



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

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO NO SOLO DE UM
FERTILIZANTE A BASE DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO**

ORNELLE CHRISTIANE NGO NDOUNG

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

BRASÍLIA-DF

MARÇO/2023



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

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO NO SOLO DE UM
FERTILIZANTE A BASE DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO**

ORNELLE CHRISTIANE NGO NDOUNG

ORIENTADOR: CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

BRASÍLIA-DF

MARÇO/2023



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

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO NO SOLO DE UM
FERTILIZANTE A BASE DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO**

ORNELLE CHRISTIANE NGO NDOUNG

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

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Cícero Célio de Figueiredo (Orientador)

Universidade de Brasília – UnB

Dra. Armanda Moreira de Carvalho

Embrapa Cerrados

Dra. Thais Rodrigues Coser

Yara Fertilizantes

FICHA CATALOGRÁFICA

Ndoug, Ornelle Christiane Ngo

“DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO NO SOLO DE UM FERTILIZANTE A BASE DE BIOCHAR DE LODO DE ESGOTO”

Orientação: Cícero Célio de Figueiredo, Brasília, 2023. 70 p.: il.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Brasília, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2023.

1. biocarvão. 2. lodo de esgoto. 3. fertilizante enriquecido. 4. liberação de potássio.
I. Figueiredo, C.C. de. II. Drº

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NDOUNG, O.C.N. **Dinâmica de liberação de potássio no solo de um fertilizante a base de biochar de lodo de esgoto.** Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2023; 70 p. Dissertação de Mestrado em Agronomia.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do autor: ORNELLE CHRISTIANE NGO NDOUNG

Título da Dissertação de mestrado: Dinâmica de liberação de potássio no solo de um fertilizante a base de biochar de lodo de esgoto.

Grau: Mestrado. **Ano:** 2023.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar e vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização do autor.

Ornelle Christiane Ngo Ndoug

Email: ornellechristiane@gmail.com

RESUMO

A pirólise tem sido empregada para reduzir os contaminantes e viabilizar o uso do lodo de esgoto (LE) na agricultura. O produto sólido da pirólise do LE, chamado biochar de LE (BLE), é rico em carbono e em alguns nutrientes. Contudo, o BLE apresenta baixa concentração de potássio (K) uma vez que esse nutriente é perdido na etapa final do tratamento de esgoto, tornando-se necessário a complementação de K via fertilização mineral. O enriquecimento do BLE com fontes minerais de K pode solucionar o baixo fornecimento de K do BLE e dar origem a um fertilizante organomineral de liberação lenta de K. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a dinâmica de liberação de K de um fertilizante de biochar enriquecido com K (BLE-K) na forma de pellet e grânulo, em dois tipos de solos (argiloso e arenoso) e na sílica pura. Para isso, um experimento de incubação foi conduzido por 60 dias com delineamento inteiramente casualizado. Os seguintes tratamentos foram avaliados: 1) solo arenoso sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 2) BLE-K granulado em solo arenoso; 3) BLE-K peletizado em solo arenoso; 4) fertilizante mineral KCl em solo arenoso; 5) solo argiloso sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 6) BLE-K granulado em solo argiloso; 7) BLE-K peletizado em solo argiloso; 8) fertilizante mineral KCl em solo argiloso; 9) apenas sílica pura sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 10) BLE-K granulado em sílica; 11) BLE-K peletizado em sílica; 12) fertilizante mineral KCl em sílica pura. Após o período de incubação, os teores de K disponíveis foram determinados e a dinâmica de liberação de K foi avaliada após o ajuste dos dados utilizando 4 modelos de regressão não-linear. Os BLE-Ks promoveram uma liberação mais lenta do K em comparação ao KCl mineral. A dinâmica da liberação de K foi afetada pela forma física do BLE-K de maneira que o BLE-K na forma de pellet exibiu a liberação mais lenta de K. Ademais, a taxa de liberação foi mais rápida no solo argiloso, seguido pelo solo arenoso e, por fim, na sílica. Os BLEs enriquecidos reduziram a liberação de K durante todo o período do experimento, prolongando, portanto, a disponibilidade desse nutriente para absorção pelas plantas. Mais estudos precisam ser realizados para avaliar a lixiviação e retenção do K no perfil do solo quando da aplicação desses fertilizantes a base de biochar, e no campo com diferentes culturas.

Palavras-chave: biocarvão, lodo de esgoto, fertilizante enriquecido, liberação de potássio.

ABSTRACT

Pyrolysis has been employed to reduce contaminants and enable the use of sewage sludge (SS) in agriculture. The solid product of SS pyrolysis, known as sewage sludge biochar (SSB) is rich in carbon and nutrients. However, SSB has a low concentration of potassium (K) due to the fact that this nutrient is lost in the final stage of sewage treatment, making it necessary to supplement K through mineral fertilization or by applying very high doses of SSB. As such, the enrichment of SSB with mineral sources of K may solve the low supply of K by SSB as well as produce a slow-release K fertilizer. Therefore, the objective of this study was to evaluate the dynamics of K release of a potential organomineral fertilizer (SSB-K) in the form of pellets and granules in two types of soils (clayey and sandy soils). An incubation experiment was set up for 60 days in a completely randomized design. The following treatments were evaluated: 1) sandy soil with no fertilizer; 2) SSB-K granules in sandy soil; 3) SSB-K pellets in sandy soil; 4) KCl mineral fertilizer in sandy soil; 5) clayey soil with no fertilizer; 6) SSB-K granules in clayey soil; 7) BLE-K pellets in clayey soil; 8) KCl mineral fertilizer in clayey soil; 9) silica sand with no fertilizer; 10) BLE-K granules in silica sand; 11) BLE-K pellets in silica sand; 12) KCl mineral fertilizer in silica sand. After the incubation period, the available K concentrations were determined, and the release kinetic analysis was performed by data fitting using four non-linear regression models. Results showed that BLE-Ks had a slower release of K compared to mineral KCl. The dynamics of K release was affected by the physical form of the fertilizer and the enrichment technology such that BLE-K in pellet form exhibited the slowest K release. Moreover, the release rate was faster in clay soil, followed by sandy soil and finally silica. BLE-Ks reduced the release of K throughout the incubation period, thus prolonging the availability of this nutrient for plant uptake. Further studies are required to evaluate the leaching and retention of K of the SSB-K in the soil profile as well as evaluate its agronomic effectiveness in agricultural fields with different crops.

Keywords: biochar, sewage sludge, enriched fertilizer, potassium release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Métodos de produção de fertilizantes à base do biochar. Adaptado de Ndoung et al. (2021)	16
Figura 2: Liberação de K (mg kg^{-1}) dos BLE-K e KCl mineral ao longo do tempo (dias) no solo argiloso (A), arenoso (B) e na sílica (C).*** = $p < 0,001$	40
Figura 3: Esquema representativo das interações entre o biochar e o K que interferem na liberação de K nos BLE-Ks.....	42
Figura 4: Liberação de K (kg mg^{-1}) do BLE-K na forma de grânulo (A), pellet (B) e KCl mineral (C) ao longo do tempo (dias) nos solos/sílica.....	45

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura S1: Biochar de lodo de esgoto (BLE).....	66
Figura S2: BLE-K na forma de pellet (A), grânulo (B), e KCl mineral (C).....	66
Figura S3: Solo argiloso - Latossolo Vermelho (A), solo arenoso - Neossolo Regolítico (B) e areia de sílica (C).....	66
Figura S4: Sachês de poliéster selados com 5g de BLE-K na forma de pellet (A) e com 5g de BLE-K na forma de grânulo (B).....	67
Figura S5: Sequência mostrando a montagem das unidades de incubação.....	67
Figura S6: Incubação dos tratamentos.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas do Lodo de Esgoto (LE) e do biochar de Lodo de Esgoto (BLE).....	30
Tabela 2: Características físico-químicas do biochar de lodo de esgoto enriquecido com K (BLE-K).....	33
Tabela 3. Características químicas e físicas dos solos estudados (Fonte: Costa, 2017)	34
Tabela 4. Características físico-químicas da areia de sílica natural utilizada no experimento	35

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1: Coeficientes de correlação (R^2) e parâmetros dos modelos de cinética de liberação de K dos fertilizantes.....	68
Tabela S2: Custo de produção de uma tonelada de BLE-K.....	70

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	11
2 - REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 – Enriquecer para potencializar o uso agrícola do biochar	14
2.2 - Produção de biochar enriquecido com nutrientes	15
2.2.1 – Tratamento direto	16
2.2.2 – Método de pré-pirólise	17
2.2.3 - Método pós-pirólise	19
2.3 - Efeitos dos fertilizantes à base de biochar nas propriedades químicas do solo	20
2.3.1 - Efeito na disponibilidade de nutrientes	20
2.3.2 - Efeito no pH, CE e CTC	21
2.3.3 - Efeito na liberação de nutrientes	22
2.4 - Efeitos no crescimento e produtividade das culturas	23
2.5 - Biochar enriquecido e a liberação de K no solo	24
3 - OBJETIVO	27
4 - HIPÓTESES	27
5 - MATERIAL E MÉTODOS	28
5.1 - Produção do BLE	28
5.2- Caracterização físico-química do LE e do BLE	28
5.2.1- Análise imediata	28
5.2.2- Análise Elementar	29
5.2.3- Determinação do pH, teores de nutrientes e MPs	29
5.2.4 – Determinação do Carbono orgânico (CO) e substâncias húmicas (SH)	29
5.2.5 – Determinação da Área superficial específica e volume de poros	29
5.2.6 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM)	30
5.2.7. Difratomia de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (XRF/EDX)	30
5.3 - Enriquecimento do BLE com potássio oriundo de diferentes fontes	31
5.4 - Caracterização dos fertilizantes de biochar enriquecido com K	32
5.4.1- Densidade aparente (dA) e densidade de partículas (dP)	32
5.5 - Tratamentos e delineamento experimental	33
5.6 - Estudo de incubação	35
5.6.1 - Determinação dos teores de K do solo	36
5.6.2 - Cinética de liberação de K e análise estatística	36
5.6.3 – Avaliação do tipo de liberação e longevidade dos fertilizantes	37

