*Oriel Corp*, modelo 6269) de 1000 W de potência, cujo feixe foi periodicamente interrompido por um modulador mecânico (*Princeton Applied Research*, modelo 192). Um monocromador (*Oriel Corp*, modelo 77250) de 0,25 m de distância focal com uma rede de difração de 300 linhas por milímetro (*Oriel Corp*, modelo 77300) para a seleção dos comprimentos de onda de interesse. A frequência de modulação usada é 17 Hz. O feixe de luz monocromático incide diretamente na amostra que é inserida na célula fotoacústica (MTEC modelo 300). O sinal do microfone é enviado para o amplificador *Lock-in* da Stanford modelo SR830 e os dados foram ser coletados pelo computador. O espectro da lâmpada de Xenônio é registrado utilizando-se um carvão padrão e está representado para o intervalo de comprimento de onda de 250 nm a 750 nm.

Toda medida realizada com as amostras foram normalizadas pelo espectro do carvão. Foram determinados os comprimentos de onda nos espectros, relacionados ao comportamento da clorofila nas folhas para os seguintes os tratamentos: 1- solo com biochar; 2- solo com composto orgânico; 3- solo com biochar e composto orgânico; 4- solo sem tratamento (testemunha).



**Figura 20** - Espectrômetro Fotoacústico do LCFIS, onde A é a fonte de luz branca, B é o monocromador, C é o modulador mecânico (*chopper*)

### 3.2- EXPERIMENTO 2: EFEITO DO BIOCHAR E DE FUNGO MICORRÍZICOS ARBUSCULARES (FMA) NO CRESCIMENTO, NUTRIÇÃO E ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA EM PLANTAS DE MAMÃO:

#### 3.2.1- Definição dos Tratamentos:

Foi instalado um experimento na casa de vegetação que pertencente ao Laboratório de Solos do CCTA na Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso (5 blocos) e quatro tratamentos: 1- solo com biochar; 2- solo com FMA; 3- solo com biochar e FMA; 4- solo sem tratamento (testemunha).

#### 3.2.2- Instalação do Experimento:

O solo foi coletado no município de São Francisco de Itabapoana, apresentando textura argilosa. Após a coleta, o solo foi seco ao ar e à sombra por 5 dias. A análise química do solo encontra-se na (Tabela 5). O solo recebeu  $0,29 \text{ g dm}^{-3}$  de calcário (PRNT 80 %) para atingir 60 % da saturação de bases de análise química de solo. Foi homogeneizado e incubado mantido a 60 % da sua capacidade

de campo. Após 30 dias da calagem o solo foi adubado com  $15 \text{ mg dm}^{-3}$  de P na forma de fosfato de Araxá e também recebeu o biochar (para os tratamentos com biochar). Foram utilizados vasos plásticos de  $4 \text{ dm}^3$ .

**Tabela 5** - Caracterização química do solo utilizado antes da instalação do experimento (Metodologia de acordo com EMBRAPA, 1997). (Média de 3 repetições)

Características	Solo original	Características	Solo original
pH*	5,3	t (c molcdm <sup>-3</sup> )	1,8
P (mg dm <sup>-3</sup> ) **	3	C (%)	0,96
K (mg dm <sup>-3</sup> ) **	100	m (%)	0
Ca (cmolcdm <sup>-3</sup> ) ***	1	V (%)	48
Mg (cmolcdm <sup>-3</sup> ) ***	0,5	MO (g dm <sup>-3</sup> ) *****	16,6
Al (cmolcdm <sup>-3</sup> ) ***	0	Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) **	32
H+Al (cmolcdm <sup>-3</sup> ) ****	1,9	Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) **	0,4
Na (cmolcdm <sup>-3</sup> ) **	0,02	Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) **	1,4
SB (cmolcdm <sup>-3</sup> )	1,8	Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) **	5,9
T (cmolcdm <sup>-3</sup> )	3,7	B (mg dm <sup>-3</sup> ) **	0,18

\*pH em água; \*\*Mehlich (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>);  
 \*\*\*\* Acetato de cálcio pH 7; \*\*\*\*\*dicromato de potássio/colorimétrico.

O biochar (sua caracterização foi a mesma do experimento no item (3.1) e foi produzido a partir da pirólise de cama de aviário a uma temperatura de 400°C, sendo homogeneizado antes da deposição nos vasos.

O fungo micorrízico utilizado (FMA) da espécie *Rhizophagus Clarum*, pertencente a banco de inóculos do Laboratório de Microbiologia do Solo/CCTA/UENF. O inoculante constava de um solo inoculo contendo cerca de 1200 esporos/ dm<sup>3</sup> de inoculantes, suas raízes colonizadas e hifas.

O solo foi separado para ser distribuído nos vasos de  $4 \text{ dm}^3$ . Foram misturados os seguintes tratamentos:

- Tratamento 1: 110,4 g de micorriza por vaso;
- Tratamento 2: 11 g de biochar por vaso;
- Tratamento 3: 11 g de biochar e 110,4 g de micorriza por vaso;
- Tratamento 4: solo puro sem tratamentos (testemunha).

As amostras de solo junto com os condicionadores foram homogeneizadas e, logo após, depositadas nos vasos.

Em seguida, foram semeadas seis sementes de mamão *Carica Papaya L.* cv Golden por vaso. As sementes de mamão foram previamente lavadas para a retirada do tegumento.

Após 30 dias do semeio, foi realizado um desbaste, mantendo-se uma única planta de porte médio em cada vaso. As plantas foram irrigadas diariamente com água deionizada e monitoradas quanto ao aparecimento de pragas, doenças e sintomas de deficiência nutricional. Passados 80 dias do semeio (figura 21), as plantas sob tratamento de controle apresentaram sintomas de deficiência nutricional recebendo, então 25 mg.dm<sup>-3</sup> de N e 100 mg.dm<sup>-3</sup> de K nas formas de uréia e KCl, respectivamente, e foram mantidas na casa de vegetação por mais de 40 dias.



**Figura 21** - Plantas sendo conduzidas em casa de vegetação, indicando no tratamento controle sintomas de deficiência nutricional

### 3.2.3- Análise Experimental:

As plantas foram medidas quanta a altura e contados o número de folhas. As plantas foram cortadas e encaminhadas para LCFIS. As demais folhas restantes foram secadas em estufa 70 °C por 48 horas e pesadas para determinação da biomassa seca. O teor de Nitrogênio (N) foi determinado de acordo com Malavolta (1997). O conteúdo de N calculado multiplicando-se o teor de N pelo peso seco da parte aérea.

No laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF, foi utilizada a espectroscopia fotoacústica de absorção de luz no visível com o objetivo de identificar os picos de absorção das clorofilas A e B e da cutícula das folhas intermediárias (segunda ou terceira folha a partir da base) de mamão Carica Papaya L sob os tratamentos referentes ao item 3.2.1. O sistema de medida foi o mesmo utilizado no item 3.1.3.

Toda medida realizada com as amostras foram normalizadas pelo espectro do carvão. Foram determinados os comprimentos de onda nos espectros, relacionados ao comportamento da clorofila nas folhas para tratamentos foram utilizados 2 plantas (ou seja 2 repetições de cada tratamento).

### 3.3- EXPERIMENTO 3: EFEITO DO BIOCHAR E COMPOSTO ORGÂNICO NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO SOLO ARGILOSO.

#### 3.3.1- Definição dos Tratamentos

O delineamento experimental foi internamente casualizado com os seguintes tratamentos:

- 1- Solo com biochar;
- 2- Solo com composto orgânico;
- 3- Biochar puro
- 4- Com biochar e composto orgânico;
- 5- Solo puro;

O solo foi coletado no município de São Francisco de Itabapoana, apresentando textura argilosa. Após a coleta, o solo foi seco ao ar e à sombra por 5 dias. A análise química do solo encontra-se na (Tabela 4).

O biochar utilizado neste experimento é o mesmo utilizado no experimento anterior, item 3.1, cuja análise química encontra-se na tabela 1. O biochar foi aplicado no solo na quantidade de 20g por  $\text{dm}^3$  de solo (% V/V).

O composto orgânico utilizado foi o mesmo utilizado no experimento 3.1, na proporção de 10 % em volume total do solo.

As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Tratamento 1- Foram colocados 250 g solo mais 5 g biochar;
- Tratamento 2- Foram colocados 250 g solo, 5 g biochar e 75 gramas de composto orgânico;
- Tratamento 3- Biochar puro, sem solo;
- Tratamento 4- Foram colocados 250g solo e 75 gramas de composto;
- Tratamento 5- 250 gramas de solo.

Sendo seguida colocada em cada vaso 106,3 g de água. Depois de 30 dias e secas em estufa a 40 °C e analisadas.

### 3.3.2- Análise de Solos na Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados no Espectrômetro de Infravermelho, modelo *Raffinity-1 Shimadzu 110 V* situado no Laboratório de Ciências Químicas da UENF. A análise foi realizada pelo método de pastilhas de brometo de potássio. Inicialmente, o equipamento foi calibrado com uma pastilha de KBr (seco previamente a 100 °C por 2 h), no modo transmitância, faixa de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com 40 *scans*. As pastilhas das amostras foram preparadas misturando uma pequena quantidade das amostras dos tratamentos (cerca de 5 mg) com cerca de 20 mg de brometo de potássio espectroscópico. A mistura foi, então, homogeneizada com auxílio de almofariz e pistilo (feitos de ágata) e prensada em prensa mecânica manual. As pastilhas prontas foram colocadas na porta amostra e analisadas uma de cada vez no espectrômetro. O *software IR Solution* foi utilizado para registrar e tratar os espectros obtidos.

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se nas ligações químicas das substâncias que possuem frequências de vibração

específicas, às quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da energia potencial superficial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibracional.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que ocorra a vibração da ligação química e esta apareça no espectro sobre uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração.

### 3.3.3- Análise de Solos com Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A absorção de luz visível foi analisada em função do comprimento de onda incidente, utilizando um espectrômetro fotoacústico de câmara fechada (LCFIS/UENF).

As amostras de solos foram peneiradas em peneira de 200 *mesh* e acondicionadas no porta amostras do próprio equipamento. O peso em média foi de aproximadamente 2gramas. Em condições normais de temperatura e pressão, foi utilizada uma frequência de modulação de 20 Hz.

Foi utilizado o equipamento *Bruker Elexsys* modelo E500, com uma cavidade cilíndrica modelo ER 160FC-Q, como ilustrado na Figura 22. Todas as medidas foram realizadas em Banda X (frequência de 9,85 GHz). O goniômetro usado nas medidas de variação angular é do modelo E218G1, de uso manual.



**Figura 22** - Espectrômetro *Bruker Elexsys* E500 no LCFIS (Laboratório de Ciências Físicas)

As amostras analisadas foram o solo argiloso puro (amostra teste), o solo argiloso com composto orgânico e biochar, como definido no item 3.1.

#### 3.3.4- Análise de Solos com Difração de Raios X

As amostras de solos foram caracterizadas com a técnica de difração de raios X (DRX) para verificar as suas microestruturas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ciências Físicas com um difratômetro de pó da *Rigaku*, modelo Ultima IV, geometria  $\theta - \theta$ , e geometria de focalização Bragg-Brentano, anodo de Cu, 40 kV, 30 mA,  $\lambda$ : 1,5418 Å (linha  $K\alpha$ ). Foi feita uma varredura de 2 ° a 75 °, em um passo de 0,02 °/ com tempo de acumulação de 3 s.

As amostras são as mesmas relacionadas ao item 3.3(a), sendo estas peneiradas em peneira de 200 *mesh* (74  $\mu\text{m}$ ) e acondicionadas na porta-amostra do próprio equipamento. O peso em média foi de aproximadamente 2 gramas.

### 3.4-EXPERIMENTO 4: EFEITO DO BIOCHAR E ESTERCO BOVINO NA EMISSÃO DE GASES AVALIANDO PELO ANALISADOR DE GASES NA FAIXA DO INFRAVERMELHO (URAS -14)

#### 3.4.1- Instalação do Experimento

O experimento constou de um delineamento inteiramente casualizado com 4 repetições e com 4 tratamentos: 1- solo com biochar; 2- solo com composto orgânico; 3- solo com biochar e composto orgânico; 4- Testemunha.

As Amostras analisadas foram coletadas de um solo argiloso pertencente ao campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro localizado no município de Campos dos Goytacazes, como mostrado na Figura 23. A caracterização química do solo encontra-se na tabela 6.



**Figura 23** - Coleta de Amostras de um solo argiloso no município de Campos dos Goytacazes localizado na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro– UFRRJ, sob plantio de Cana de Açúcar.

**Tabela 6** - Caracterização química do solo sob plantio de Cana de Açúcar

Elementos	Unidade	Média	Desvio	Elementos	Unidade	Média	Desvio
pH	água	6,05	0,24	T	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	15,68	0,86
P*	mg dm <sup>3</sup>	35,33	6,80	t	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	10,18	0,78
K*	mg dm <sup>3</sup>	73	24,93	m	%	0	0
Ca**	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	6,18	0,68	V	%	65,06	5,75
Mg**	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	3,43	0,30	Fe	mg dm <sup>3</sup>	66	5,27
Al**	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	0	0	Cu	mg dm <sup>3</sup>	3,133	0,12
H+Al***	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	5,5	1,08	Zn	mg dm <sup>3</sup>	5,76	1,11
Na	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	0,28	0,11	Mn	mg dm <sup>3</sup>	49,41	17,01
C	%	1,49	0,24	S		8,05	1,76
MO	g dm <sup>3</sup>	25,7	4,20	B		0,34	0,007
SB	c mol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	10,18	0,78				

\*Extrator Norte Carolina; \*\*Acetato de cálcio pH 7; \*\*\*dicromato de potássio/colorimétrico.

Foram coletadas 10 dm<sup>3</sup> de solo, como indicado na figura 24(a), e deixados para secar ao ar e à sombra por 24 horas. Após serem secas, as amostras do solo foram peneiradas com uma peneira de 3mm (~6 mesh) conforme mostrado na figura 24 (b) e acondicionados em recipientes de 0,5 dm<sup>3</sup>.



(a)

(b)

**Figura 24 - (a)** Solo colocados para ser seco **(b)** Preparo do solo argiloso na casa de vegetação do Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense

O composto orgânico utilizado foi o esterco bovino coletado em estábulo previamente seco ao ar à sombra por 5 dias e depois de seco foram peneirados com peneira de 2mm (10 *mesh*), sendo utilizado 2 gramas de esterco seco por  $\text{dm}^3$  de solo.