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1 - Liberação de K dos BLE-K e do KCl	38
6.2 - Mecanismo de liberação lenta de K dos BLE-K	40
6.3 – Influência do tipo de solo na liberação lenta de K dos BLE-K	44
6.4 – Influência da tecnologia de granulação e peletização na liberação do K	47
7- CONCLUSÃO	49
8– REFERÊNCIAS	50

1 - INTRODUÇÃO

A população mundial deve aumentar em 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos, alcançando 9,7 bilhões de habitantes em 2050 (ONU, 2019). Além da exaustão e escassez de recursos naturais, o aumento da população mundial tem ocasionado vários problemas sanitários, com destaque para o grande volume de esgoto produzido (Kaza et al., 2018). O lodo de esgoto (LE) é um resíduo sólido gerado durante o tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Devido ao alto teor de nutrientes e material orgânico, o LE tem sido usado como condicionador de solos agrícolas, entre outros usos. Entretanto, a presença de patógenos, metais pesados e poluentes orgânicos no LE resulta em restrições para uso agrícola desse resíduo em vários países ao redor do mundo (Mateo-Sagasta et al., 2015; Lamastra et al., 2018). Há diversas alternativas tecnológicas para viabilizar o uso agrícola do LE. Entre elas, o tratamento térmico via pirólise tem sido sugerido para possibilitar um melhor aproveitamento do LE tanto do ponto de vista agrícola como ambiental uma vez que o produto sólido da pirólise além de melhorar as propriedades do solo e consequentemente o desempenho das culturas, serve como meio de reciclagem de resíduos (Agrafioti et al., 2013; Faria et al., 2018; Figueiredo et al., 2019; Shao et al., 2019).

O produto sólido da pirólise do LE é denominado biochar de lodo de esgoto (BLE) e é rico em carbono (C) e nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), cálcio (Ca) e zinco (Zn) (Paz-Ferreiro et al., 2018). O BLE é ainda isento de patógenos que o torna mais seguro para ser aplicado ao solo. Por isso, diversos trabalhos no Brasil (Sousa e Figueiredo, 2016; Gonzaga et al., 2017; Faria et al., 2018; Figueiredo et al., 2018; Figueiredo et al., 2019; Penido et al., 2019) e no mundo (Hossain et al., 2015; Gascó et al., 2016; Gwenzi et al., 2016; Gonzaga et al., 2017; Khanmohammadi et al., 2017; Yue et al., 2017; Velli et al., 2021) foram conduzidos para avaliar o efeito de BLE nas propriedades do solo e produtividade das culturas. De maneira geral, a aplicação de BLE no solo aumenta a disponibilidade e os teores de nutrientes (Méndez et al., 2015; Gondek et al., 2018; Tian et al., 2019), melhora a capacidade de troca catiônica (CTC), saturação de bases (SB), pH, carbono orgânico total, e com isso, os rendimentos das culturas (Sousa e Figueiredo, 2016; Sarfraz et al., 2017; Faria et al., 2018; Luo et al., 2018; Figueiredo et al., 2020, Elkhilifi et al., 2021). O BLE também pode melhorar os atributos físicos do solo como a aeração, capacidade de retenção de água e porosidade (Xie et al., 2021). Além disso, quando aplicado em baixas taxas, pode reduzir os teores de metais pesados no solo e consequentemente a absorção desses poluentes pelas plantas uma vez que esses metais pesados ficam fortemente retidos na superfície tornando-se indisponíveis. (Hossain et al., 2010; Khan

et al., 2013; Yue et al., 2017; Xie et al., 2021). As melhorias na qualidade do solo decorrentes da aplicação do BLE são consequência dos seus atributos como a alta capacidade de adsorção de nutrientes na sua superfície, que permite a liberação gradual de nutrientes, a alta porosidade, a superfície específica e sua natureza recalcitrante que o torna resistente a decomposição, e o alto teor de alguns nutrientes como o P, N.

Durante a etapa final do tratamento de esgoto, o P e N são precipitados como sais de alumínio ou/e ferro e permanecem na massa de LE que por sua vez serão conservados na massa final do BLE após a pirólise. Portanto, o BLE apresenta grande capacidade de fornecimento desses nutrientes ao solo (Jassal et al., 2015; Fristák et al., 2018). Fachini et al. (2021) observaram o aumento no P total no solo de até quatro vezes em dois anos de aplicação do BLE comparado ao acúmulo de P fornecido por um sistema plantio direto (SPD) conduzido no mesmo tipo de solo por 17 anos. Por outro lado, o potássio é eliminado na forma de sais solúveis junto com o efluente líquido e não é incorporado na parte sólida do LE (Kirchmann et al., 2016). Portanto, o teor de K no LE é muito baixo, variando de $0,8 \text{ g kg}^{-1}$ a $7,0 \text{ g kg}^{-1}$ com média de $2,0 \text{ g kg}^{-1}$ na matéria seca (Gwenzi et al., 2016; Tontti et al., 2016; Figueiredo et al., 2018). Consequentemente, mesmo após a pirólise, o BLE ainda apresenta baixa concentração de K, o que não é suficiente para o fornecimento adequado desse nutriente às diferentes culturas (Gwenzi et al., 2016; Sousa e Figueiredo, 2016; Faria et al., 2018; Fachini et al., 2021). Sendo assim, torna-se necessário a complementação de K via fertilização mineral ou pela aplicação de doses muito altas de BLE.

O enriquecimento do biochar com fontes de nutrientes tem sido uma alternativa para tornar o produto final mais completo do ponto de vista nutricional, e além disso, melhorar seus atributos físico-químicos a fim de aumentar a eficiência do uso de nutrientes. Há diversas tecnologias empregadas para o enriquecimento de biochars, dentre elas destaca-se a produção de fertilizantes organominerais de biochar também denominados Biochars Enriquecidos (Chia et al., 2014; Darby et al., 2016; Nguyen et al., 2017; Farrar et al., 2018; Gondek et al., 2018). Os fertilizantes de biochar enriquecidos geralmente apresentam maiores teores de nutrientes, maior capacidade de troca catiônica (CTC), maior número de grupos funcionais na sua superfície e uma liberação de nutrientes mais lenta no solo do que os biochars puros devido à interação entre o material enriquecido e o biochar (Gwenzi et al., 2018; Liu et al., 2019; Lustosa Filho et al., 2019; Khajavi-Shojaei et al., 2020; Puga et al., 2020; Zhang et al., 2021). Deste modo, o enriquecimento do BLE com K pode ser um caminho para tornar o BLE mais completo,

com potencial para fornecer K para as plantas de forma gradativa, e com maior eficiência (Fachini et al., 2021).

Os fertilizantes de liberação lenta são aqueles cujo fornecimento de nutrientes para plantas se dá de forma gradativa com perdas mínimas para o meio ambiente (Bley et al., 2017). A liberação normalmente é controlada por uma barreira física formada pelo material de revestimento que restringe a difusão de água e a dissolução do fertilizante. Esses fertilizantes podem estar na forma de pellets ou grânulos e a tecnologia usada para produzir o material de revestimento e a espessura do material de revestimento determinam a liberação gradual do nutriente revestido ou encapsulado (Shaviv, 2005). Os fertilizantes de biochar enriquecidos apresentam potencial para serem usados como fertilizantes de liberação lenta. Nesse caso, além do material de revestimento, o maior número de grupos funcionais no fertilizante de biochar proporciona uma adsorção mais forte de cátions em suas superfícies e conseqüentemente leva a uma liberação mais lenta de nutrientes (Wen et al., 2017; An et al., 2020; Khajavi-Shojaei et al., 2020). A fração orgânica do biochar e a presença de poros em sua estrutura podem contribuir para a proteção das frações mais solúveis do fertilizante mineral (Kim et al., 2014; Luo et al., 2021). Com isso, as perdas são minimizadas e há uma melhor sincronização de liberação de nutrientes e, conseqüentemente, maior eficiência de uso do fertilizante aplicado (Adu-Gyamfi et al., 2019). Portanto, o enriquecimento do BLE com fontes minerais de K além de solucionar o baixo fornecimento desse nutriente mediante a sua aplicação, pode dar origem a um fertilizante de liberação lenta de K, minimizando perdas desse nutriente.

Recentemente, foi publicado um estudo sobre o enriquecimento de BLE com diferentes fontes solúveis de K (KCl e K₂SO₄), na forma de pó, grânulos e pellets (Fachini et al., 2021). Os novos fertilizantes produzidos apresentaram teores de K até 75 vezes maiores que o BLE puro. Posteriormente, foi avaliado a dinâmica de liberação e a taxa de lixiviação do K oriundo desses fertilizantes em sílica pura, o que suscitou questionamentos do comportamento desses novos fertilizantes em solos com diferentes texturas (arenoso e argiloso).

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Enriquecer para potencializar o uso agrícola do biochar

Biochars são materiais sólidos, ricos em carbono, obtidos a partir da decomposição termoquímica de substâncias orgânicas em um ambiente limitado em oxigênio (Lehmann e Joseph, 2015; Kumar et al., 2021). A pesquisa sobre o uso do biochar na agricultura progrediu consideravelmente nas últimas duas décadas devido às suas funções benéficas para a agricultura sustentável, visto que o biochar melhora a fertilidade do solo e a produtividade das culturas. Além disso, inúmeras vantagens, como melhor gestão de resíduos, sequestro de carbono no solo, redução das emissões de gases de efeito estufa e mitigação das mudanças climáticas, foram alcançadas com o uso de biochar (Lehmann et al., 2003; Van Zwieten et al., 2014).

Apesar dos impactos frequentemente positivos do biochar nos sistemas agrícolas, ainda não há um consenso sobre os “benefícios absolutos” da aplicação do biochar na ciclagem de nutrientes. Isso porque a adição de biochar nos solos nem sempre é acompanhada de aumentos consistentes na produtividade das culturas, pois as respostas das plantas variam muito (Kizoto et al., 2019). Um dos motivos para tal comportamento deve-se à variedade de matérias primas utilizadas na produção de biochar que apresentam diferentes teores de nutrientes que podem não atender todas as demandas nutricionais das plantas. Além disso, os mecanismos de captura e subsequente liberação de nutrientes minerais orgânicos ou inorgânicos dos diferentes tipos de biochar não são suficientemente compreendidos. Em muitos casos, a alta capacidade de sorção da maioria dos biochars também pode limitar o suprimento de nutrientes para as plantas pois estes se ligam fortemente aos elementos essenciais e os tornam indisponíveis (Kasozi et al., 2010; Bruun et al., 2012). Além disso, o uso indiscriminado de determinados tipos de biochars pode contaminar o solo por conter metais pesados, e outros podem até interferir negativamente no desenvolvimento das plantas, principalmente pelo desbalanço entre os nutrientes (Verheijen et al., 2009).

O biochar é considerado um dos melhores fertilizantes orgânicos devido à sua capacidade de reter íons que reduz a lixiviação de nutrientes (Lehmann e Joseph, 2009). Contudo, para desempenhar adequadamente suas funções, o biochar deve possuir algumas propriedades específicas como: (i) uma alta resistência mecânica que permite maior longevidade no solo e resistência à clivagem durante o manuseio e armazenamento; (ii) uma grande área de superfície que estimula um aumento na superfície específica do solo, promovendo maior armazenamento de água e nutrientes em solos arenosos e melhor aeração

em solos argilosos; (iii) uma alta quantidade de macro e microporos que aumentam a aeração e a retenção de água e, por último, (iv) um alto teor de nutrientes (Downie et al., 2009; Troeh e Thompson, 2005). Para atingir a maioria desses atributos, a temperatura de pirólise precisa ser alta o que resulta em grandes perdas de nutrientes seja por vaporização ou pela conversão em formas menos disponíveis (Bagreev et al., 2001). Além disso, para se obter altas produtividades, geralmente é necessário aplicar uma grande quantidade de biochar (entre 2,5 e 20 toneladas ha⁻¹) (Jeffery et al., 2011).

Considerando o alto custo na coleta e obtenção das matérias-primas, bem como os elevados custos de capital, operacional e manutenção das plantas de pirólise, o custo do biochar nos países desenvolvidos pode variar de 300 a 700 dólares a tonelada (Clare et al., 2014). Consequentemente, quando aplicado em altas taxas, o custo pode não promover um retorno do investimento para o agricultor.

Para superar as barreiras econômicas e nutricionais do uso do biochar na agricultura, várias pesquisas vêm sendo feitas na última década, com o intuito de desenvolver fertilizantes enriquecidos a base de biochar. Há diversas tecnologias empregadas para o enriquecimento de biochars. Os fertilizantes organominerais produzidos a partir de biochar, por exemplo, têm sido estudados como alternativa para tornar o produto final mais completo do ponto de vista nutricional. O enriquecimento de biochars pode ser realizado por diferentes técnicas que envolvem a combinação de matérias primas ricas em nutrientes ou pelo emprego de tratamentos pré e pós-pirólise. Apesar desses avanços nas pesquisas ainda há dúvidas sobre as técnicas de enriquecimento, as características e os efeitos dos biochars enriquecidos como fertilizantes e condicionadores do solo

2.2 - Produção de biochar enriquecido com nutrientes

Esforços têm sido feitos para viabilizar o uso de biochar na agricultura. Uma das alternativas é enriquecer biochars com nutrientes, reduzindo, assim, as taxas de aplicação no solo. Há diferentes técnicas de enriquecimento sendo utilizadas atualmente. As principais são: a impregnação que consiste na imersão do biochar ou a matéria-prima em uma solução de nutrientes com objetivo de adsorver esses nutrientes na matriz do biochar, a copirólise que envolve a mistura de fonte de nutrientes com a matéria prima antes da pirólise, a granulação/pelletização onde um ligante é adicionado ao biochar enriquecido para permitir a formação de partículas de tamanhos uniformes com auxílio de um peletizador ou granulador (An et al., 2020; Das et al., 2022; Fachini et al., 2022; Roy et al., 2022). De maneira geral, os

métodos de enriquecimento do biochar podem ser classificados em três categorias: i) tratamento direto; ii) pré-tratamento; e, iii) pós-tratamento. Em alguns casos, se faz necessário o tratamento de re-pirólise, este ocorre em baixas temperaturas e após o método de pós-pirólise (Chia et al., 2014; Joseph et al., 2015). Um esquema mostrando a sequência de operação em cada método é apresentado na Figura 1.

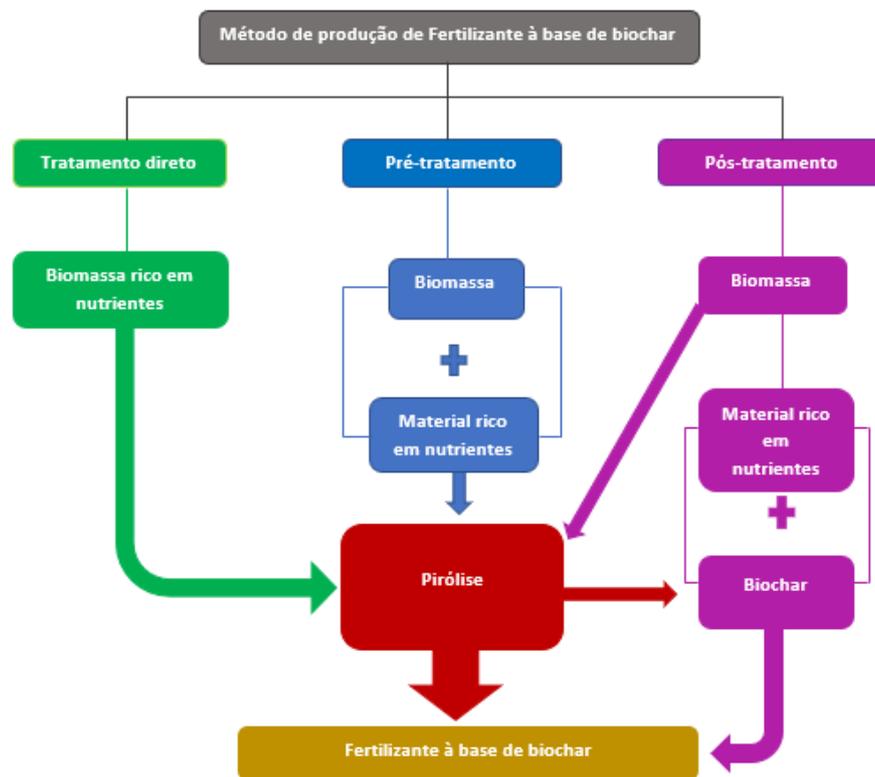


Figura 1: Métodos de produção de fertilizantes à base do biochar. Adaptado de Ndoung et al. (2021)

2.2.1 – Tratamento direto

O método de tratamento direto envolve basicamente a pirólise de matérias-primas ricas em nutrientes utilizadas de forma exclusiva ou combinadas. Nesse método, as matérias-primas originalmente ricas em nutrientes sofrem pirólise lenta, promovendo o enriquecimento de nutrientes no biocarvão. Além da qualidade da matéria prima, o fator mais importante neste método é a temperatura de pirólise devido à possibilidade de volatilização ou concentração dos nutrientes. Por exemplo, temperaturas baixas (300-400 °C) são adequadas para enriquecer o biochar em N, enquanto temperaturas elevadas, em torno de 700 °C, são mais apropriadas para enriquecimento de P e K (Biederman & Harpole, 2013).

Algumas matérias primas se destacam pela alta concentração de um determinado nutriente. Zwetsloot et al. (2016) apresentaram biochars ricos em P a partir de resíduos ósseos, cujos teores de P variaram de 12,7% em biochar produzido a 350 °C a 15,3% em biochar obtido a 750 °C. Estudo de Ma e Matsunaka (2013) sobre carcaças de bovinos leiteiros (mistura de pele, carne e osso) cujo biochar (450 °C) apresentou P total de 10,8%. Um biochar enriquecido em P também foi produzido pela pirólise de resíduos de biomassa bacteriana de *Escherichia coli*. Nesse estudo, a concentração de P do biochar foi de 84,7 mg g⁻¹, aproximadamente 11 vezes maior do que o da biomassa original (Kim et al., 2018). Segundo os autores, a grande quantidade de P pode ser devido ao K₂HPO₄ e KH₂PO₄ usados no meio de cultura para o cultivo de *E. coli*, bem como ao P liberado da composição das células da biomassa.