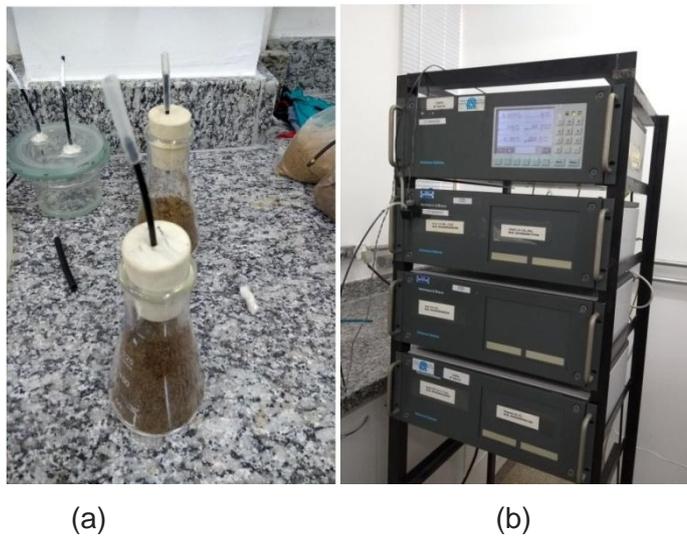
O biochar utilizado foi o mesmo utilizado no mesmo do experimento anterior, cuja análise química encontra-se no item 3.1.2 (tabela 2). Foram usados 2,78 gramas de biochar por  $\text{dm}^3$  de solo, correspondente a 1 % V/V. Após a homogeneização do esterco e do biochar no solo foram colocados nos vasos e adicionados 120 gramas de água por  $\text{dm}^3$  de solo, correspondendo a 60 % da capacidade de campo. Esta condição foi mantida para permitira aumento da atividade microbiana.

#### 3.4.2- Avaliação da Emissão de Gases

Foi medida a emissão dos gases advindos das amostras de solo com e sem a presença do biochar e composto orgânico.

Para a realização deste experimento, as 4 repetições de cada tratamento foram divididas em dois blocos com 2 repetições cada: O primeiro bloco foi designado bloco A e o segundo de bloco B. De todos os vasos do bloco A contendo

2 repetições de cada um dos tratamentos foram retirados  $0,1\text{dm}^3$  de solo e alocados em *erlenmeyer*, sendo em seguida fechados hermeticamente por 24 horas como indica a Figura 25(a). Após 24 horas (dia seguinte) foram realizadas as medidas das concentrações dos gases de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) no analisador de gases URAS 14 (figura 25(b)). Logo após a medição, o *erlenmeyer* era aberto permanecendo por 30 minutos para permissão a renovação do ar, sendo fechado e novamente por 24 horas quando era realizada da nova leitura no URAS 14. Esta metodologia foi aplicada durante 7 dias, intercalados entre o bloco A e o Bloco B.



**Figura 25-** (a) Amostras de solos em erlenmeyer e (b) Analisador de gases na faixa do infravermelho (URAS -14)

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

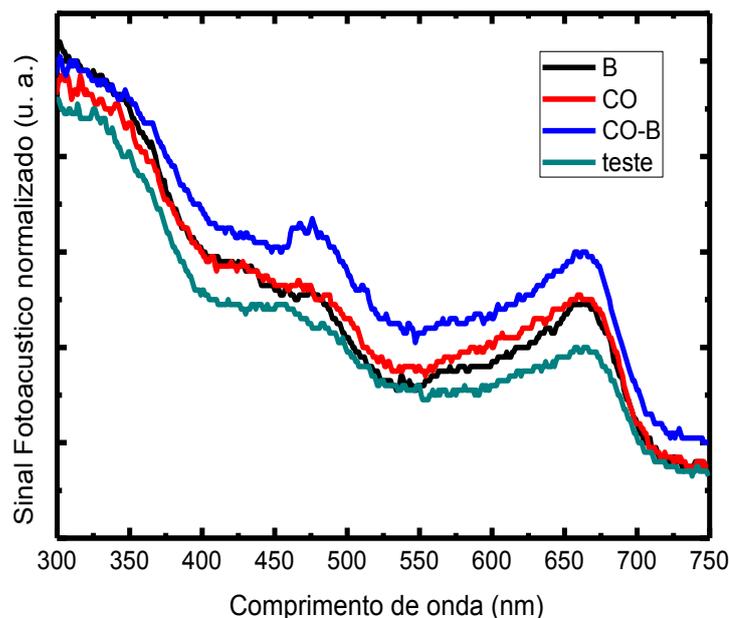
Na primeira parte da pesquisa foi investigado um solo arenoso, típico de cultivo de coqueiros. Foi introduzido neste solo a uréia, o biochar e o composto orgânico. Para avaliar a fertilidade, foram plantadas sementes de mucuna e realizada a espectroscopia fotoacústica em suas folhas. Na segunda parte da pesquisa foi utilizado um solo argiloso, cujas amostras foram aplicadas com o mesmo biochar referente a primeira parte da pesquisa e introduzido o fungo micorrizico arbuscular. Em seguida foram cultivadas plantas de mamão, e realizadas a espectroscopia fotoacústica em suas folhas. Na terceira parte da pesquisa foi aplicado o biochar nos solos utilizando a caracterização por infravermelho,

ressonância paramagnética eletrônica e raios X. Na quarta parte foi investigada a emissão de gases no solo usando o Uras-14 com os seguintes tratamentos: solo (testemunha), solo+biochar, solo+composto orgânico, solo+compostos orgânico+biochar.

#### 4.1- RESULTADOS REFERENTES ÀS ANÁLISES REALIZADAS NAS FOLHAS DE MUCUNA PARA AS ANÁLISES DAS ATIVIDADES FOTOSSINTÉTICAS POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA:

A Figura 26 mostra o perfil dos gráficos onde foram realizadas as análises das folhas de mucuna usando o sistema de espectroscopia fotoacústica de absorção na faixa dominante do comprimento de onda no visível.

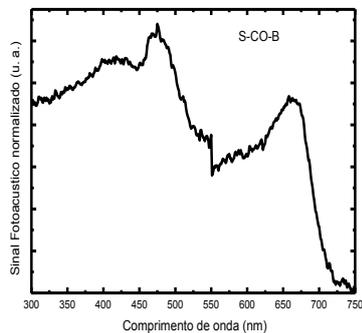
Os picos de absorção por volta de 300, 480 e 680 *nm* representam a cutícula de proteção da folha, o pico mais dominante da clorofila B e o pico mais dominante da clorofila A, respectivamente.



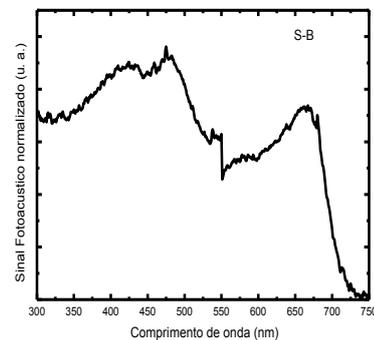
**Figura 26** - Espectros de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o solo os seguintes tratamento: composto orgânico e biochar (CO-B); biochar (B); composto orgânico (CO); nenhum tratamento (Teste). Picos de absorção da cutícula (C) em ~320 nm, da clorofila (B) em ~ 480 nm e da clorofila (A) em ~680 nm.

Para verificar as respostas aos tratamentos foi realizado o método de separação em fase. A Figura 27 e Figura 28 apresentam os espectros de separação em fase da cutícula e dos cloroplastos, sendo que o espectro referente ao tratamento ao composto orgânico+biochar apresentou a maior absorção por parte das clorofilas A e B, quando comparado com o espectro da folha teste (em que a planta não foi submetida a nenhum tratamento), demonstrando, assim, a eficiência do biochar quando associado ao composto orgânico. Melhorando a capacidade fotossintética provavelmente devido à alteração nos teores nutricionais da planta. A fotossíntese é o resultado da condição nutricional da planta.

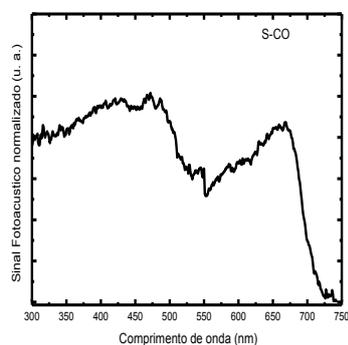
A: Solo + Composto Orgânico + Biochar



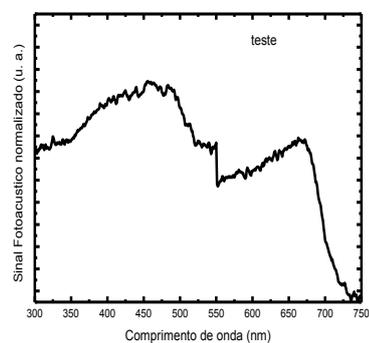
B: Solo + Biochar



C: Solo + Composto Orgânico

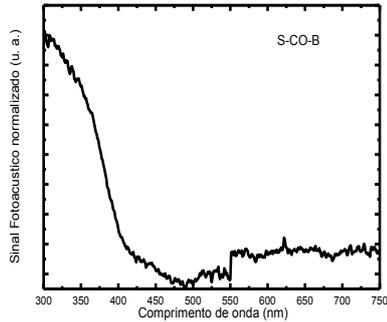


D: Testemunha

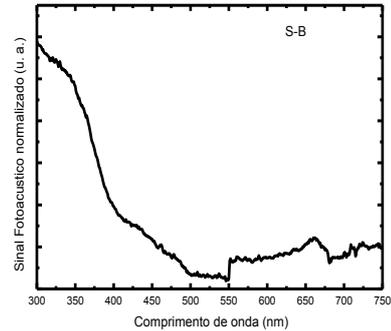


**Figura 27-** Espectros de separação em fase dos cloroplastos de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o seguinte tratamento: A: solo contendo composto orgânico e biochar (S+CO+B); B: solo adicionado com biochar (S+B); C: solo com composto orgânico (S+CO); D: solo com nenhum tratamento (Testemunha). Picos de absorção da clorofila B em ~480nm e da clorofila A em ~680nm.

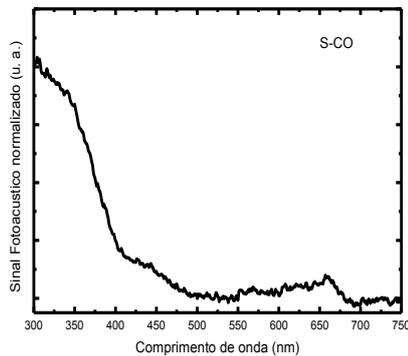
A: Solo + Composto Orgânico + Biochar



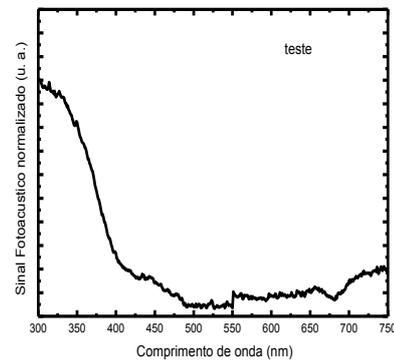
B: Solo + Biochar



C: Solo + Composto Orgânico



D: Testemunha



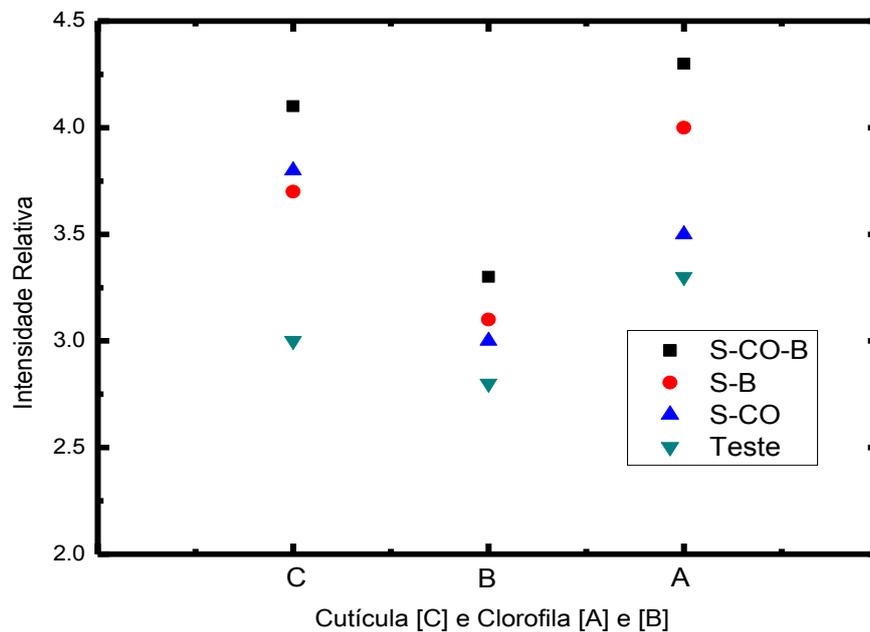
**Figura 28** - Espectros de separação em fase da cutícula de absorção para a luz visível de folhas de mucuna cultivada em solo que recebeu o seguinte tratamento: A: solo contendo composto orgânico e biochar(S+CO+B); B: solo adicionado com biochar (S+B); C: solo com composto orgânico(S+CO); D: solo com nenhum tratamento(Testemunha). Picos de absorção da cutícula em ~320nm.

O biochar proporcionou maiores picos no sinal fotoacústico no comprimento de onda na clorofila B e na clorofila A que corresponde atividade fotossintética, isto visto na separação de fase. Durante a separação foram encontrados ângulos que promovem a separação das camadas da cutícula e dos cloroplastos que estão descritos na tabela 7.

**Tabela 7-** Ângulos de rotação para separação dos sinais fotoacústicos das camadas cutícula e cloroplastos.

AMOSTRAS	Cutícula ( $\alpha''$ )	CLOROPLASTOS ( $\alpha'$ )
Solo+composto orgânico+biochar	-28°	15°
Solo+composto orgânico	-28°	10°
Solo+biochar	-26°	15°
testemunha	-30°	15°

Pelo método da separação, as fases dos sinais fotoacústicos da cutícula e dos cloroplastos foram determinadas, possibilitando achar o valor do ângulo de fase entre os sinais  $S_A$  e  $S_B$ . Para melhor visualização dos dados, os gráficos foram reduzidos às médias das repetições e em seguida foram coletados apenas seus picos de absorção na faixa dominante do visível, em função dos comprimentos de onda relativos às clorofilas A e B à cutícula, apresentados na figura 29.



**Figura 29-** Amplitude Relativa das clorofilas (A e B) e a cutícula para absorção na luz visível de folhas de mucuna cultivada em solos com os seguintes tratamentos: composto orgânico, biochar (CO-B); biochar e nitrogênio (B-N); composto orgânico e nitrogênio (CO-N); nenhum tratamento (teste).

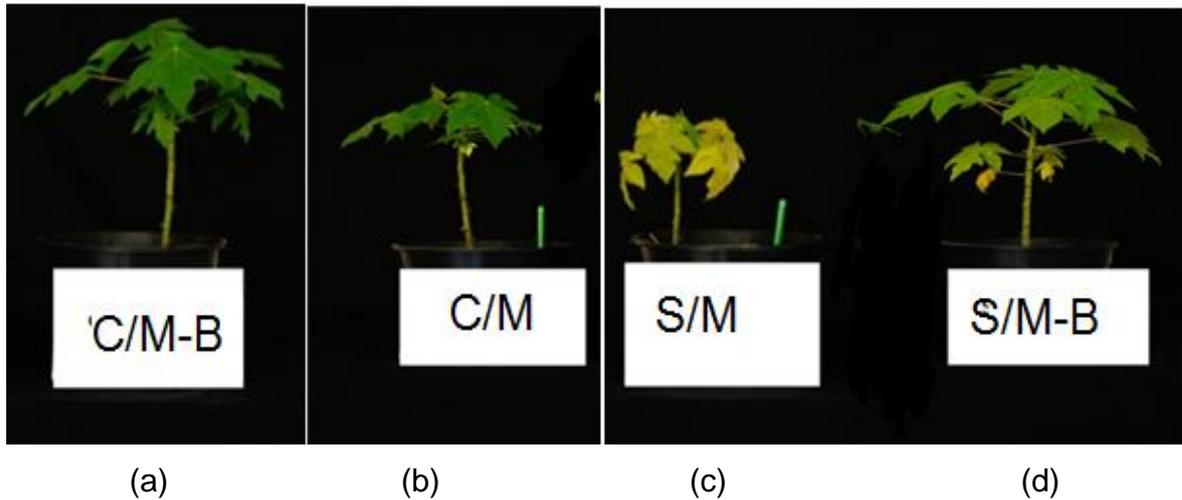
Observa-se que os picos são mais altos com a presença do biochar mais a adição do composto orgânico. Quando o biochar e o composto orgânico são inseridos juntos no solo, vê-se um aumento significativo nos picos de clorofila. Na

cutícula a sequência de picos foi maior para o tratamento CO+B. Isso acontece porque uma cutícula mais densa na camada lipídica apresenta uma maior eficiência na proteção na folha. Na clorofila B e na clorofila A, a sequência foi maior para o tratamento CO+B, depois somente com o biochar, a seguir somente com o CO e, por último, a testemunha. Os resultados indicam que o biochar e o composto orgânico proporcionaram uma alta atividade fotossintética na mucuna, mas com a aplicação conjunta ao efeito da estabilização do solo.

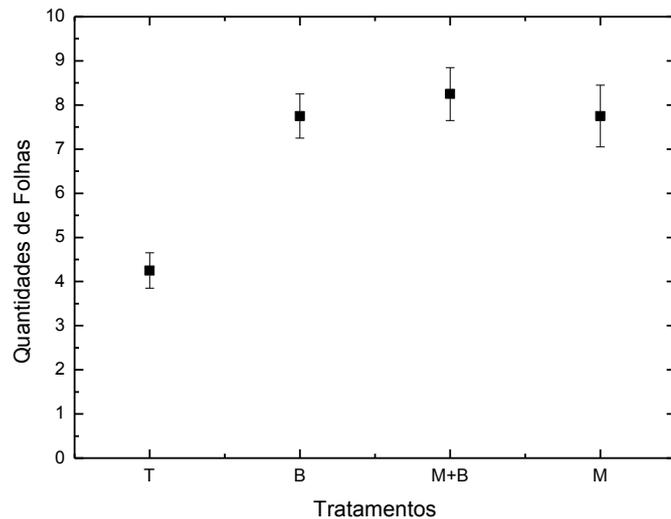
#### 4.2- RESULTADOS DO EFEITO DO BIOCHAR E DE FUNGOS MICORRIZICOS ARBUSCULAR (FMA) NO CRESCIMENTO, NUTRIÇÃO E ATIVIDADE FOTOSSINTÉTICA NO MAMOEIRO:

##### 4.2.1- Seleção de Folhas de Mamão para Análise Fotoacústica

Na figura 30 é observada a avaliação visual das plantas de mamão, 120 dias de cultivo, com os diferentes tratamentos. No desenvolvimento de mudas de mamoeiro crescidas em solos com micorrizas, com biochar e com testemunha, foram observados que as mudas de controle apresentaram clorose (ficaram amareladas) em relação aos demais tratamentos e também menor desenvolvimento. Foi observada uma menor quantidade de folhas na testemunha. O tratamento com a micorriza mais o biochar (C/M-B) apresentou uma maior quantidade de folhas, como mostrado na figuras 30(a) e 31. O número de folhas na planta inoculada com micorriza aumenta porque, além de melhorar o estado nutricional das mudas, os FMAs aceleram seu crescimento e promovem um maior vigor na fase de sua formação (BOLLETTA et al., 2002). Também favorece a adaptação das plantas a diferentes ecossistemas, aumentando a tolerância a fatores bióticos e abióticos estressantes (SILVEIRA et al., 2002).



**Figura 30** - Fotografias das mudas de mamão com 15<sup>o</sup> dias cultivadas: a) mamoeiro plantado em solo tratado com micorriza e biochar (C/M-B); b) mamoeiro plantado em solo tratado com adição de micorriza (CM);c) mamoeiro plantado em solo sem tratamento (S/M); d) mamoeiro plantado em solo tratado com biochar (S/M-B).

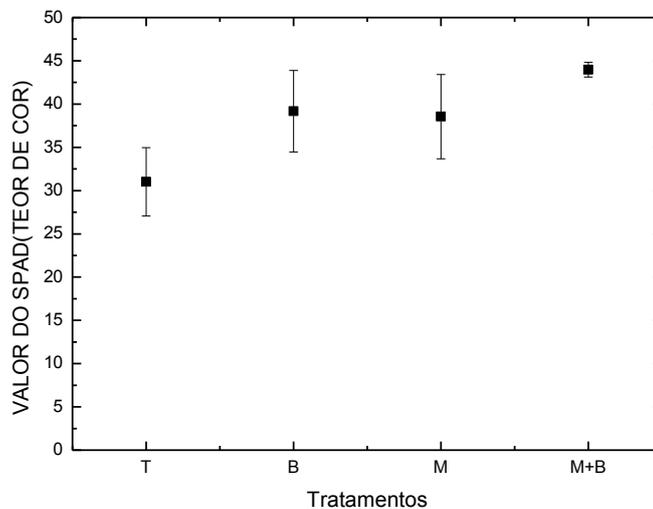


**Figura 31-** Quantidades das folhas em plantas de mamoeiros aos 120 dias de cultivo em solos com: testemunha (T), B (Biochar), M+B (Micorriza e Biochar) e M (Micorriza).

Observa-se que as plantas das figuras 30(a) e 30(b) apresentaram uma cor verde (clorofila) mais intensas, ou seja, sinaliza uma planta com melhor qualidade nutricional aos tratamentos com micorrizas e micorrizas+biochar. A falta de clorofila implica na ausência da cor verde. Logo, uma planta amarelada, apresentada na

figura 30(c), indica uma planta com baixa eficiência metabólica, que é observada na testemunha e que foi cultivada sem a micorriza e sem o biochar.

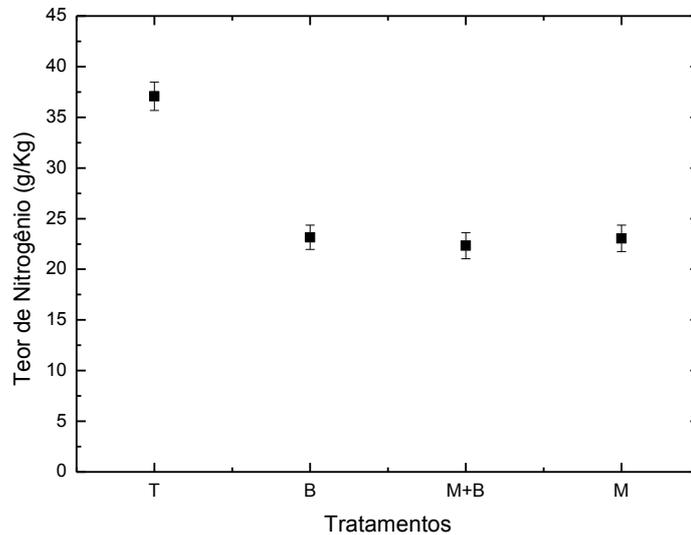
Uma forma de quantificação dos pigmentos fotossintéticos (clorofila e carotenóides) pode ser realizada por meio do determinador portátil de Clorofila SPAD-502 (TORRES-NETTO et al, 2002). Na análise da intensidade de cor verde, medida pelo SPAD (figura 32), a segunda folhada mamoeiro aos 120 dias de cultivos, contando a partir do ápice, percebeu-se uma maior intensidade nas plantas do tratamento com micorriza+biochar, seguido do tratamento com aplicação somente de biochar e, após, somente de micorriza. As plantas do tratamento controle apresentaram uma menor intensidade de cor verde, confirmando o que é visualizado na figura 30(c), ou seja, as plantas encontram-se visivelmente mais amareladas.



**Figura 32** - Média do valor do SPAD (intensidade de cor verde) com os tratamentos T (testemunha), B (Biochar), MB (Micorriza e Biochar), M (Micorriza).

Em relação à análise foliar, que é uma das técnicas utilizadas para a avaliação do estado nutricional das plantas, e sua interpretação possibilita verificar a ocorrência de deficiências, toxidez ou desequilíbrio de nutrientes, foi observado um menor teor foliar (figura 33) nos tratamentos com micorriza+biochar; biochar e micorriza, e maior teor no tratamento controle. Entretanto, no conteúdo foi observado menor valor no controle e maior no tratamento M, MB e B. Segundo Silva et al. (2001), o nitrogênio é considerado um dos nutrientes com maiores incrementos na produtividade do mamoeiro. Cruz et al. (2004) relatam que o mamoeiro sob

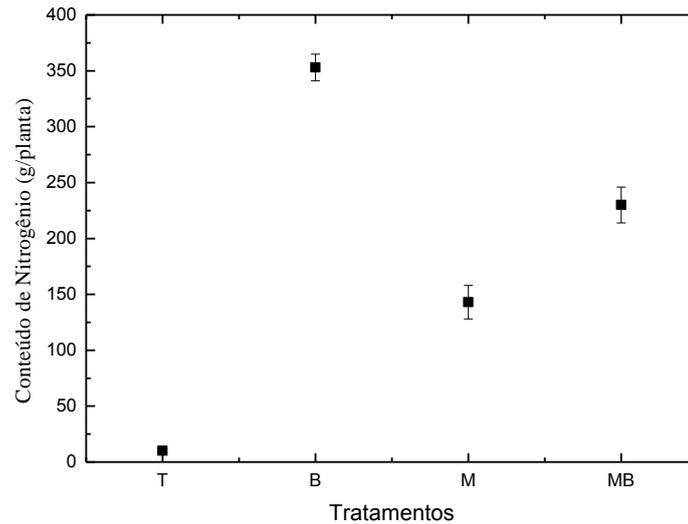
deficiência de nitrogênio pode acarretar a redução no crescimento e alteração na massa seca. Para a variedade Golden, todos com os parâmetros de crescimento das plântulas do mamoeiro podem ser prejudicados pela deficiência de nitrogênio, sendo a área foliar o componente mais afetado (CRUZ ET AL., 2007).



**Figura 33** - Teor de nitrogênio em folhas de mamoeiro aos 120 dias de cultivo em solo com os seguintes tratamentos: controle (T), Biochar (B), Micorriza e Bichar (MB) e Micorriza (M).

O teor é alto na testemunha porque a planta cresceu pouco, ocorreu um efeito de aumento da concentração, enquanto que nos outros tratamentos, o teor de nitrogênio fica mais diluído na biomassa produzida.

O conteúdo de nutrientes, analisado na figura 34, retrata a quantidade do elemento que foi acumulado na planta. No presente experimento o FMA aumentou a aquisição do Nitrogênio, no entanto o FMA+Biochar aumentou aquisição de Nitrogênio e em torno de 2164 % em relação à testemunha e só aplicação do biochar apresenta uma porcentagem de 3374 % também em relação a testemunha. O maior acréscimo no conteúdo de Nitrogênio no tratamento ocorreu, provavelmente porque somente a planta utilizou o nitrogênio e já no tratamento com FMA e FMA+Biochar, as micorrizas utilizaram o nitrogênio conteúdo com a planta.



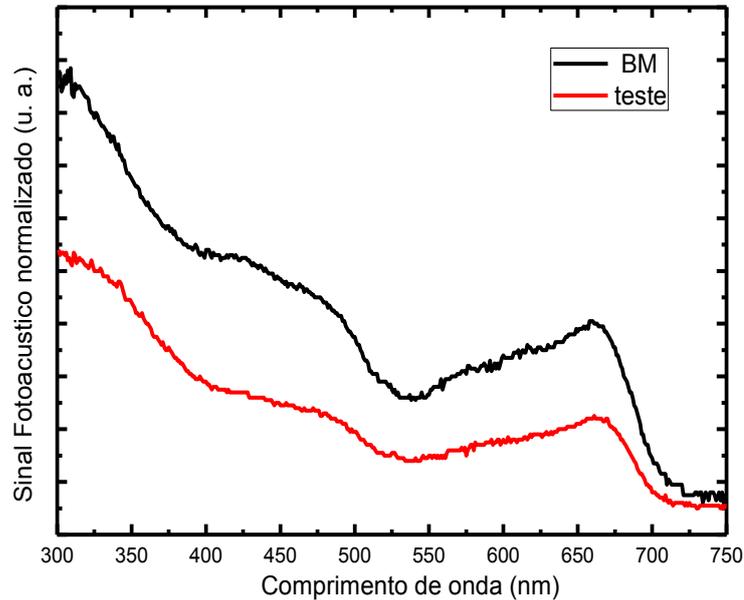
**Figura 34-** Conteúdo de nitrogênio em folhas de mamoeiro aos 120 dias de cultivo em solo com os seguintes tratamentos: controle (T), Biochar (B), Micorriza e Bichar (MB) e Micorriza (M).