Biochars enriquecidos com K foram produzidos a partir de resíduos de biomassa de pedúnculo de banana (Karim et al. 2017). O conteúdo de K disponível do pedúnculo da banana (66,3 g kg⁻¹) aumentou para 86,2, 163,5 e 258,5 g kg⁻¹ em biochar produzido com tempos de residência de 3, 5 e 7 min, respectivamente. Ademais, Mosa et al. (2018) produziram biochars funcionalizados com alto potencial de adsorção de P, a partir de aguapé (*Eichhornia crassipes*) cultivado em água artificialmente contaminada com Fe²⁺ (Fe-B), Mn²⁺ (Mn-B), Zn²⁺ (Zn-B) ou Cu²⁺ (Cu-B). Durante a pirólise, houve a formação de complexos organominerais no biochar devido às altas concentrações de metais pesados na biomassa. Análises físico-químicas demonstraram que esses biochars apresentaram maior área superficial específica, maior número de grupos funcionais e maior capacidade de troca aniônica (CTA) do que aqueles obtidos de plantas cultivadas em água sem contaminantes. Consequentemente, além do alto poder de recuperação de P, os biochars funcionalizados obtiveram melhores resultados como condicionadores do solo em comparação aos biochars não funcionalizados (Mosa et al., 2018).

2.2.2 – Método de pré-pirólise

No método de pré-tratamento, a biomassa que será pirolisada é previamente tratada com materiais ricos em nutrientes (por exemplo rochas ricas em nutrientes, fertilizantes minerais solúveis, resíduos da indústria de fertilizantes, resíduos animais etc.). Este procedimento apresenta a possibilidade de enriquecer o biochar com um ou mais nutrientes utilizando fontes minerais concentradas. Além disso, materiais também são usados para tornar os biochars mais funcionais, como, por exemplo, com maior capacidade de troca catiônica (CTC), maior poder alcalinizante, maior capacidade de retenção de metais pesados etc.

Biochar enriquecido com P foi produzido por meio de uma pirólise lenta (600°C) de uma mistura de serragem e biomassa de gramínea (*Panicum virgatum*) com fertilizante fosfatado (farinha de osso e superfosfato triplo). Além da alta concentração de P, o biochar apresentou um alto teor de carbono e aumentou a imobilização de metais pesados nos solos (Zhao et al., 2016). Um biochar rico em potássio e enxofre foi obtido através do processamento térmico de uma mistura de pedúnculo de banana e gesso por 7 minutos. O biochar apresentou altos teores de K (4,2–12,7%) e S (13,3–17,8%) na forma de sulfato de potássio, que é altamente solúvel em água, portanto, indicando a rápida liberação K e S dos biochars para a maior absorção pelas plantas (Karim et al., 2019). O biochar também apresentou frações biodisponíveis reduzidas de contaminantes tóxicos como flúor, cádmio, chumbo etc.

Um fertilizante à base de biochar foi produzido por meio da pirólise de uma mistura de palhada de trigo com ureia, argila bentonítica, rocha de fosfato, Fe_2O_3 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O biochar resultante exibiu a seguinte composição elementar: C, 43%; N, 27%, K, 2%; P, 2,5% (Chew et al. 2020). Carneiro et al. (2021) produziram um biochar enriquecido com P, a partir de cama de frango e casca de café enriquecido com ácido fosfórico e óxido de magnésio, em combinação com superfosfato triplo. De acordo com o estudo cinético, esse biochar apresentou uma liberação mais lenta do P, em 1 hora, apenas 10% do P foi liberado em comparação ao superfosfato triplo que liberou 90% do P total no mesmo intervalo de tempo, aumentando, assim, a possibilidade de adsorção específica de P. Fang et al. (2019) produziram um biochar modificado com Mg e Ca a partir da pirólise (450, 700 e 800 °C) de casca de amendoim e bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com soluções de MgCl_2 e CaCl_2 . Os resultados indicaram que o biochar do bagaço da cana-de-açúcar modificado com Mg, pirolisado a 700 °C, apresentou rápida absorção de P devido as cargas positivas na sua superfície, sua alta área superficial específica (1440 m² g⁻¹) e estrutura porosa.

Nardis et al. (2020) produziram biochars enriquecidos a partir de cama de frango (PLB), esterco de suíno (PMB) e lodo de esgoto (SSB) impregnado com solução de cloreto de magnésio MgCl_2 , de modo que os biochars continham aproximadamente 10% de Mg. Assim, os biochars produzidos tiveram alta capacidade de sorção de P de 34,5, 68,0 e 28,1 mg g⁻¹ para PLB-Mg, PMB-Mg e SSB-Mg, respectivamente, e as formas ricas carregadas com P apresentaram um ótimo desempenho como fertilizantes. De forma semelhante, um fertilizante de liberação lenta foi produzido pela pirólise a 500°C de bagaço de milho impregnado com uma solução de MgCl_2 . A adição de MgCl_2 na biomassa melhorou as propriedades do biochar, que

apresentou maior área específica superficial, maior CTC e CTA, maior condutividade elétrica e alcalinidade, e por fim maior absorção de água (Khajavi-shojaei et al., 2020).

2.2.3 - Método pós-pirólise

No método de pós-tratamento, após a pirólise, os biochars são tratados com uma fonte rica em nutrientes, como fertilizantes minerais solúveis, argilas, rochas moídas, compostos, águas residuárias, etc., em condições ambientais ou com temperatura regulada para preparar fertilizantes a base de biochar enriquecidos com nutrientes. De maneira geral, cerca de 60% dos estudos sobre enriquecimento de biochar utilizam a técnica de pós-pirólise. Vários fertilizantes de liberação lenta à base de biochar foram produzidos pela mistura de biochars de diferentes matérias-primas, com argilas, pó de rocha, esterco de galinha e outras fontes de nutrientes (Lin et al., 2013; Joseph et al., 2015; Yao et al., 2015; Ye et al., 2016; Farrar et al. 2019). Os produtos resultantes apresentaram algumas mudanças nas propriedades como maiores teores de nutrientes, maior porosidade, CTC, grupos funcionais, pH, área superficial e carbono lábil, contribuindo para a melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e, conseqüentemente, aumentaram o crescimento e produtividade das plantas.

Biochars enriquecidos podem ser produzidos para fins específicos, como a retenção de metais pesados do solo. Dad et al. (2021) produziram um biochar enriquecido com ferro, a partir do tratamento de biochar de trigo com sais de ferro (FeCl_3 e FeSO_4). Esse biochar diminuiu a toxicidade do cádmio (Cd) em plantas de rabanete e em solos contaminados com Cd. Resultados semelhantes foram obtidos por Chen et al. (2018) que desenvolveram um fertilizante de biochar que, além de imobilizar cádmio no solo, liberava nitrogênio lentamente. Esse fertilizante foi produzido pelo tratamento de biochar de casca de arroz e solução de peróxido de hidrogênio de ureia (UHP). A razão C/N desse fertilizante (10,21) foi significativamente menor que a do biochar não tratado (81,18), indicando que o conteúdo de N no UHP aderiu-se à estrutura porosa do biochar e ajudou a reduzir o risco de perda de nitrogênio do solo. A mistura de fertilizante NPK, biochar e outras substâncias, como bentonita e ácido húmico, resultou em um fertilizante que possui um ciclo mais longo de liberação de nutrientes e, conseqüentemente, reduziu a perda de nutrientes por lixiviação (Gwenzi et al., 2018; Dong et al., 2020).

Outra vantagem do método de pós-tratamento é a possibilidade da seletividade dos nutrientes que irão enriquecer os fertilizantes em tipo e quantidade. Ahmad et al. (2018) desenvolveram um biochar enriquecido com P a partir de biochar de resíduos de tamareira tratado com uma solução contendo 200 mg de P L^{-1} . Embora tenha havido a redução do pH (de

10 para 7) e da CTC (de 39,86 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para 31,29 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) desse biochar quando comparado a aquele sem tratamento, houve um aumento no teor de P total (de 1173,22 mg kg^{-1} para 4277,13 mg kg^{-1}) e no teor de C total (76,23 a 79,12) do solo. Hu et al. (2019) produziram um composto de biochar/estruvita à base de biochar de casca de trigo e uma solução de estruvita, contendo Na_3PO_4 (0,10 mol), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,10 mol) e NH_4Cl (0,10 mol). As taxas de recuperação de N, P e Mg na solução foram de 99,02%, 97,23% e 95,22%, respectivamente, formando o composto com os seguintes teores dos elementos: C (8,32%); O (40,23%); N (8,30%); Mg (13,40%) e P (15,23%). Além do alto teor de nutrientes, o composto de biochar/estruvita apresentou um ciclo mais longo de liberação de nutrientes no solo do que o mineral estruvita.