As relações simbióticas mutualísticas das micorrizas com as raízes das plantas são associações que propiciam a absorção de nutrientes (SILVEIRA, 1992). No entanto, os microrganismos também requerem os nutrientes para seu metabolismo. O baixo conteúdo do nitrogênio na testemunha provavelmente acorrentou a clorose visível nas folhas que foram também identificados pelo menor valor na intensidade de cor verde avaliada pelo SPAD (figura 32). Torres-Netto et al., (2002) correlacionaram a leitura do SPAD ao teor de clorofila e também os teores de Nitrogênio.

#### 4.2.2 - Análise Fotoacústica em Folhas de Mamão em Função de Diferentes Manejos

A espectroscopia fotoacústica de absorção na faixa dominante do comprimento de onda no visível possibilita uma determinação mais rápida dos picos das clorofilas em relação aos métodos tradicionais. Foram obtidos os espectros das folhas de mamoeiros cultivados em solo com aplicação de biochar e micorrizas. Foram selecionadas como exemplo de espectros de absorção da fotossíntese as

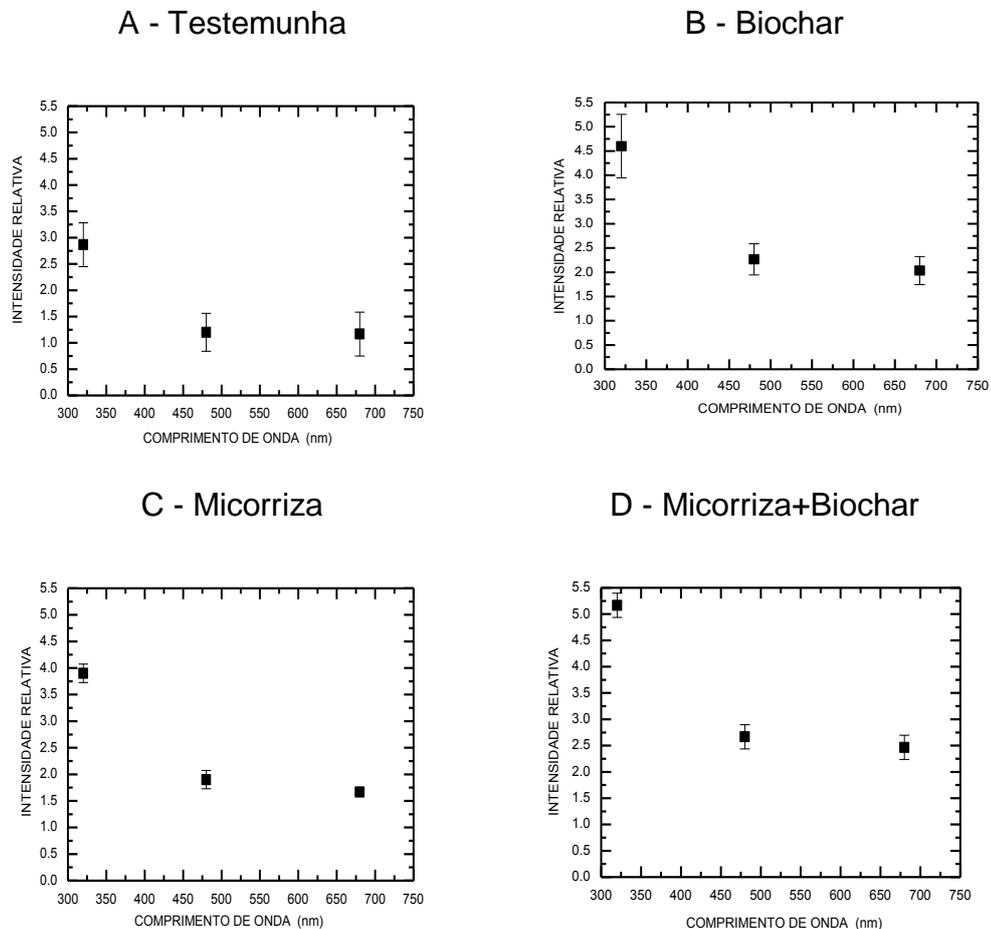
folhas de plantas cultivadas em solo testemunha e em solos com a presença de biochar+micorriza tendo em vista as diferenças visíveis no crescimento e aspectos nutricionais das mesmas, conforme mostra a figura 30. A figura 35 apresenta estes dois espectros.



**Figura 35** - Espectros de absorção para a luz visível de folhas de mamoeiro cultivado em solo que recebeu o seguinte tratamento: (BM) com micorriza e com biocharvã (BM); (Teste) sem micorriza e sem biocharvã. Picos de absorção da cutícula em ~320nm, da clorofila B em ~ 480nm e da clorofila A em ~680nm.

Os picos de absorção concordam com os comprimentos de onda típicos da espectroscopia de absorção no visível de folhas, isto é, por volta de 320, 480 e 680nm que representam respectivamente a cutícula, a cera que protege a folha contra agentes externos, o pico mais dominante da clorofila B e o pico mais dominante da clorofila A (BLANKENSHIP et al., 2014). Nota-se uma maior absorção por parte da cutícula e das clorofilas A e B no espectro em folhas de plantas cultivadas com B+M, apresentando um reforço na cutícula das folhas bem como no aumento da atividade de fotossíntese, através do aumento nos picos da cutícula e das clorofilas A e B.

Para uma melhor visualização dos dados, os gráficos foram reduzidos às médias das repetições e em seguida foram coletadas apenas as intensidades relativas dos picos de absorção, em função dos comprimentos de onda relacionados às clorofilas (A e B) e cutícula. Por fim, as medidas de todas as folhas foram reunidas na figura 36.



**Figura 36** - Amplitude Relativa para a para absorção na luz visível de folhas de mamoeiro cultivado em solos com os seguintes tratamentos: A) sem micorriza e sem biochar; B) sem micorriza e com biochar; C) com micorriza e sem biochar; D) com micorriza e com biochar;.Picos de absorção da cutícula em ~320nm, da clorofila B em ~480nm e da clorofila A em ~680nm, analisados pela técnica fotoacústica.

É possível notar, pela análise da figura 36 (D), que a folha do mamoeiro submetido ao tratamento Micorriza+Biocha mostrou uma melhor eficiência na fotossíntese e no fortalecimento da cutícula em relação ao solo testemunha, sendo isso observado também no valor do SPAD (figura 32) que mede a intensidade de cor verde. Justifica-se este maior rendimento devido à presença da micorriza junto com

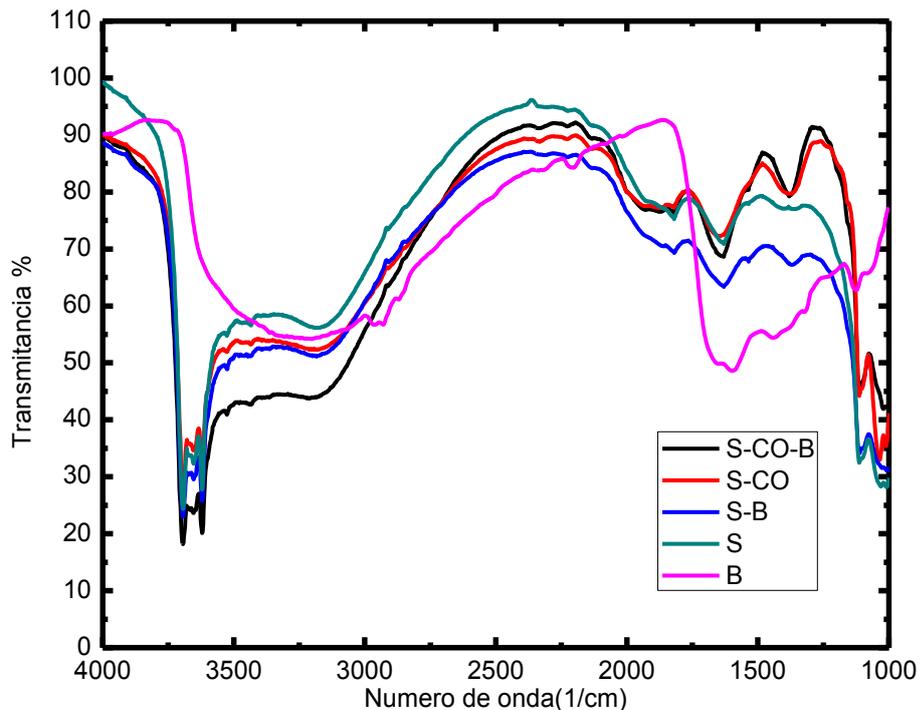
o biochar. A associação micorrízica está diretamente envolvida na nutrição mineral das plantas, favorecendo seu crescimento e desenvolvimento do vegetal. Esse benefício ocorre porque os fungos colonizam o sistema radicular dos vegetais e expandem suas hifas no solo, absorvendo água e nutrientes pelas raízes micorrizas. Além disso, a planta, ao produzir fotossintato (parte final da fotossíntese) no processo de fotossíntese, transfere esses compostos para a micorriza. Isso é um estímulo para a planta aumentar ainda mais a taxa fotossintética (CARDOSO e ANDREOTE, 2016). Observa-se que o tratamento com Biochar (figura 36B) apresentou um pico nas clorofilas A e B um pouco maior que o da folha do solo com tratamento Micorriza (figura 36C). Possivelmente, justifica-se que o biochar fornece nutrientes acumulados em seus poros e que são absorvidos diretamente pelas raízes da planta (PIETIKÄINEN et al., 2000; STEINER et al., 2004), mantendo a planta mais nutrida e com alta atividade fotossintética. Por outro lado, os menores valores nos picos na cutícula, clorofila A e B foi a do tratamento do mamoeiro controle, provavelmente, isso aconteceu devido às limitações nutricionais que afetaram a fotossíntese.

#### 4.3 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO COM AS SEGUINTE TÉCNICAS: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO, RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

##### 4.3.1- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

De modo geral, as amostras apresentaram comportamento semelhante dentro desta região do espectro eletromagnético, apresentando os seguintes tratamentos no solo com número de onda até aproximadamente  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de absorção de IV em solo são mostrados na Figura 37.

Verifica-se que todos os espectros incluem três grupos de bandas localizados nas regiões de  $3400\text{ -}3750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ -}1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ -}1100\text{ cm}^{-1}$ , resultados similares segundo Oliveira (2002). Estes resultados coincidiram nos tratamentos S-CO-B, S-CO, S-B e S, exceto o espectro do biochar.



**Figura 37** - Espectros de absorvância de amostras com diferentes Tratamentos: (S-CO-B) solo com composto orgânico e biochar; (S-CO) solo com composto orgânico; (S-B) solo com biochar; (S) solo puro; (B) biochar.

Na região de  $3750$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , há a presença de hidroxilas bem como óxido de silício, com características de estiramento e deformações destas ligações, ou seja, caracterizada pela presença de impurezas minerais (BERTONCINI, 2002). Em  $1000$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , denotam-se a presença de polissacarídeos e ácidos húmicos, elementos característicos do solo argiloso. A análise química dos ácidos húmicos avalia a qualidade da matéria orgânica do solo, por se tratar da fração principal das substâncias húmicas (LABRADOR, 1996; CANELLAS et al., 2000). Na região entre  $1350$ - $1450$ , há a presença de fenóis. Outro aspecto a se destacar é a presença da intensa banda de absorção em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  característico do grupo  $\text{OH}^-$ , indicando a presença de água estrutural na composição das amostras, sendo que no tratamento com biochar não apresenta, como se é esperado.

Agora, a região que houve uma grande coincidência em todos os tratamentos foi a banda entre  $1630$  a  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Esta região apresenta estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de grupo amina que é constituída de compostos orgânicos (presença de átomos de carbono) e derivados da amônia ( $\text{NH}_3$ ). São de caráter básico, não encontrados na

natureza e, portanto, são sintetizados em laboratório pelo processo de desidratação de sais de amônio ( $\text{NH}_4$ ), hidratação de nitrilas ( $-\text{CN}$ ) ou nas reações de cloretos de ácidos. Apresentou também nesta banda a quinona que é um grupo de substâncias orgânicas coloridas e semivoláteis sempre presentes na Natureza bem como derivados de compostos aromáticos como benzeno, naftaleno e antraceno. As quinonas são emitidas diretamente a partir da combustão incompleta de matéria orgânica. Na região de  $1600\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ , aparece a vibração do estiramento  $\text{C}=\text{C}$  de alcenos conjugados,  $\text{COO}^-$  e  $\text{C}=\text{O}$  de quinonas (CANELLAS e RUMJANEK, 2005).

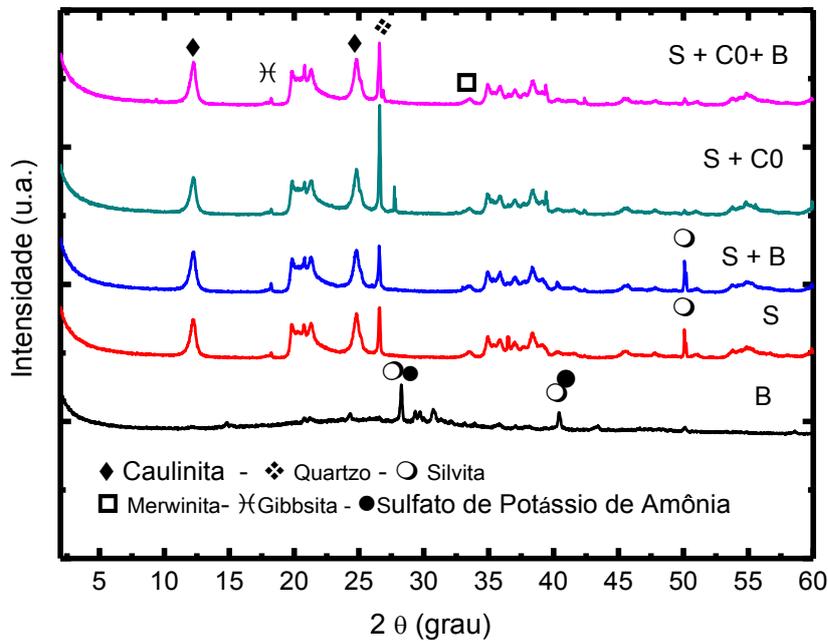
#### 4.3.2- Difração de Raios X

Estudos de difração de raios X foram efetuados para confirmar a natureza das microestruturas das amostras preparadas com o solo e os tratamentos, como mostrado na figura 38, que se refere aos tratamentos: solo com biochar; solo com composto orgânico; solo com biochar e composto orgânico; solo puro e biochar puro. A difração de raios x nos solos argilosos mostra a caracterização típica da argila da região norte do estado do Rio de Janeiro. A argila é caulinítica, comprovada no difratograma pela presença da caulinita [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. Também é comum a presença da gibsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], goethita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], anatásio [ $\text{TiO}_2$ ] formado pela alteração de outros minerais titaníferos encontrados em granitos e carbonatitos, e muito quartzo que apresenta na sua estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ ), onde cada oxigênio fica dividido entre dois tetraedros (NEVES, 2007).