2.3 - Efeitos dos fertilizantes a base de biochar nas propriedades químicas do solo

2.3.1 - Efeito na disponibilidade de nutrientes

Os fertilizantes à base de biochar possuem macro e micronutrientes em concentrações que variam em função da matéria-prima, da presença de minerais, dos materiais usados no enriquecimento, além das condições de pirólise. Portanto, a aplicação desse material no solo pode resultar no aumento dos teores e da disponibilidade de nutrientes para plantas. Por exemplo, observou-se um acréscimo significativo nas frações de P lábil do solo decorrente da aplicação do biochar enriquecido com fósforo (Ahmad et al., 2018; Lustosa Filho et al., 2020; Carneiro et al., 2021). Ademais, a adição do biochar de madeira e de espiga de milho enriquecido com lodo de digestores anaeróbios aumentou os teores de macronutrientes (110%-230%), mas não alterou os micronutrientes (% de aumento) quando comparado ao biochar não enriquecido (Kizoto et al., 2019).

Farrar et al. (2019) também verificaram um aumento nas concentrações de Mg e Ca do solo no período inicial (semana 14) mediante a aplicação de um fertilizante biochar organomineral na dose de 7,5 t ha^{-1} . Entretanto, as concentrações de P e K do solo aumentaram ao longo da duração do experimento sendo maiores na 30ª semana. Mosa et al. (2018) notaram um aumento nos teores de P e K do solo quando tratados com um biochar a base de aguapé (*Eichhornia crassipes*) cultivado em água contaminada com metais pesados.

De maneira geral, o aumento do teor de nutrientes no solo pode ser atribuído: (i) à pirólise que resulta na concentração de nutrientes dentro do biochar; (ii) à redução da fixação de nutrientes no solo, uma vez que o biochar pode alterar o equilíbrio de adsorção e dessorção

no solo (Soinne et al., 2014; Gao et al., 2016); (iii) à incorporação de fontes de nutrientes no biochar, tais como argilominerais, composto ou fertilizantes minerais; (iv) à capacidade do biochar de adsorver nutrientes em sua superfície e liberá-los gradativamente e, por consequência, reduzir a perda de nutrientes por lixiviação (Kizoto et al., 2019; Wali et al., 2020).

2.3.2 - Efeito no pH, CE e CTC

A CTC, o pH e a condutividade elétrica (CE) do solo são atributos do solo importantes que estão diretamente associados ao crescimento das culturas. Nos solos, esses atributos também podem ser melhorados com a aplicação de biochars enriquecidos. Mosa et al. (2018) relataram um aumento no valor de CTC de solo arenoso decorrente da aplicação do biochar funcionalizado com metais. Essa alteração foi atribuída, principalmente, devido ao alto teor de matéria orgânica e à formação de minerais de óxidos e/ou hidróxidos após o processo de funcionalização termoquímica. Kizoto et al. (2019) notaram um aumento no pH do solo, CTC e CE. De acordo com esse estudo, o aumento no pH do solo poderia ser causado pelo acúmulo de cinzas e a subsequente dissolução de hidróxidos e carbonatos. Por outro lado, o aumento na CE foi atribuído à liberação de cátions básicos no solo (Butnan et al., 2015), enquanto o aumento observado na CTC poderia ser explicado pela existência de vários grupos químicos funcionais que deixam o biochar com uma superfície de troca química ativa (Zornoza et al., 2016).

Além disso, os biochars derivados de pirólise lenta, semelhantes aos utilizados neste estudo, tendem a ter um maior número de grupos funcionais como os carboxílicos que retêm cátions em sua superfície, aumentando assim a CTC (Zornoza et al., 2016). Portanto, após o processo de enriquecimento os fertilizantes a base de biochar mantêm a propriedade do aumento de CTC. Similarmente, Wali et al. (2020) notaram um aumento na CE do solo quando tratado com biochar enriquecido com P após 15 dias de incubação. Ao contrário do estudo anterior, foi observada uma redução no pH do solo devido à liberação de materiais ácidos durante a desintegração do biochar. Lustosa Filho et al. (2019) relataram um aumento no pH do solo com fertilizantes à base de biochar enriquecido com P. Neste estudo, a natureza alcalina dos fertilizantes contribuiu diretamente para o aumento do pH do solo em torno do local de aplicação.

2.3.3 - Efeito na liberação de nutrientes

Os fertilizantes à base de biochar diferem dos demais fertilizantes pela sua capacidade de liberar os nutrientes de forma gradativa nos solos; desta forma apresentam significativa redução na perda por lixiviação ou volatilização e, portanto, aumentam a eficiência da utilização de nutrientes (Gwenzi et al., 2018; Liu et al., 2019; Lustosa Filho et al., 2019; Khajavi-Shojaei et al., 2020). Lustosa Filho et al. (2019) relataram que a pirólise da cama de frango misturada com o superfosfato triplo, H_3PO_4 e o MgO eliminou a acidez das fontes de fosfato e gerou fertilizantes fosfatados de liberação lenta de P com alto potencial para aumentar a absorção de P e o crescimento do milho. Além desses benefícios, esses fertilizantes mudaram o pH do solo, criando micro sítios onde a adsorção de P pelo solo foi reduzida (Lustosa Filho et al., 2019). Dong et al. (2020) desenvolveram um fertilizante de liberação lenta através da mistura de biochar de palha de arroz com bentonita, ácido húmico, fertilizante NPK e material de revestimento que reduziu as perdas de N por lixiviação e escoamento superficial nas fases de semeadura e perfilhamento, assim como fornecer mais nutrientes na fase de maturação do arroz. An et al. (2020) desenvolveram um novo BSRF pela co-pirólise de biomassa, nutrientes e bentonita sob irradiação de micro-ondas, que apresentou um melhor desempenho de liberação lenta de P e K. Kim et al. (2018) também mostraram que o biochar derivado de switchgrass (*Panicum virgatum*) enriquecido com fertilizantes tinha uma liberação mais lenta de K e P, devido à retenção de nutrientes por pequenos poros no biochar.

Diversos mecanismos poderiam ser atribuídos a essa liberação gradual de nutrientes. De acordo com An et al. (2020), quanto maior número de poros e canais do fertilizante biochar, mais lenta será a liberação. Wen et al. (2017) atribuíram a liberação gradual do nitrogênio à ligação de hidrogênio e interações eletrostáticas, entre os grupos funcionais que contêm oxigênio tais como as carboxilas, hidroxilas, carbonilas e o NH_4^+ . Além do mais, as interações entre biochar, argilas e minerais, ajudam a controlar a difusão e a penetração da umidade na estrutura BCF, levando assim à retenção de nutrientes (Liu et al., 2019). Estudos realizados por Khajavi-Shojaei et al. (2020) revelaram que o material de revestimento e a estrutura do fertilizante nitrogenado de liberação lenta à base de biochar (MBC) ajudaram a melhorar liberação lenta de nitrato e amônia situados nos poros do biochar ou interagindo com grupos funcionais de superfície. Segundo Luo et al. (2021), a liberação gradual de P de um biochar enriquecido com Mg foi devido à baixa solubilidade dos precipitados de Mg-P formados na superfície do biochar e ao efeito acentuado da "armadilha de P" do MgO via processo de reprecipitação de PO_4^{3-} . Em contrapartida, a liberação gradual de N foi dominada pelos

múltiplos efeitos do biochar, que incluíam: o efeito de confinamento e atração eletrostática por NH_4^+ , as ligações de hidrogênio e o efeito de preenchimento dos poros da matéria orgânica contendo N. Por fim, a CTC mais alta dos fertilizantes à base do biochar proporcionam uma adsorção mais forte de cátions em sua superfície e conseqüentemente leva a uma liberação mais lenta de nutrientes.

2.4 - Efeitos no crescimento e produtividade das culturas

Como consequência dos efeitos positivo dos BCFs na saúde do solo, eles também melhoram o desempenho das plantas em comparação aos biochars não enriquecidos ou fertilizantes convencionais. No geral, a adição de BCFs pode aumentar o crescimento da planta, a absorção de nutrientes e outras propriedades. Schmidt et al. (2017) mostraram que a adição de biochar enriquecido com urina de vaca ou fertilizante NPK melhorou os rendimentos da cultura da abóbora em comparação com seus respectivos controles. O BCF enriquecido com NPK produziu um aumento médio no rendimento de cerca de 20% em comparação com o fertilizante NPK enquanto aquele enriquecido com urina de vaca misturado com composto teve um rendimento de cerca de 123% em relação ao composto misturado com urina de vaca. Os aumentos de rendimento podem ser explicados pelo efeito carreador de nutrientes do biochar, que causa uma liberação lenta de nutrientes, e assim um fluxo mais equilibrado e menos perdas. Além disso, a adição de esterco líquido ao biochar pode fornecer um revestimento orgânico de suas superfícies aromáticas, aumentando a adsorção de nutrientes e a CTC (Conte e Laudicina, 2017). Ao avaliar o efeito de fertilizantes nitrogenados à base biochar em solos tropicais, Puga et al. (2020) observaram um aumento na eficiência do uso de nitrogênio promovido pelo fertilizante de biochar, 12% maior que a ureia e, conseqüentemente, um aumento no rendimento médio do milho de 26% na mesma comparação com a ureia. Tanto os efeitos sobre o rendimento quanto a eficiência do uso de N foram atribuídos à liberação mais lenta de N dos fertilizantes à base de biochar em comparação com os das fontes convencionais de N solúvel.