Outra característica importante é a presença de poucos picos cristalinos nestes solos analisados, demonstrando ter muitos elementos que se apresentam de uma forma amorfa, como minerais que contenham ferro, por exemplo.

Por outro lado, a amostra do biochar, que é produzida através da pirólise da cama aviária (produto da mistura de excrementos de aves, penas, fragmentos de material sólido e orgânico utilizados sobre os pisos dos aviários, acrescidos da ração desperdiçada dos comedouros) (ALVES, 1991), apresentou no difratograma uma presença da Silvita e o Sulfato de Potássio de Amônio. Estes compostos presentes no biochar são plenamente justificados, pois a cama de frango apresenta grande índice de fonte de nutrientes, além de nitrogênio (2,6-3,0 % de N), possui fósforo

(3,9-4,5% de P) e potássio (1,0-3,0% de K) em níveis elevados (ERNANI, 1984; GIANELLO & ERNANI, 1983; MIELE & MILAN, 1983).



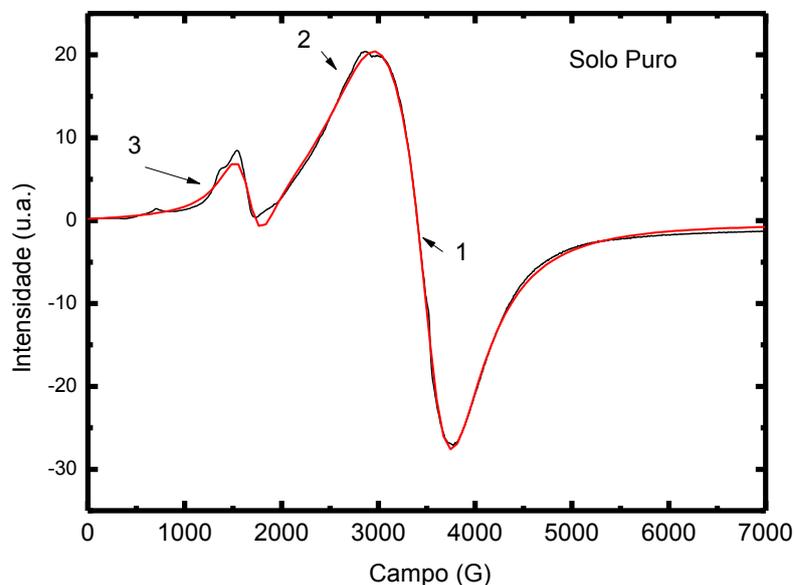
**Figura 38** - Difratograma do biochar [B] e dos solos tratados: solo puro [S], solo + biochar [S+B], solo + composto orgânico [S+CO] e solo + composto orgânico + biochar [S+CO+B]

A silvita (KCl) é encontrada em áreas salinas muito secas e seu uso principal é como um fertilizante de potássio em solo, que aumenta os seguintes teores de N, P, K na matéria orgânica (DUARTE, 2012). Em aviários é comum o uso de cloro de amônia, como inibidores de doenças em frangos, bem como o uso de dióxido de cloro como desinfetante. Pode-se desta forma entre outras possíveis identificar a presença da silvita na biomassa de cama aviária pirolisada (DAI PRA, 2009 e DA SILVA, 2009).

Vários fatores indicam o surgimento da produção do sulfato de potássio de amônia ( $[(NH_4)(K_2)(SO_4)]$ ) mostrada na Figura 38, através de quantidade de amônia produzida pelos microrganismos presentes na cama aviária, que favorece o aumento do crescimento de microrganismos e, conseqüentemente, aumentando o teor de amônia (WEAVER et al., 1991), podendo até causar intoxicações (AVILLA et al., 1992).

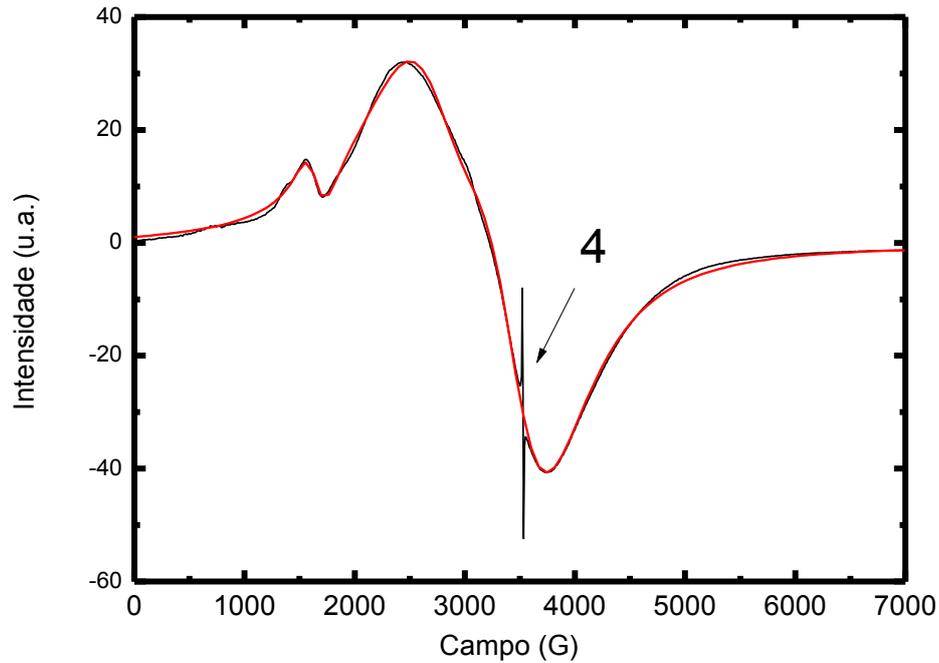
#### 4.3.3- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Por RPE foram analisadas as amostras de biochar, solo puro e de solo contendo composto orgânico e biochar. A Figura 39 indica o espectro do solo argiloso puro, onde se notam três valores para o fator giromagnético  $g$ , ou seja,  $g_1=2$ ,  $g_2= 2,18$  e  $g_3= 4,23$ , provando a presença do  $Fe^{3+}$ , característicos das argilas da região (CALDAS, 2011 e MOTA et al., 2009b). Em  $g = 2$ , o  $Fe^{3+}$  está em estrutura simétrica, ou muito provavelmente em posições catiônicas, tendendo a se tornar radical livre. Sendo que  $g = 2,18$  localiza o íon de  $Fe^{3+}$  dentro de estruturas de óxidos ou hidróxidos. Finalmente, o  $Fe^{3+}$  em  $g = 4,23$  possivelmente é íon substitucional situado em folhas tetraédricas ou octaédricas distorcidas, estruturas típicas das argilas, onde há grande possibilidade de haver substituições catiônicas (CORDEIRO, 2013).



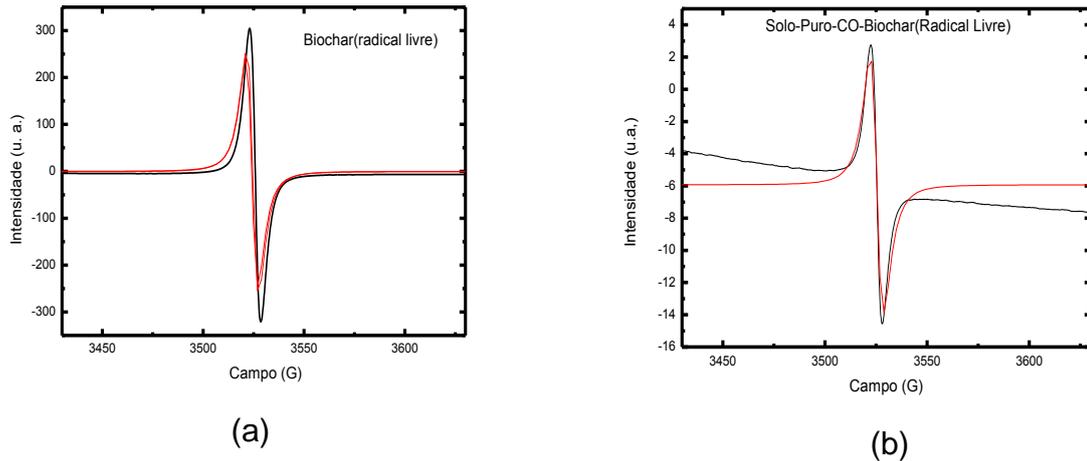
**Figura 39-** Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do solo (teste)

Já a figura 40 mostra o espectro do solo contendo o composto orgânico mais o biochar. A curva deste espectro apresenta praticamente o mesmo perfil da figura 39, exceto pela presença em  $g_4 \approx 2$ ,  $\vec{B} \approx 3500$  G, de uma reta vertical bem determinada. Esta região do espectro está destacada na figura 41(b), onde há a explicação para este acontecimento.



**Figura 40** - Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do solo (Biochar e Composto Orgânico)

Na Figura 41(a) obtém-se a caracterização do Biochar e 41(b) o solo com composto orgânico + Biochar, filtrados entre  $\vec{B} = 3400 - 3650 G$ , os espectros ajustados mostraram duas linhas simétricas de ressonância em uma região de campo magnético para  $g \approx 2$ , correspondendo à presença de radical livre, que possivelmente pode ser justificado como uma associação das reações de polimerização-despolimerização, pelo grau de aromaticidade e humificação da matéria orgânica e podem ainda reagir com pesticidas e poluentes orgânicos tóxicos (MARTIN-NETO ET AL., 1994).



**Figura 41** - Espectros de EPR em banda X (frequência da medida em torno de 9,5 GHz) de amostra do biochar (a) e amostra de solo como composto orgânico e biochar (b)

Sabe-se que durante o processo de pirólise em baixas temperaturas há geração de radicais livres. Como possível justificativa para o aparecimento do radical livre no biochar, indicado na espectroscopia do RPE, pode-se relacionar as estruturas aromáticas condensadas encontradas na espectroscopia na faixa do infravermelho. Estas estruturas dissipam melhor o calor produzido pela relaxação dos spins, suportando maior potência, sugerindo que o tempo de aquecimento durante a pirólise, foi o fator mais importante para a formação da estrutura interna da amostra semelhante ao grafite, análoga às Terras Pretas de Índio.

Estudos apontam que a pirólise da biomassa produz reações por radicais livres, sendo estas reações provavelmente responsáveis pela quebra da celulose, hemicelulose e lignina durante a pirólise (MAIA, 2010). Sendo o resultado provocado pela temperatura da carbonização. A estrutura do carvão vai se aproximando àquela do grafite, cadeia carbônica aromática pouco funcionalizada, isso observado no espectro de absorção de IV.

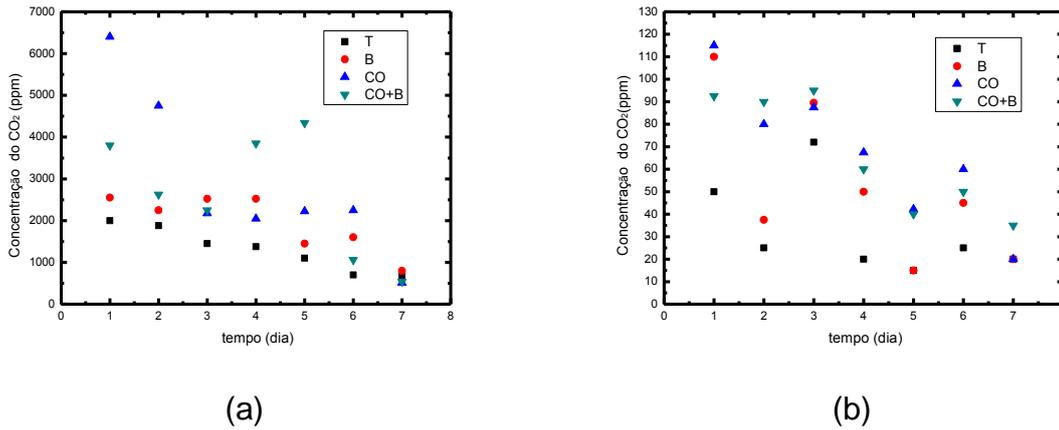
Com as análises de FTIR, verificou-se que todas as amostras após a pirólise apresentaram função carboxílica e carboxilato, o que contribui para a complexação de íons nutrientes e adsorção de água por ligações de hidrogênio quando adicionadas ao solo. Outra possível justificativa do radical livre do biochar é a semi-

quinona, pois a quinona ( $C_6H_4O_2$ ) faz parte da composição do milho que é a dieta principal dos frangos. (DA SILVA et al., 2009 e DAÍ PRA et al., 2009)

#### 4.4 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE SOLOS NO ANALISADOR DE GASES NA (URAS -14)

Os microrganismos são responsáveis direta ou indiretamente por processos microbiológicos e bioquímicos diversos, os quais exercem grande influência direta na produtividade e sustentabilidade dos ecossistemas terrestres. Dessa maneira, o termo respiração do solo representa a perda de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CH_4$ , entre outros gases, do solo para atmosfera, através dos processos gasosos que envolvem bactérias, micróbios, raízes, etc. A aplicação de biochar como uma estratégia orientada para a gestão da biota do solo é um tema de crescente interesse. Esta linha de pesquisa é um passo importante, uma vez que a diversidade de populações microbianas do solo é fundamental para o ecossistema. Aqui, a respiração dos microrganismos que decompõem a matéria orgânica será investigada.