Embora outros parâmetros da cultura do milho não tenham sido afetados pelo uso do composto granular organomineral de biochar-ureia (Bio-MUC), observou-se um aumento na massa fresca da parte aérea e da raiz, e no volume da raiz em 13,8%, 25,1% e 37,7% respectivamente (Shi et al., 2020). Os autores sugeriram uma melhoria na eficiência do uso de N, uma vez que a produção da biomassa foi maior nos tratamentos com o Bio-MUC. Ahmad et al. (2018) demonstraram um incremento no comprimento da parte aérea e das raízes, aumento na massa seca bem como melhor absorção de P pelas plantas de milho mediante o uso de um biochar enriquecido com P. Por fim, a aplicação de um biochar de palha de trigo enriquecido

com minerais aumentou a biomassa da planta do arroz em 67% e a absorção de N e P em 40% e 46%, respectivamente, quando comparado com o arroz cultivado em solos tratados com fertilizante convencional (Chew et al., 2020).

Outro efeito importante dos biochars enriquecidos é sua capacidade em influenciar os diferentes estágios de crescimento das plantas como a germinação da semente, crescimento das plântulas, floração e colheita. Embora não tenha havido influência significativa na germinação, An et al. (2020) relataram um aumento no crescimento de mudas de pimenta fertilizadas com um fertilizante preparado pela pirólise de biomassa e outros materiais ricos em nutrientes. Da mesma forma, a biomassa de colza não mostrou diferença significativa entre os tratamentos à base de ureia e fertilizante nitrogenado de biochar de liberação controlada (BCRNF) durante a fase de muda. No entanto, o acúmulo de biomassa de plantas sob o tratamento BCRNF foi significativamente maior nas fases de prefloração, floração e colheita do que sob os tratamentos com ureia (Liao et al., 2020). Tal comportamento deve-se ao aumento da absorção de N pela planta nos estágios avançados devido ao maior volume de raízes e também pela maior concentração de N no solo.

2.5 - Biochar enriquecido e a liberação de K no solo

Depois do nitrogênio e do fósforo, o potássio é o nutriente mais utilizado pelas plantas cultivadas (Brandy e Weil, 2002) pois é indispensável para processos essenciais como a fotossíntese, síntese de proteínas, movimento estomático e a osmorregulação (Zoerb et al., 2014; Zahoor et al., 2017; Zhu et al., 2020). A deficiência desse nutriente pode afetar o crescimento e o desenvolvimento das plantas. Por apresentar uma carga elétrica menor, o íon K^+ é pouco adsorvido nos coloides do solo (Ernani et al., 2007) e quando presente na solução do solo, se desloca verticalmente no perfil do solo principalmente pela água de drenagem e dessa forma, pode ser facilmente perdido por lixiviação (Oliveira e Villas Boas, 2008). Esta capacidade de movimentação no solo depende do tipo de solo, textura (Neves et al., 2009), capacidade de troca catiônica (CTC), regime hídrico e da solubilidade do fertilizante (Rosolem et al., 2006). Portanto, em solos bem drenados e com menor CTC, o potencial de lixiviação é maior (Raij, 2011). Da mesma forma, fertilizantes potássicos de alta solubilidade como é o caso do KCl, conferem à solução de solo altos teores de K que fica suscetível à lixiviação principalmente, em solos arenosos ou de baixa CTC (Raij, 2011). A lixiviação do K além dos prejuízos ambientais, acarreta em perdas econômicas e desperdício de insumos agrícolas. Assim, é imprescindível o manejo adequado de K para promover uma agricultura sustentável

(Goulding et al., 2008). Um dos métodos que pode ser aplicado para promover a retenção de K no solo é o uso de fertilizantes de biochar enriquecidos de liberação lenta.

Existem poucos estudos sobre a liberação de K de biochars enriquecidos. De forma geral, a liberação gradual do K, assim como outros nutrientes, ocorre devido à ação simultânea de diversos mecanismos tais como: i) a interação do biochar com argilominerais como a bentonita (An et al., 2020; Pias et al., 2022). Durante a pirólise, a presença de argilas pode induzir a formação de poros menores e mais regulares na matriz do biochar o que dificulta a difusão de água e a dissolução do fertilizante potássico; ii) a forte adsorção do K nos sítios de troca iônica da bentonita cristalina presente em biochars enriquecidos (Pias et al., 2022); iii) a natureza hidrofóbica da superfície do biochar devido à presença de compostos hidrocarbonetos (Reynolds et al., 2018); iv) a capacidade do biochar de adsorver solutos catiônicos e aniônicos em solução aquosa em razão da sua alta área superficial, porosidade e capacidade de troca iônica (Li et al., 2019; Gwenz et al., 2018); v) os efeitos gelificantes do ligante de amido-PVA que dificulta a dissolução do biochar (Gwenz et al., 2018); vi) a influência da tecnologia de peletização do biochar enriquecido (Kim et al., 2014). Quanto maior a temperatura e o teor de lignina no pós-tratamento dos pellets, menores foram os tamanhos e o volume dos poros, e menor foi a área total de superfície dos pellets do fertilizante conferindo assim maior densidade, estabilidade e durabilidade ao fertilizante. Essas propriedades contribuem para reter os nutrientes por mais tempo o que leva a uma liberação mais gradual.

Com base nesses estudos, a liberação de K pelo biochar enriquecido pode ser dividida em 3 etapas: (1) a liberação inicial rápida da fração solúvel em água presente na superfície do biochar pelo processo de difusão rápida; (2) uma liberação mais lenta da fração pouco solúvel que se encontra nos poros e canais do biochar. Esse processo também ocorre por difusão, no entanto é mais lento que a fase precedente pois a rede de poros cria uma proteção física, limitando o acesso da água até essa fração situada no interior da matriz do biochar; e (3) a desintegração da fração insolúvel que é fortemente adsorvida à fase sólida. Esta fração geralmente não é liberada durante o experimento de lixiviação. Após a aplicação no solo, a liberação de nutrientes deste reservatório insolúvel pode ocorrer através da degradação microbiana do fertilizante do biochar (Gwenz et al., 2018; Li et al., 2019).

O K no solo pode ser encontrado em quatro formas: K solúvel, K trocável, K não trocável e K estrutural que estão em equilíbrio dinâmico entre si de modo que qualquer alteração do teor de K na solução irá alterar os teores das demais formas (Öborn et al., 2005). Embora as reservas de K do solo sejam geralmente grandes, apenas uma pequena porção do K do solo está

nas formas solúveis ou trocáveis (Simonsson et al., 2009). A maior parte permanece na forma estrutural que não fica disponível para as plantas (Sparks, 1987). Embora a aplicação de biochar enriquecido com K geralmente aumente o teor de K total no solo, a sua disponibilidade para plantas pode variar de acordo com o tipo de solo, especialmente sua mineralogia e propriedades físico-químicas que afetam a capacidade de “fixação” de K. De fato, solos com alto teor de argilas 2:1 (como as vermiculitas e esmectitas) tem maior capacidade de reter o K na forma não trocável nas entrecamadas dos argilominerais e o teor de K solúvel nesses solos é baixo. Por outro lado, solos arenosos mantêm um alto teor de K solúvel devido aos baixos valores de CTC e teor de argila (Najafi-Ghiri et al., 2011; Najafi-Ghiri et al., 2020). Portanto, além da forma física BLE-K, acredita-se que o tipo de solo também pode afetar a dinâmica de liberação e lixiviação do K.

3 - OBJETIVO

Avaliar a dinâmica de liberação de K de um fertilizante de biochar enriquecido com K (BLE-K) na forma de pellet e grânulo, em dois tipos de solos de textura contrastantes.

4 - HIPÓTESES

- Os fertilizantes de biochar enriquecidos com K (BLE-K) na forma de pellet e grânulo agem como fertilizantes de liberação lenta de K no solo.
- A dinâmica de liberação de K é afetada pela forma física do BLE-K e pelo tipo do solo.

5 - MATERIAL E MÉTODOS

5.1 - Produção do BLE

O biochar (figura S1) foi produzido no laboratório de qualidade e preservação da madeira localizado na Fazenda Água Limpa (FAL), UnB, a partir de amostras de LE coletadas na estação de tratamento de esgoto Melchior. Essa estação pertence a companhia de saneamento ambiental do Distrito Federal (CAESB). O sistema de tratamento utilizado nessa estação é o de nível terciário, onde o esgoto é tratado através de reator anaeróbico de fluxo ascendente (RAFA) e no qual nutrientes como P e N são removidos do efluente líquido por um processo de coagulação com sais de alumínio e permanecem na biomassa final do LE e conseqüentemente no biochar produzido. As amostras de LE foram secas ao ar (com teor de umidade de aproximadamente 10%) e passadas por uma peneira de malha de 4 mm. Em seguida, as amostras foram pirolisadas a temperatura de 300 °C em forno mufla (Linn ElektroTherm, Eschenfelden, Alemanha) com uma taxa de aumento médio de temperatura de 2,5 °C min⁻¹ e tempo de residência de 5 horas conforme descrito por Figueiredo et al. (2018). O forno foi equipado com um mecanismo para impedir o fluxo de oxigênio (via ventilador de tiragem forçada, auxiliando na saída de gases e óleo do forno).