A respiração microbiana do solo é a absorção de  $O_2$  (gás oxigênio) ou liberação de  $CO_2$  (gás dióxido de carbono) para a atmosfera, através das trocas gasosas produzidas pelo metabolismo dos organismos que vivem no solo (Pacheco, 1990). A liberação do gás carbônico está diretamente relacionada à decomposição da matéria orgânica e da mineralização do húmus. A velocidade de decomposição do material orgânico e a consequente liberação de  $CO_2$  são determinadas principalmente pelas características intrínsecas da própria matéria orgânica (MACHADO, 2012). Na Figura 42(a) é observado os valores da emissão de gases pelo o solo no tratamento com composto orgânico e composto orgânico+biochar. Nestes destaca-se uma alta concentração de  $CO_2$  em relação à testemunha. Este fato pode ter ocorrido pela intensa quantidade de matéria orgânica, que contém várias substâncias com longas cadeias de carbono e, também, o carboidrato simples (glicose), que é uma molécula pequena e com ligações simples, facilmente decomponível e que sofre rápida metabolização pela população microbiana do solo.



**Figura 42** - Emissão dos gases dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (a) e o monóxido de carbono CO (b), em solo submetido à aplicação de Biochar (B); composto orgânico (CO); composto orgânico + Biochar (CO+B) e testemunha (T)

O tratamento com composto orgânico apresentou uma grande concentração de CO<sub>2</sub> no primeiro e segundo dia, 6500 ppm e 4800 ppm, respectivamente. Entretanto do terceiro até o sexto dia apresentou uma depleção considerável, mantendo-se com concentração constante em torno de 2000 ppm, a partir deste período. A justificativa para tal fato está na provável diminuição da atividade microbiana pela diminuição de composto carbônico de fácil assimilação pelos microrganismos, fazendo com que houvesse uma diminuição na liberação do CO<sub>2</sub>.

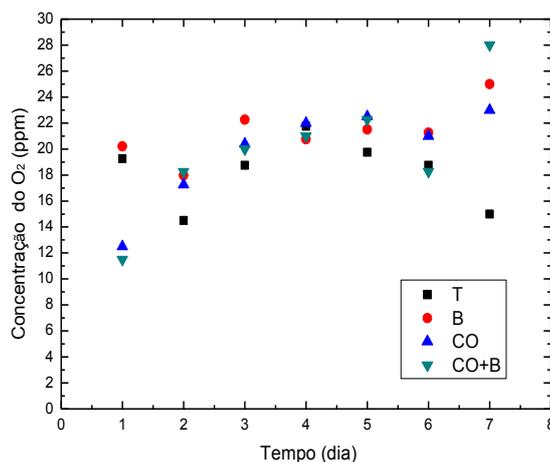
É interessante notar que no solo contendo CO + B, houve um aumento significativo da concentração de CO<sub>2</sub> no quarto e quinto dia. Provavelmente, o biochar reteve em seus poros moléculas de carbono, advindas, em sua grande maioria, do composto orgânico, ocasionando um suplemento deste elemento que com o passar dos dias foi oxidando mais lentamente. Comprovando assim, a eficiência do biochar em reter no solo por muito mais tempo o carbono.

Já o solo somente com biochar manteve constante a emissão de CO<sub>2</sub> no primeiro até ao quarto dia. Este perfil pode ser justificado pelo fato dos poros do biochar proporcionarem, possivelmente, um refúgio para os microrganismos, apresentando também em seus poros, uma pequena adição de fonte de molécula de carbono, fazendo com que eles eliminem menos CO<sub>2</sub> para atmosfera compatível ao tratamento com composto orgânico (COSTA et al., 2008).

Por sua vez, o solo teste não apresentou boas condições de vida para a atividade microbiana, tendo proporcionado, possivelmente, uma baixa atividade microbiana, acarretando uma queda acentuada na respiração com passar dos dias.

Comparando todos os tratamentos, nota-se uma queda bem acentuada na respiração no sétimo dia, principalmente os solos contendo composto orgânico. Pode-se associar a esta queda com a provável diminuição drástica da população destes microrganismos, diminuindo, assim, a liberação de CO<sub>2</sub>. No sétimo dia a depleção de moléculas carbônicas assimilada pelos microrganismos chega a um limite mínimo, devido à redução drástica da população microbiana, fazendo com que a aplicação do biochar e do composto orgânico apresentasse uma liberação de CO<sub>2</sub> igual ao solo sem tratamento.

A figura 42(b) mostra o perfil da emissão de CO, indicando que o ambiente dentro do erlenmeyer era oxidativo e compatível para a análise dos gases volatizados. Na emissão de CO também foi verificado menor emissão na testemunha ao longo dos períodos avaliados.



**Figura 43** - Emissão do gás oxigênio em solo submetido a aplicação de Biochar (B) composto orgânico (CO); composto orgânico + Biochar (CO+B) e testemunha (T)

Finalmente, a figura 43 mostra o perfil da concentração de O<sub>2</sub> emitida pelos solos. Percebe-se que esta concentração, de uma forma geral, aumenta com o passar dos dias, autenticando a mitigação de CO e CO<sub>2</sub> em função dos dias, pois à proporção que era liberado menos carbono, aumentava a concentração de O<sub>2</sub>, como esperado em um ambiente oxidativo. Avaliando a emissão de CO e O<sub>2</sub> em conjunto,

observou-se que a aplicação do biochar no solo proporcionou estabilidade na emissão de  $\text{CO}_2$  até o quarto dia mantendo-se também alta a quantidade de  $\text{O}_2$ . Provavelmente, devido à grande porosidade do biochar que proporcionou uma melhor aeração do solo.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO**

O Biochar proporcionou respostas positivas no crescimento e na nutrição das plantas de mamão bem como nas mucunas. A aplicação em solos argilosos e arenosos do biochar com ou sem condicionadores proporcionou as melhores respostas em relação às amostras testemunhas.

Pela técnica espectroscópica de absorção na faixa do visível, foram obtidos espectros da fotossíntese, bem como da cutícula, de folhas plantadas nestes solos em estudo. O primeiro experimento avaliou o comportamento da fotossíntese do solo arenoso plantado com a mucuna e o segundo foi o solo argiloso plantado com mamoeiro. O objetivo principal desta etapa foi o mesmo para os dois experimentos: a análise da qualidade nutricional destes solos adicionados com biochar. Pode-se concluir que os dois experimentos obtiveram as mesmas respostas positivas em relação ao crescimento nutricional dos solos, através da análise das folhas.

O uso da técnica fototérmica para a caracterização da qualidade dos solos mostrou-se eficiente, com a grande vantagem de se obter respostas com maior rapidez que às técnicas convencionais sobre as mudanças físicas, químicas e biológicas dos solos em estudo, pois estas necessitam perceber visualmente às mudanças físicas para poder analisar as variações metabólicas de amostras.

Na segunda parte da pesquisa, foi caracterizada a estrutura do solo argiloso. A primeira técnica utilizada foi a da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Pode-se ali visualizar com detalhes as ligações químicas. O destaque no biochar foi pela presença de estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de grupo amida que é constituída de compostos orgânicos derivados da amônia ( $\text{NH}_3$ ). Em relação ao solo, foram identificadas hidroxilas e  $\text{SiO}_2$  com a presença de impurezas. O espectro também indicou a presença de polissacarídeos e ácidos húmicos, constituintes da matéria orgânica contida no solo argiloso, além de cadeias aromáticas, como os fenóis.

Na terceira parte foi investigada a respiração de um solo argiloso, proveniente do cultivo da cana-de-açúcar. Os gases liberados pelos solos foram detectados pelo analisador de gases Uras-14. O solo puro não apresentou boas condições de vida para atividade microbiana, tendo apresentado uma queda acentuada na taxa de reprodução dos microrganismos. A concentração de  $\text{CO}_2$  do solo com biochar manteve-se constante em função dos dias, justificando um possível refúgio dos microrganismos para os microporos do biochar. Já o solo com composto apresentou uma concentração alta no primeiro dia, havendo uma pequena queda no segundo dia. No terceiro até ao sexto dia manteve-se praticamente constante. Justifica-se uma provável diminuição das taxas de reprodução dos microrganismos, fazendo com que houvesse uma diminuição na respiração do  $\text{CO}_2$ . As amostras de solo com composto orgânico e com biochar apresentaram uma emissão de  $\text{CO}_2$  abaixo em relação ao solo do composto orgânico nos primeiros dias, devido à ação do biochar que reteve em seus microporos moléculas de carbono. Após este período, houve um aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , provavelmente, pela oxidação das moléculas de carbono retidas no microporos do biochar. Depois da drástica diminuição de carbono fora do biochar, os microrganismos começaram a consumir os carbonos armadilhados pelo biochar, proporcionando, também, condições favoráveis ao crescimento desta população microbiana e, conseqüente aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ .

## REFERÊNCIAS

**ABRITTA, T., CELLA, N., VARGAS, H.,** (1989). A photoacoustic study of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> doped with several percent of iron (III) , Chem.Phys.Lett.,161: 62.

**ADAMS, M. J., BEADLE, B. C., KING, A. A., KIRKBRIGHT, G. F.** (1976) Analytical acoustic spectroscopy. Part II. Ultraviolet and visible optoacoustic spectra of some inorganic, biochemical and phytochemical samples. Analyst, 101: 553–561.

**ALBRITTON, D., DERWENT, R., ISAKSEN, I., LAL, M. e WUEBBLES, D.** (1996).Radioactive forcing of climate change. In: HOUGHTON, J.T., DING, Y., GRIGGS, D.J., NOGUER, M., VAN DER LINDEN, P.J. & XIAOSU, D., eds. Climate change .The science of climate change. Cambridge University Press, New York, p. 118-131.

**ALMEIDA, T. F.; LEITE, F. G. H.; FARIA JR., R. T.; HOLANDA J. N. F.;** (2017), Journal of Thermal analysis and Calorimetry, 128, 1265-1272.

**ALMOND, D P, PATEL, P.M.** (1996). Photothermal Science and Techniques, Chapman and Hall, London.

**ALVES, A. A.** (1991). Fontes alternativas de cama de frangos para alimentação de ruminantes. 1991. Dissertação de Mestrado em Zootecnia, Universidade Federal do Ceará - UFC. Fortaleza.

**AVILLA, V.S.; MAZZUH, H.; FIGUEIREDO, E. P.** Cama de aviário: materiais, reutilização, uso como alimento e fertilizante. Circular Técnica n.16. Concórdia: EMBRAPA, 1992. 38p.

**BALL, B.C.; SCOTT, A.; PARKER, J.P.** (1999). Field N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes in relation to tillage, compaction and soil quality in Scotland. Soil & Tillage Research, 53, p. 29-39.

**BARDGETT, R. D., YEATES, G. W. & ANDERSON, J. M.** (2005).Patterns and determinants of soil biological diversity. Pp. 100–118 in Bardgett, R. D., Usher, M. B. & Hopkins, D. W. (eds.). Biological Diversity and Function in Soils. Cambridge University Press, Cambridge.

**BARJA PAULO.** (2000). Roxo Produção e difusão de oxigênio: processos biofísicos da fotossíntese investigados com a técnica fotoacústica. / Paulo Roxo Barja. - Campinas, SP: [s. n.].

- BECK, D.P.**,(1991). Suitability of charcoal-amended mineral soil as carrier for Rhizobium inoculants. *Soil Biology and Biochemistry* 23, 41-44.
- BENITES, V.M.; SÁ, E.; SCHAEFER, C.E.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.; KER, J.K.** (2005). Properties of black soil humic acids from high altitude rock complexes in Brazil. *Geoderma*.
- BERTOL, I. et al.** (2001).Propriedades físicas de um cambissolo húmico afetadas pelo tipo de manejo do solo. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 555-560,
- BEVERIDGE G S G AND SCHECHTER R S.** (1970).“Optimization Theory and Practice” McGraw – Hill, New York.
- BERTONCINI, E.I.** (2002). Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos: Extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 191p. (Tese de Doutorado)
- BLACKWELL, M.; VILGALYS, R.; JAMES, T.Y. & TAYLOR J.W.** (2009). Fungi.Eumycota. In: The Tree of Life Web Project (<http://tolweb.org/Fungi/2377/2009.04.10>).
- BLANKENSHIP, R.; (2014).**Molecular Mechanisms of Photosynthesis, 2nd Edition John Wiley & Sans, Inglaterra: LTD, v. 312.
- BOECKX, P.; VAN CLEEMPUT, O.; VILLARLVO, I.** (1997).Methane oxidation in soils with different textures aand land use.Nutrient Cycling in Agroecosystems, Heidelberg, v. 49, n.1-3, p.91-95.
- BOLLETTA, A.; RODRÍGUEZ, C.; KRÜGER, H.** (2002). Interacciones entre hongos micorrízicos e estrés hídrico: su efecto sobre el rendimiento de trigo. Buenos Aires: INTA - EEA Bordenave, p.1-7.
- BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., NONOURA, T., ANTAL, M.J.,** (2007). Do all carbonized charcoals have the same chemical structure 2.A model of the chemical structure of carbonized charcoal.Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 5954-5967.
- BULTS, G., HORWITZ, B. A., MALKIN, S. E CAHEN D.** (1982). Photoacoustic measurements of photosynthetic activities in whole leaves: photochemistry and gas exchange. *Biochimica et Biophysica Acta* 679, 452-46.
- BRAGA, A., Pereira, L.A.A., Saldiva P.H.N.**,(2006). Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana.

- BREWER, C.E., SCHMIDT-ROHR, K., SATORIO, J.A., BROWN, R.C.,** Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 28, 386-396, (2009).
- BRIDGWATER, A. V.**(2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Oxford, v. 38, p.68-94.
- BROWN, R.** (2009). Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds). *Biochar for environmental management: Science and Technology*. London: Earthscan, p. 127-148.
- BROWNSORT, P. A.** (2009). Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. *United Kingdom Biochar Research Centre*, v.1, p. 1-39.
- BRUSSAARD, L.,** (1997). Biodiversity and ecosystem functioning in soil. *AMBIO* 26, 563-570.
- BRUSSAARD, L., DE RUITER, P.C., BROWN, G.G.,**(1997). Soil biodiversity for agricultural sustainability. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 121, 233-244.2007. 570.
- CALDAS, VANESSA PEREIRA DE SOUZA.** (2011). Tese: Técnicas fototérmicas aplicadas à detecção de gases e caracterização térmico-estrutural de cerâmica vermelha com adição de rejeito de massa de louça sanitária.
- CANELLAS, L. P. & RUMJANEK, V. M. Espectroscopia na região do infravermelho.** In: **CANELLAS, L.P. & SANTOS, G. Humosfera:** (2005) Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense. p.143-159.
- CASSIDY, M.B., LEE, H., TREVORS, J.T.,** (1996). Environmental applications of immobilized microbial cells: a review. *Journal of Industrial Microbiology* 16, 79-101.
- CELLA, N.**(1987). “Contribuição por Espectroscopia Fotoacústica ao Estudo de propriedades Térmicas de Polímeros” Tese de Doutorado (Instituto de Física “Gleb Wataghin”). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), SP.
- CÉSAR C.L.; VARGAS, H.; MENDES FILHO, J.; MIRANDA, L.C.M.,** (1983).“ Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonance” *Appl. Phys. Lett.*, 48, 555.
- CERRI, C. C., CERRI, C. E. P.** (2007). Agricultura e Aquecimento Global. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 32 (1), p. 40-44.
- CIÊNCIA HOJE,** (2011). Vol. 47, 281.