5.2- Caracterização físico-química do LE e do BLE

5.2.1- Análise imediata

Amostras de LE e BLE foram passadas em peneira com malha de 0,250 mm e depois submetidas a análise próxima para determinação da umidade, de teores de sólidos voláteis, cinzas e C fixo (CF) por aquecimento em mufla (Linn-Elektro Therm, modelo KK 260 SO 4060) de acordo com ASTM internacional (2013). A umidade foi determinada pela diferença entre o peso inicial das amostras e o peso após aquecimento a 105°C enquanto os sólidos voláteis foram determinados com a perda de peso após o aquecimento a 600°C por 1 hora. O teor de cinzas foi medido como o resíduo remanescente após o aquecimento a 750°C e o CF foi calculado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de umidade, sólidos voláteis e cinzas, conforme a equação 01 (Eq. 1).

$$\text{Eq. 1: CF(\%)} = 100 - (\% \text{Umidade} - \% \text{sólidos voláteis} - \% \text{cinzas})$$

5.2.2- Análise Elementar

Para determinar os teores totais de C e N, as amostras de LE e BLE foram trituradas, maceradas em almofariz de cerâmica e peneiradas com peneiras com malha de 0,150 mm. Em seguida, foi pesado 1,000 mg de cada amostra em uma cápsula de estanho e essas foram submetidas a combustão seca em um analisador elementar CHN (Euro EA3000 Elemental Analyser, Milano, Itália).

5.2.3- Determinação do pH, teores de nutrientes e MPs

Amostras de LE e BLE foram trituradas e passadas em peneira de malha de 0,500 mm e logo depois foram realizadas as análises para determinação do pH, macro e micronutrientes e metais pesados (MPs) de acordo com as metodologias vigentes no manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos (Brasil, 2017). O pH foi determinado em solução CaCl_2 0.01 M, usando a relação 1:5 (w/v) LE ou BLE:solução com auxílio de um medidor de pH (PHS – 3B, Guangdong, China). A concentração total de P foi determinada pela extração nitroperclórica, com posterior leitura dos extratos pelo método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico cuja leitura foi realizada em espectrofotômetro a 400 nm (Espectrofotômetro Digital Automático SP 22, China). A concentração de K solúvel em água foi determinado por fotometria com auxílio de um fotômetro de chama digital (Benfer PHS, São Paulo, SP, Brasil). Os teores Ca, Mg e S, micronutrientes e MPs foram extraídos conforme o método USEPA SW 846 3050B (USEPA, 1996), com posterior leitura dos extratos por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICEP-900, Shimadzu).

5.2.4 – Determinação do carbono orgânico (CO) e substâncias húmicas (SH)

O teor de CO foi determinado pelo método volumétrico do dicromato de potássio (Walkley & Black, 1934). A determinação das SH foi realizada de acordo com a técnica de solubilidade diferencial (Swift, 1996). A determinação dos teores de C nos extratos das frações AF, AH e HU foi realizada por dicromatometria conforme Yeomans & Bremner (1988).

5.2.5 – Determinação da Área superficial específica e volume de poros

A área superficial específica (AS) e o volume de poros (VP) das amostras foram determinados por meio de isotermas de adsorção de N_2 a $-196,2^\circ\text{C}$, em analisador de área superficial NOVA 2200 (Quantachrome Corp., Boynton Beach, FL, USA), sendo os cálculos

realizados automaticamente pelo *software* Quantachrome NovaWin[®], aplicando-se a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller).

5.2.6 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura, as amostras inteiras foram fixadas em *stubs*, com fita de carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de *sputtering* para tornar a superfície das amostras condutora. A análise foi realizada utilizando um microscópio Jeol JSM-70001F (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos da América).

5.2.7- Difratomia de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (XRF/EDX)

Para a realização da análise de DRX e XRF/EDX, as amostras foram maceradas e passadas em peneira de 0,150 mm. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro de raios X, modelo Bruker D8 FOCUS (Texas, Estados Unidos da América). As análises de XRF/EDX foram realizadas em espectrômetro de raio X (EDX-Shimadzu 720HS).

Todas as características físico-químicas do LE e BLE estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas do Lodo de Esgoto (LE) e do biochar de Lodo de Esgoto (BLE)

Propriedades ^a	LE	BLE
pH (CaCl ₂)	6,4±0,05	6,5±0,02
Teor de Umidade (%)	10,4±0,11	8,4±0,03
Matéria voláteis (%)	55,7±0,32	47,2±0,49
Cinza (%)	32,4±0,17	38,1±0,18
Carbono fixo (%)	1,5±0,19	6,3±0,64
OC (%)	18,3±0,11	18,3±1,06
TC (%)	25,1±0,17	27,1±0,08
TN (%)	3,9±0,17	4,3±0,13
C/N	6,4±0,11	6,3±0,17
P ₂ O ₅ total (%)	4,7±0,07	5,5±0,08
K ₂ O total (%)	0,05±0,01	0,04±0,01
Ca (g kg ⁻¹)	6,0±0,03	6,9±0,04
Mg (g kg ⁻¹)	1,40±0,2	1,54±0,01
S (g kg ⁻¹)	1,30±0,4	1,62±0,01

Fe (g kg ⁻¹)	17,5±1,06	20,0±2,1
B (mg kg ⁻¹)	26,4±3,0	31,2±1,1
Mn (mg kg ⁻¹)	88,6±4,2	100,0±11,3
FA (g kg ⁻¹)	35,0±0,85	33,7±0,82
HA (g kg ⁻¹)	14,9±0,55	9,3±1,60
HU (g kg ⁻¹)	179,1±0,58	229,4±8,08
AS (m ² /g ⁻¹)	21,90	27,80
PV (cm ³ /g ⁻¹)	0,096	0,102

^a:valores médios ± desvio padrão (n = 3); OC = carbono orgânico; CT = carbono total; TN = nitrogênio total. FA: ácido fúlvico; HA: ácido húmico; HU: humina; AS: área de superfície específica; PV: volume de poros; VMP: volume de microporos

5.3 - Enriquecimento do BLE com potássio oriundo de diferentes fontes

Com base nos valores de NT e P₂O₅ total do BLE (Tabela 1), a concentração de K nos formulados para a produção dos fertilizantes enriquecidos foi fixado em 3% para que a soma mínima de NPK seja de 10% conforme a legislação brasileira (Brasil, 2020). Assim, para obter uma massa final de 1,0 kg de formulado, foram acrescentados 50 g de KCl para o fornecimento de 3% de K₂O, 65 g de amido pré-gelatinizado para atuar como aglutinador na produção dos grânulos e pellets, além da aplicação de BLE para o fornecimento de N e P em quantidade suficiente para completar 1,0 kg do formulado (fertilizante enriquecido). A mistura BLE+KCl+amido (BLE-KCl) foi triturada em triturador industrial (Philco PLQ 1400), passadas em peneiras com malha de 0,5 mm e em seguinte, submetidas aos processos de peletização e granulação.

A peletização foi realizada em uma peletizadora de laboratório (ENG-MAQ de modelo ENG 0200V, São Paulo, Brasil) onde para cada batelada de 1,0 kg da mistura das matérias primas, foram acrescentados 140 mL de água destilada para facilitar a aglutinação das matérias primas. Ao final do processo, os pellets foram secados em estufa à temperatura de 65 °C por 24h. Os pellets produzidos tiveram um tamanho de 6 mm de diâmetro e 1 cm de comprimento (figura S2). A granulação foi realizada em uma granuladora de bancada composta por uma bandeja cilíndrica de 7 cm de altura e 36 cm de diâmetro, inclinado com ângulo de aproximadamente 70°, acoplada a um motor de rotação de 40 rpm. Também foi acrescentado água destilada para facilitar o processo de granulação. Logo após, os grânulos formados foram passados no conjunto de 3 peneiras diferentes encaixadas uma sobre a outra na ordem

decrecente de abertura de malhas de 4 mm, 2 mm e 1 mm respectivamente. Os grânulos ≥ 4 mm e < 1 mm foram triturados novamente e voltaram para serem granulados até formarem grânulos entre 1,0 e 4,0 mm (figura S2). Por fim, os grânulos foram secados em estufa à uma temperatura de 65°C por 24 h.

5.4 - Caracterização dos fertilizantes de biochar enriquecido com K

Amostras de fertilizantes de biochar enriquecido com K (BLE-Ks) foram submetidas a análises físico-químicas conforme descrito no item 5.2. Além das análises citadas nesse item, foi determinado a Densidade aparente (dA) e densidade de partículas (dP) dos BLE-Ks na forma de pellet e grânulo.

5.4.1- Densidade aparente (dA) e densidade de partículas (dP)

A dA (g cm^{-3}) foi determinada de acordo com British (1995). Cilindros de 50 cm^3 foram preenchidos com amostras dos BLE-Ks. O cálculo da dA foi realizado conforme a equação 02 (Eq. 2):

$$\text{Eq. 2: } dA = \frac{m}{v}$$

onde, dA = densidade aparente (g cm^{-3}); m = massa do organomineral necessária para preencher o cilindro (g); v = volume do cilindro (cm^{-3}).

A dP (g cm^{-3}) dos BLE-Ks (grânulo e pellet) também foi determinada de acordo com British (1995). O volume individual de 10 grânulos e 10 pellets de mesma granulometria foi calculado com o auxílio de um paquímetro digital, em seguida a massa de cada um foi determinada em uma balança de precisão. Posteriormente, cálculo da dP foi realizado conforme a equação 03 (Eq. 3):

$$\text{Eq. 3: } dP = \frac{m}{v}$$

onde, dP = densidade do grânulo ou do pellet (g cm^{-3}); m = massa do grânulo ou do pellet (g); v = volume do grânulo ou do pellet (cm^{-3}).