- CHENG, C.-H.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M.H.** (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, v.37, p.1477-1488, 2006. DOI: 10.1016/j.orggeochem.
- COSER, T. R.; RAMOS, M. L. G., AMÁBILE, R. F. RIBEIRO JÚNIOR, W. Q.** (2007). Nitrogênio da biomassa microbiana em solo de cerrado, com aplicação de fertilizante nitrogenado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 42, p. 399-406.
- COSTA, F.S.; BAYER, C.; ZANATTA, J.A.; MIELNICZUK, J.** (2008). Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência Solo*, Viçosa, MG, v.32, n.1, p. 323-332.
- COSTA, W. D. & SANTOS, A. C.**(1994). A Possibilidade de Poluição das Águas Subterrâneas pelo Lixão da Muribeca. *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Recife – PE.
- CORBIN, J.D., AVIS, P.G., WILBUR, R.B.,**(2003). The role of phosphorus availability in the response of soil nitrogen cycling, understory vegetation and arbuscular mycorrhizal inoculum potential to elevated nitrogen inputs. *Water, Air, & Soil Pollution* 147, 141-161.
- CORDEIRO, THALLIS CUSTÓDIA.** (2013). Dissertação: Ressonância Magnética Eletrônica Aplicada no Estudo de Materiais de Interesse Tecnológico.
- CRAGG, R. G.; BARDGETT, R.** (2001). How changes in soil faunal diversity and composition within a trophic group influence decomposition processes. *Soil Biology and Biochemistry*, Oxford, v. 33, p. 2073-2081.
- CRUZ, J.L.; COELHO, E.F.C.; PELACANI, C.R.; FILHO, M.A.C.F.** Crescimento e partição de massa seca e de carbono no mamoeiro em resposta à nutrição nitrogenada, 2004.
- DA SILVA., RITA ALBERNAZ GONÇALVES, MAIER., JOÃO CARLOS, ANCIUTI., MARCOS ANTONIO, ET AL.** (2009). USO DE DIFERENTES FONTES DE SÓDIO NA DIETA DE FRANGOS DE CORTE DE 22 A 42 DIAS DE IDADE SOBRE O DESEMPENHO E UMIDADE DA CAMA. *Ciência Animal Brasileira*, v. 10, n. 4, p. 1029-1036.
- DAI PRA, MARCOS ANTONIO., CORRÊAI ,ÉRICO KUNDE., ROLL, VICTOR FERNANDO., ET AL.** Uso de cal virgem para o controle de *Salmonella* spp. E *Clostridium* spp. em camas de aviário. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.4, p.1189-1194, jul, 2009.

- DEAKER, R., ROUGHLEY, R.J., KENNEDY, I.R.,** (2004). Legume seed inoculation technology da review. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 1275-1288.
- DE LUCA, T.H., MACKENZIE, M.D., GUNDALE, M.J.,** (2009). Biochar effects on soil nutrient transformations. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, pp. 251-270.
- DE - POLLI, H. & GUERRA, J.G.M. C, N E P NA BIOMASSA MICROBIANA DO SOLO. IN: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., EDS.**(1999). Fundamentos da matéria orgânica do solo – Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, p. 389-411.
- DEENIK, J.L., MCCLELLAN, T., UEHARA, G., ANTAL, N.J., CAMPBELL, S.,** (2010). Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. *Soil Science Society of America Journal* 74, 1259-1270.
- DEMMIG-ADAMS, B.; ADAMS, W.W.**(1992). *Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 43: 599.
- DIAS, D. T.,** (2005). Caracterização Óptica e Térmica de Materiais Poliméricos via Métodos Fototérmicos. Tese de doutorado apresentado à Universidade Estadual de Maringá.
- DOWNIE, A., CROSKY, A., MUNROE, P., PHYSICAL PROPERTIES OF BIOCHAR. IN: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (EDS.).** (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, pp. 13-32.
- ECKMEIER, E., GERLACH, R., SKJEMSTAD, J.O., EHRMANN, O., SCHMIDT, M.W.I.** (2007). Minor changes in soil organic carbon and charcoal concentrations detected in a temperate deciduous forest a year after an experimental slash-and-burn. *Biogeosciences* 4, 377-383.
- ELSAS, J.D.VAN; TREVORS, J.T.; WELLINGTON, E.M.H.** Modern soil microbiology. Marcel Dekker, New York. 1997. 682p.
- EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS.** (1997). Manual de métodos de análise de solos. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, p. 212.
- EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.** (2005). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Solos, Brasília.

**ERNANI, P.R.** (1984). Necessidade da adição de nitrogênio para o milho em solo fertilizado com esterco de suínos, cama de aves e adubos minerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.8, n.3, p.313-317.

**EPRON, D.; BOSCH, A.; BONAL, D.; FREYCON, V.** (2006). Spatial variation of soil respiration across a topographic gradient in a tropical rain forest in French Guiana. *Journal of Tropical Ecology*, v.22, p.565-574.

**FUENTES, J.P.; BEZDICEK, D.F.; FLURY, M.; ALBRECHT, S.; SMITH, J.L.** (2006). Microbial activity affected by lime in a long-term no-till soil. *Soil Tillage & Research*, Amsterdam, v.88, n.1-2, p.123- 131.

**FRANK, H.A., CUA, A., CHYNWAT, V., YOUNG, A., GOSZTOLA, D. E WASIELEWSKI, M.R.** (1994). Photophysics of the carotenoids associated with the xanthophyll cycle in photosynthesis. *Photosynth.Res.* 41, p.389.

**FERNANDES, C.; CORÁ, J. E.** (2000). Caracterização físico-hídrica de substratos utilizados no cultivo de hortaliças. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 18, p. 471-473, Suplemento.

**FREITAS, J. C. C., EMMERICH, F. G., BONAGAMBA, T. J.,** (2000). High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials. *Chemistry of Materials* 12, 711-718.

**GAVANDE, S. A.** (1976). Física del suelos: principios y aplicaciones. México: Editorial Limusa. P. 351.

**GIANELLO, C.; ERNANI, P.R.** (1983). Rendimento de matéria seca de milho e alterações na composição química do solo pela incorporação de quantidades crescentes de cama de frangos, em casa de vegetação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, n.3, p.285-290.

**GOMEZ-EYLES, J.L., SIZMUR, T., COLLINS, C.D., HODSON, M.E.,** Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution* 159,616-622, 2011.

**GRABER, E.R., HAREL, Y.M., KOLTON, M., CYTRYN, E., SILBER, A., DAVID, D.R., TSECHANSKY, L., BORENSHTEIN, M., ELAD, Y.,** Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and Soil* 337, 481-496. 2010.

**GREGORICH, E.G.; CARTER, M.R.; ANGERS, D.A.; MONREAL, C.M.; ELLERT, B.H.** Towards a minimum data set to assess soil organic matter quality in agricultural soils. *Canadian Journal Soil Science.*, 74:367-385, 1994.

**GRYNDLER, M., LARSEN, J., HRSELOVA\_C, H., REZA\_CCOVA\_C, V., GRYNDLEROVA\_C, H., KUBA\_CT, J.,** (2006). Organic and mineral fertilization, respectively, increase and decrease the development of external mycelium of arbuscular mycorrhizal fungi in a long term field experiment. *Mycorrhiza* 16, 159-166.

**HALL, D. O. E RAO, K. K.** (1995). *Photosynthesis*, Cambridge University Press, 5<sup>a</sup> edição

**JANOS, D.P.** (1996). Mycorrhizas, succession and rehabilitation of deforested lands in the humid tropics. In: FRANKLAND, J.C. & GADD, G.M., ed. *Fungi and environmental change*. Cambridge, Univ. Press, p.1-18.(British Mycological Society Symposium, 20).

**JANSEN, H.H.** (2004). Carbon cycling in earth systems – a soil science perspective. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.104, n.3, p.399-417..

**JASPER, D.A.;** (1994).**ABBOT, L.K.; ROBSON, A.D.** Soil disturbance in native ecosystems – The decline and recovery of infectivity of VA mycorrhizal fungi. In: *Mycorrhizas in ecosystems*. (Read, D.J.; Lewis, D.H.; Fitter, A.H.; Alexander, I.J. eds.). CAB International, Cambridge, p. 151-155.

**JEFFERY, S., F.G.A. VERHEIJEN, M. VAN DER VELDE, A.C.** (2011). Bastos. “A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis.” *Agriculture, Ecosystems and Environment* 175-187.

**JIN, H.,** (2010). Characterization of microbial life colonizing biochar and biochar-amended soils. PhD Dissertation, Cornell University, Ithaca, NY.

**JOHNSTON, C. T.; AOCHI, Y. O.** (1996). Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Madison: Science Society of America, p. 269-321.

**KEILUWEIT, M., NICO, P.S., JOHNSON, M.G., KLEBER, M.,** (2010). Dynamic molecular structure of plant-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology* 44, 1247-1253.

**KILLHAM, K.,** (1985) .A physiological determination of the impact of environmental stress on the activity of microbial biomass. *Environmental Pollution, Series A* 38, 283-294.

- KITTEL, C.** (2005). "Introduction to Solid State Physics".8ª edição. Estados Unidos: Editora John Wiley & Sons.
- KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V.; DA SILVA, P. P. M.** (2014). Aspectos Fisiológicos e Ambientais da Fotossíntese, *Rev. Virtual Quim.*,2015, 7 (1), 56-73.
- KOCH, B., OSTERMANN, M., HÖKE, H., HEMPEL, D.C.,** (1991).Sand and activated carbon as biofilm carriers for microbial degradation of phenols and nitrogen-containing aromatic compounds. *Water Research* 25, 1 – 8.
- KOLB, S.E., FERMANICH, K.J., DORNBUSH, M.E.,** (2009).Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. *Soil Science Society of America Journal* 73, 1173-1181.
- KUMAR, S., JAIN,M.C., CHHONKAR, P.K.,** (1987). A note on the stimulation of biogas production from cattle dung by addition of charcoal. *Biological Wastes* 20, 1209-1215.
- KUZYAKOV, Y.; SUBBOTINA, I.; CHEN, H.Q.; BOGOMOLOVA, I.; XU, X.L.** (2009). Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by <sup>14</sup>C labeling. ***Soil Biology and Biochemistry***, v.41, p.210-219.
- KRAUSE, G.H. E WEISS, E.** (1991).Photoinhibition of photosynthesis.An evaluation of damaging and protective mechanisms. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 42, p.313.
- LABRADOR, J.** (1996). La materia orgánica en los agrosistemas. Madrid, Ministerio da Agricultura, Pesca y Alimentación.174p.
- LAVELLE, P.,** (1988). Earthworm activities and the soil system. *Biology and Fertility of Soils* 6, 237-259.
- LEHMANN, JOHANNES, AND STEPHEN JOSEPH.** (2011). Biochar effects on soil biota.A review. *Soil Biology & Biochemistry*.
- LEHMANN, JOHANNES, AND STEPHEN JOSEPH.** *Biochar for Environmental Management: Science and Technology.* London: Earthscan, 2009.
- LEHMANN, J.,** (2007).A handful of carbon.*Nature* 447, 143e 144.
- LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M.** (2006).Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A Review. *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 11: 395-419.
- LEINWEBER, P., KRUSE, J., WALLEY, F.L., GILLESPIE, A., ECKARDT, K.-U., BLYTH, R., REGIER, T.,** (2007). Nitrogen K-edge XANES e an overview of reference

compounds used to identify 'unknown' organic nitrogen in environmental samples. *Journal of Synchrotron Radiation*.

**LEITE, F. H. G.; ALMEIDA, T. F.; FARIA JR; HOLANDA, J, N. F;** (2017), *Ceramics International*, 43,4674-4679.

**LIANG, B., LEHMANN, J., SOHI, S.P., THIES, J.E., O'NEILL, B., TRUJILLO, L., GAUNT, J., SOLOMON, D., GROSSMAN, J., NEVES, E.G., LUIZÃO, F.J.,** (2010). Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry* 41, 206-213.

**LICHTENTHALER, H.K.** (1987). Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes, *Methods in enzymology*, 148: 350.

**LIMA, S. L.; MARIMON-JUNIOR, B. H.; PETTER, F. A.; TAMIOZZO, S.; BUCK, G. B.; MARIMON, B. S.** (2013). Biochar as substitute for organic matter in the composition of substrates for seedlings. *Acta Scientia*, v. 35.

**LIMA G A R, BAESSO M L, ARGUELLO Z, SILVA E C, VARGAS H E MIRANDA L C M.** (1987). "Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-Ion-Doped Glasses" *Phys. Rev. B* 36 9812.

**LIMA G A R, BAESSO M L, ARGUELLO Z, SILVA E C, VARGAS H E LOCHHEAD, A.G., THEXTON, R.H.,** (1947). Growth and survival of bacteria in peat. I. Powdered peat and related products. *Canadian Journal of Research* 25, 1-13.

**LOCHHEAD, A.G., CHASE, F.E.,** (1943). Qualitative studies of soil microorganisms: V. Nutritional requirements of the predominant bacterial flora. *Soil Science* 55, 185-196.

**LONG, S.P., HUMPHRIES, S. & FALKOWSKI, P.G.** (1994). Photoinhibition of photosynthesis in nature. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 45: 633-662

**MACHADO, MARTA ALBUQUERQUE.,** (2013). *Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo Produzido a partir da Pirólise do Bagaço de Cana-deAçúcar*. Marta Albuquerque Machado. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

**MACHADO, DIOGO MILHOMEM., SCHOSSLER, THIAGO RODRIGO., ZUFFO, ALAN MARIO, ET AL.** (2012). ATIVIDADES MICROBIANAS E AS TRANSFORMAÇÕES NO CICLO DOS ELEMENTOS NO SOLO. *ENCICLOPÉDIA BIOSFERA*, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15.

**MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A.** (1997). Metodologia para análise de elementos em material vegetal. In: MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA,

S.A., eds. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, p.231-308.

**MAJOR, J., LEHMANN, J., RONDON, M., GOODALE, C.,** (2010). Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16, 1366-1379.

**MAIA, CLAUDIA MARIA B F.** (2010). BIOCHAR: UMA NOVA FERRAMENTA NO MANEJO DE SOLOS, Anais do II Seminário de Atualização Florestal e XI Semana de Estudos Florestais, no Campus de Irati da UNICENTRO.

**MAJUMDAR, D.; MITRA, S.** (2004). Methane consumption from ambient atmosphere by a Typic Ustochrept soil as influenced by urea and two nitrification inhibitors, *Biology and Fertility of Soils*, Berlin, v.39, n.3, p.140-145.

MELO, L.C.A.; SILVA, C.A. & DIAS, B.O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 101-110, 2008.

**MATOS, E.;** (2013). Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil.

**MARHAN, S., SCHEU, S.,** (2005). Effects of sand and litter availability on organic matter decomposition in soil and in casts of *Lumbricusterrestris* L. *Geoderma* 128, 155-166.

**MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.E.; TRAGHETTA, D.G.** Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a mollisol. *Soil Science*, Baltimore, v.157, n.6, p.365-372, June 1994.

**MARTINS, FERNANDES;** (2011). Uma síntese sobre aspectos da fotossíntese *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, vol. 11, núm. 2, 2011, pp. 10-14 Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, Brasil.

**MARSCHNER, H.** (1994). Nutrient dynamics at the soil-root interface (Rhizosphere). In: READ, D. J.; LEWIS, D. H.; FITTER, A. H.; ALEXANDER, I. J. (Ed.). *Mycorrhizas in ecosystems*. Cambridge: CAB International, p. 3-12.

**MARQUEZINI, M. V.,** (1990). Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo *in vivo* da toxicidade metálica em plantas. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Campinas-SP.

**MIELE, A.; MILAN, P.A.** (1983). Composição mineral de cama de aviário de frangos de corte e sua utilização na adubação de vinhedos. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.18, n.7, p.729-733.

**MIRANDA L C M.** (1987). "Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-Ion-Doped Glasses" Phys. Rev. B 36 9812 published in the issue dated 15 December 1987.

**MOORE, D.M. AND REYNOLDS JR., D.C.** (1997). X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second edition. New York: Oxford University Press. 378 p.

**MOTA L.;** (2009). "Estudo e Caracterização de Propriedades Ópticas Térmicas, Magnéticas e Estruturais de Cerâmica Vermelha, através de Técnicas Fotoacústicas, de Raios-X e da Ressonância Paramagnética Eletrônica. Campos dos Goytacazes, Rj. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

**MOTA, L., TOLEDO, R., FARIA JR., R., ET AL.** Applied Clay Science v.43, p.243 – 247, 2009b.

**MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O.** (2002). Microbiologia e bioquímica do solo. Lavras, Universidade Federal de Lavras.

**MOSIER, A.; WASSMANN, R.; VERCHOT, L.; KING, J.; PALM, C.** (2004). Methane and nitrogen oxide fluxes in tropical agricultural soils: sources, sinks and mechanisms. Environment, Development and Sustainability, 6, p. 11–49.

**NARIMOTO, K. M.** (2006). Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Química Aplicada) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

**NEVES, C. M. N. das et al.** (2007). Atributos indicadores da qualidade do solo em sistema agrossilvopastoril no noroeste do estado de Minas Gerais. Scientia Forestalis, Piracicaba, n. 74, n. 2, p. 45-53.

**NGUYEN, B., LEHMANN, J., HOCKADAY, W.C., JOSEPH, S., MASIELLO, C.A.,** (2010). Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. Environmental Science and Technology 44, 3324-3331.

**NÓBREGA, I. P. C.** (2011). Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo. Instituto Superior de Agricultura. Dissertação de Mestrado: 35 p..

- NOGUERA, D., RONDON, M., LAOSSI, K.-R., HOYOS, V., LAVELLE, P., DE CARVALHO, M.H.C., BAROT, S.,** (2010). Contrasted effect of biochar and earthworms on rice growth and resource allocation in different soils. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 1017-1027.
- OGAWA, M., OKIMORI, Y.,** (2010). .Pioneering works in biochar research, Japan. *Australian Journal of Soil Research* 48, 489-500.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R. & ROSSETO, R.** (2002). Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: Carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:505-519.
- O'NEILL, B.,** (2007). Microbial communities in Amazonian Dark Earth soils analyzed by culture-based and molecular approaches. MS thesis, Cornell University, Ithaca NY.
- O'NEILL, B., GROSSMAN, J., TSAI, M.T., GOMES, J.E., LEHMANN, J., PETERSON, J., NEVES, E., THIES, J.E.,** (2009). Bacterial community composition in Brazilian Anthrosols and adjacent soils characterized using culturing and molecular identification. *Microbial Ecology* 58, 23-35.
- OWUSU-BENNOAH, E.; WILD, A.** (1979). Auto radiography of the depletion zone of phosphate around onion roots in presence of vesicular-arbuscularmycorrhiza. *New Phytologist*, Oxford, v. 82, n. 1, p. 133-140.
- PACHECO, MARIA RAQUEL PEREIRA DOS SANTOS; HELENE, MARIA ELISA MARCONDES.** (1990). Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO<sub>2</sub>. *Estud. av.* vol.4 no 9 São Paulo.
- PEREIRA A C, ZERBETTO M, SILVA G C, VARGAS H, DA SILVA W J, NETO G DE O, CELLA N E MIRANDA L C M.** (1992). OPC technique for in vivo studies in plantphoto synthesis research. *Meas. Sci. Technol.*, 3 pp. 931–934.
- PERONDI, L. F., MIRANDA, L. C. M.** (1987). Minimal-volume photoacoustic cell measurement of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics* 62, 2955-2959,
- PESSENDA LCR, RIBEIRO AS, GOUVEIA SEM, ARAVENA R, BOULET R, BENDASSOLI JA.**(2004). Vegetation dynamics during the Late Pleistocene in the Barreirinhas region, Maranhão state, northeastern Brazil, based on carbon isotopes in soil organic matter. *Quat. Res.* 62: 183-193.
- PETTER, F.A.** (2010). Biomassa carbonizada como condicionador de solo: aspectos agrônômicos e ambientais do seu uso em solos de Cerrado. 2010. 130f. Tese

(Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) – Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Campus Samambaia, Goiânia, Goiás.

**PIETIKÄINEN, J., KIIKKILÄ, O., FRITZE, H., (2000).** Charcoal as a habitat for microbes and its effects on the microbial community of the underlying humus. *Oikos* 89,231-242.

**TAYLOR, C.B., (1951).** The nutritional requirements of the predominant bacterial flora of soil. *Journal of Applied Microbiology* 14, 101-111.

**TISDALL, J. M.; OADES, J. M. (Jun. 1982).** .Organic Matter and Water-Stable Aggregates in Soils. *European Journal of Soil Science*, v. 33, n. 2, p.141-161.

**TOPOLIANTZ, S., PONGE, J.F., (2005).**Charcoal consumption and casting activity by *Pontoscolex corethrurus* (Glossoscolecidae) .*Applied Soil Ecology* 28, 217-224.

**TOPOLIANTZ, S., PONGE, J.F., (2003).** *Burrowing activity* of the geophagous earthworm *Pontoscolex corethrurus* (*Oligochaeta: Glossoscolecidae*) in the presence of charcoal. *Applied Soil Ecology* 23, 267-271.

**TORRES NETO, A. CAMPOSTRINI, E.; OLIVEIRA, JG; YAMANISHI, O.K. (2002).** Portable chlorophyll meter for the quantification of photosynthetic pigments, nitrogen and the possible use for assessment of the photochemical process in *Carica papaya* L. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Piracicaba, v. 14, n. 3, p. 203-210.

**TRESEDER, K.K., ALLEN, M.F., (2002).** Direct nitrogen and phosphorus limitation of arbuscularmycorrhizal fungi: a model and field test. *New Phytologist* 155, 507-515.

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

**REICHERT, J. M.; REINERT, D. J.; BRAIDA, J. A. (2003).** Qualidade dos solos e sustentabilidade de sistemas agrícolas. *Revista Ciência & Ambiente*, Santa Maria, n. 27, p. 29- 48.

**RILLIG, M.C., MUMMEY, D.L., (2006).** Mycorrhizas and soils tructure. *New Phytologist* 171, 41-53.

**RONDON, M., RAMIREZ, J.A., LEHMANN, J.,** Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils. In: *Proceedings of the Third USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration*. Soil Carbon Center, Kansas State University, United States Department of Agriculture, Baltimore, p. 208, 2005.

- ROSA, SUZANA FERREIRA DA**, (2010). Propriedades físicas e químicas de um solo arenoso sob o cultivo de *Eucalyptus* spp. / Suzana Ferreira da Rosa. - 2010. 92 f.; il. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal.
- ROSENCWAIG, A.:** (1980). "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", J.Wiley, New York.
- ROUSSET, G., LEPOUTRE, F., BERTRAND, L.** (1983). Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *J. Appl. Phys.*, 54: 2383.
- RUTTO, K.L., MIZUTANI, F.**, (2006). Effect of mycorrhizal inoculation and activated carbon on growth and nutrition in peach (*Prunus persica* Batsch) seedlings treated with peach root bark extracts. *Journal of the Japanese Society of Horticultural Sciences* 75, 463-468.
- SCHMIDT, M.W.I., NOACK, A.G.**, (2000). Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 777-793.
- SETTLE, F.**, (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. USA: Prentice Hall.
- SILVA-OLAYA, A.M.; CERRI, C.E.P.; LA SCALA JR., N.; DIAS, C.T.S.; CERRI, C.C.** (2007). Carbon dioxide emissions under different soil tillage systems in mechanically harvested sugarcane. *Environmental Research Letters, Bristol*, v.8, n.1, p.1-8.
- SILVA, J.G.F.da; FERREIRA, P.A.; COSTA, L.C.; MELENDES, R.R.V.; CECOM, P.R.** ,(2001). Efeitos de diferentes lâminas e freqüências de irrigação sobre a produtividade do mamoeiro (*Carica papaya* L.). *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal*, v.23, n.3, p.597-601.
- SILVEIRA, A. P. D.; FREITAS, S. S.** (2013). Microbiota do solo e qualidade ambiental. Campinas: Instituto Agrônômico,
- SILVEIRA, S.V.; SOUZA, P.V.D.; KOLLER, O. C.** (2002). Influência de fungos micorrízicos arbusculares sobre o desenvolvimento vegetativo de porta-enxertos de abacateiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.37, p.303-309,
- SILVEIRA, A. P. D. MICORRIZAS IN: CARDOSO, E. J. P. N.; NEVES. M. C. P.** (1992) (Ed). *Microbiologia de solo*. Campinas-SP; Sociedade Brasileira de ciência do solo, cap. 19. p. 257-282.

- SMITH, K. A; CONEN. F.** (2005). Impacts of land management and management on fluxes of trace greenhouse gases. *Soil Use and Management*. Oxford, v20, p.255-263.
- SOHI, S., KRULL, E., LOPEZ-CAPEL, E., BOL, R.,** (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy* 105, 47-82.
- STREIT, N.M. ET AL .**(2005). As clorofilas. *Ciência. Rural* , v.35, n.3, p.748-755.
- STEINER, C.; GLASER, B.; GERALDES T. W.; LEHMANN, J.; BLUM, W.E. & ZECH, W.** (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferrasol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171: 893-899.
- SOHI, S., KRULL, E., LOPEZ-CAPEL, E., BOL, R.,** (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy* 105, 47-82.
- SOLAIMAN, Z.M., BLACKWELL, P., ABBOTT, L.K., STORER, P.,** (2010). Direct and residual effect of biochar application on mycorrhizal colonization, growth and nutrition of wheat. *Australian Journal of Soil Research* 48, 546-554.
- SOUZA, F.A. DE; SILVA, E.M.R.** (1996). Micorrizas arbusculares na revegetação de áreas degradadas In: SIQUEIRA, J.O. (Ed.). *Avanços em fundamentos e aplicação de micorrizas*. Lavras: UFLA-DCS/DCF, p. 255-290.
- SPOKAS, K.A., REICOSKY, D.C.,** Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science* 3, 179-193.2009.
- STEINER, C., DAS, K.C., GARCIA, M., FÖRSTER, B., ZECH, W.,** (2008). Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic ferrasol. *Pedobiologia-International Journal of Soil Biology* 51, 359-366.
- STEINER, C., GARCIA, M., ZECH, W.,** (2009). Effects of charcoal as slow release nutrient carrier on NePeK dynamics and soil microbial population: pot experiments with ferrasol substrate. In: Woods, W.I., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Steiner, C., WinklerPrins, A.M.G.A., Rebellato, L. (Eds.), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. Springer, Berlin, pp. 325-338.
- STEPHENS, J.H.G., RASK, H.M.,** (2000). Inoculant production and formulation. *Field Crops Research* 65, 249-258.
- SUZUKI, ANA BEATRIZ PRENZIER.,** (2012). Geração de biogás utilizando cama de aviário. / Ana Beatriz Prenzier Suzuki— Cascavel, PR: UNIOESTE, 69 p.
- VAN ELSAS, J.D., HEIJNEN, C.E.,** (1991). Methods for the introduction of bacteria into soil: a review. *Biology and Fertility of Soils* 10, 127e 133.

- VAN ZWIETEN, L., KIMBER, S., MORRIS, S., CHAN, K.Y., DOWNIE, A., RUST, J., JOSEPH, S., COWIE, A.,** (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327, 235-246.
- VARGAS, H., MIRANDA, L.C.M.** (1988). Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports* 161, 43-101.
- WARNOCK, D.D., LEHMANN, J., KUYPER, T.W., RILLIG, M.C.,** (2007). Mycorrhizal responses to biochar in soil e concepts and mechanisms. *Plant and Soil* 300, 9-20.
- ZIMMERMAN, A.,** (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology* 44, 1295-1301.
- YANAI, Y., TOYOTA, K., OKAZAKI, M.,** (2007). Effects of charcoal addition on N<sub>2</sub>O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments, *Soil Science and Plant Nutrition* , Volume 53(2), p.181-188.