As características físico-químicas dos BLE-K são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características físico-químicas do biochar de lodo de esgoto enriquecido com K (BLE-K)

Propriedade ^a	BLE-K	
	Grânulo	Pellet
pH (CaCl ₂)	5,73±0,05	5,77±0,02
Teor de Umidade (%)	7,14±0,27	4,79±0,44
Matéria volátil (%)	51,11±0,63	52,90±1,22
Cinzas (%)	39,58±0,14	38,74±1,09
Carbono fixo (%)	1,91±0,45	3,90±0,04
OC (%)	17,64±0,55	19,48±1,28
TC (%)	25,31±0,40	25,50±1,49
TN (%)	3,02±0,12	3,66±0,31
C/N	8,25±0,40	7,77±0,62
P ₂ O ₅ total (%)	5,21±0,14	5,22±0,13
K ₂ O total (%)	3,0±0,02	3,0±0,03
Ca (g kg ⁻¹)	5,57±0,001	5,57±0,001
Mg (g kg ⁻¹)	1,63±0,001	1,42±4,7
S (g kg ⁻¹)	1,24±0,001	1,3±2,5
Fe (g kg ⁻¹)	17,3±0,001	18,3±1,0
B (mg kg ⁻¹)	25,6±0,4	27,2±1,1
Mn (mg kg ⁻¹)	89,0±2,2	89,0±0,3
FA (g kg ⁻¹)	33,85±0,22	33,20±0,32
HA (g kg ⁻¹)	11,08±0,19	11,86±0,64
HU (g kg ⁻¹)	204,83±3,34	211,51±6,54
AS (m ² g ⁻¹)	17,53	13,96
VP (cm ³ g ⁻¹)	0,074	0,056
VMP (cm ³ g ⁻¹)	0,019	0,015
dA (g cm ⁻³)	0,45	0,50
dP (g cm ⁻³)	0,9	1,0

^a:valores médios ± desvio padrão (n = 3); OC = carbono orgânico; CT = carbono total; TN = nitrogênio total. FA: ácido fúlvico; HA: ácido húmico; HU: humina; AS: área de superfície específica; PV: volume de poros; VMP: volume de microporos; dA: densidade aparente; dP: densidade de partículas.

5.5 -Tratamentos e delineamento experimental

Foi conduzido um experimento de incubação para avaliar a dinâmica de liberação de K dos BLE-K bem como a do fertilizante mineral KCl puro (figura S2) em diferentes tipos de solo (arenoso e argiloso) (figura S3). O teste foi também realizado em sílica pura para melhor

compreensão das interações entre o K liberado e as superfícies dos coloides. Assim, foram avaliados os seguintes tratamentos: 1) solo arenoso sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 2) BLE-K granulado em solo arenoso; 3) BLE-K peletizado em solo arenoso; 4) fertilizante mineral KCl em solo arenoso; 5) apenas solo argiloso sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 6) BLE-K granulado em solo argiloso; 7) BLE-K peletizado em solo argiloso; 8) fertilizante mineral KCl em solo argiloso; 9) apenas sílica pura sem adição de fertilizante KCl e BLE-K; 10) BLE-K granulado em sílica; 11) BLE-K peletizado em sílica; 12) fertilizante mineral KCl em sílica. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com três repetições.

Os solos utilizados nos experimentos foram coletados na Fazenda Água Lima (FAL) da Universidade de Brasília, em perfis de 0 – 20 cm de Latossolo Vermelho (argiloso) e Neossolo Regolítico (arenoso). As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras de 2 mm. Em seguida, foi realizada a correção da acidez do solo por meio da calagem com calcário dolomítico. As características físico-químicas e mineralógicas dos solos e da sílica estão apresentadas nas tabelas 3 e 4 respectivamente. As características químicas dos solos foram determinadas de acordo com Teixeira et al. (2017).

Tabela 3. Características químicas e físicas dos solos estudados antes da calagem (Adaptado de Costa (2017)).

Características	Latossolo Vermelho	Neossolo Regolítico
Densidade do Solo (g/cm ³)	0,847	1,097
Densidade de Partículas (g/cm ³)	2,609	2,511
Areia (g kg ⁻¹)	20,5	846,8
Silte (g kg ⁻¹)	155,2	47,9
Argila (g kg ⁻¹)	824,3	105,3
Condutividade Elétrica (mS m ⁻¹)	0,030	0,157
pH (H ₂ O)	5,5	5,3
pH (KCl) 1N	5,2	4,1
pH (CaCl ₂) 0,01M	5,2	4,2
M.O. (%)	1,8	2,6
P (mg kg ⁻¹)	<1,8	2,0
K ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	<0,5	1,0
Ca ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	1,0	1,0
Mg ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	<0,3	1,0
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	<0,06	0,80

H+Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	2,5	3,9
SB (cmol _c kg ⁻¹)	1,1	3,0
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	26,1	42,0
V (%)	4,0	7,0
m (%)	0,0	73,0

Matéria orgânica (M.O.), fósforo (P), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al³⁺), soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação da CTC por bases (V) e saturação por alumínio (m).

Tabela 4. Características físico-químicas da areia de sílica natural utilizada no experimento.

Propriedade	Especificação
Densidade aparente (g dm ⁻³)	1 – 1,30
Teor de umidade (%)	0,60
SiO ₂ (%)	97,00
Al ₂ O ₃ (%)	1,50
Fe ₂ O ₃ (%)	0,30
Outros componentes não especificados (%)	0,60

5.6 - Estudo de incubação

Amostras de solos/sílica foram acondicionados em recipientes plásticos com volume de 200 cm³. Em cada recipiente, foram acrescentados 100 g de solo/sílica e 5 g de cada BLE-K de modo que seja fornecido 1500 mg kg⁻¹ de K₂O, o que corresponde à 1245 mg kg⁻¹ de K. Para garantir a mesma massa de K no tratamento com fertilizante mineral, foram acrescentados 0,25 g do fertilizante mineral KCl (60% de K₂O) em 100 g de solos/sílicas. Os fertilizantes foram colocados em malha permeável de poliéster de 5 x 4 cm denominados “sachê” e seladas nas extremidades (figura S4). Os sachês foram selados com linha de poliéster com auxílio de uma máquina de costura modelo Stitch Sew Quick 01663 (Singer Corporation, Indaiatuba, SP). Em seguida, os sachês contendo os fertilizantes foram colocados nos recipientes plásticos previamente abastecidos com 40 g de solo/sílica e cobertos com outros 60 g (figura S5).

Os solos e a sílica nos recipientes foram umedecidos com água destilada para manter o teor de água na tensão de 10 kPa. Para a determinação da capacidade de campo, amostras de solo foram submetidas a diferentes tensões pelo método de placas porosas de Richards. As

amostras de solo/sílica foram saturadas em uma bandeja de plástico por elevação gradual de uma lâmina de água até atingir cerca de 2/3 da altura do cilindro volumétrico por 48 horas. Em seguida, foram retiradas da bandeja para medir a massa da água correspondente ao ponto de saturação (0 kPa), e foram levadas para câmara de Richards e submetidas a 3 pressões: 6 kPa, 10 kPa e 33 kPa. Ao atingir cada pressão, as amostras foram retiradas da câmara e pesadas e após a última pressão, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas e em seguida pesadas. O teor de água em cada pressão foi determinado pela diferença entre o peso das amostras na pressão e o peso seco em estufa.

Durante a incubação, a umidade dos solos/sílica foi monitorada no intervalo de 5 dias com base no peso total dos recipientes utilizando uma balança de precisão modelo AY220 (Shimadzu do Brasil, São Paulo, SP). Quando necessário foi adicionada água destilada para a manutenção do teor de água na capacidade de campo do respectivo solo. Os frascos contendo os solos/sílica e os fertilizantes foram mantidos em uma sala de incubação (figura S5) com temperatura média de 25°C, pelos períodos de 12 horas, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 dias após o início da incubação. Decorrido o período de incubação, os frascos foram retirados da sala de incubação, os sachês separados do solo/sílica e os teores de K disponível foram determinados.

5.6.1 - Determinação dos teores de K do solo

Os teores de K do solo foram determinados após extração com solução Mehlich-1 de acordo com a metodologia de Teixeira et al. (2017). Resumidamente, após a retirada dos sachês, os solos foram secos ao ar e homogeneizados e o K extraído com a solução Mehlich-1 na proporção de 10:100 (m/v) de solo: Mehlich-1 (Wang et al., 2018). 10 g de solo e 100 mL de Mehlich-1 foram adicionados em um Becker de 250 mL, em seguida a mistura foi agitada por cerca de 5 minutos a 190 rpm em mesa agitadora circular horizontal modelo Tec-1401 (Tecnal, Piracicaba, SP). Posteriormente, foi feita a leitura de K em fotômetro de chama digital (Benfer PHS, São Paulo, SP, Brasil).

5.6.2 - Cinética de liberação de K e análise estatística

Os dados de K liberado ao longo do tempo de incubação foram ajustados por meio dos seguintes modelos de regressão não lineares:

$$\text{Equação exponencial de 1ª ordem: } K = a(1 - e^{-bt}) \quad (1)$$

$$\text{Equação de Michaelis-Menten: } K = \frac{at}{b+t} \quad (2)$$

$$\text{Equação de Toth: } K = \frac{at}{(b+t^c)^{1/c}} \quad (3)$$

$$\text{Equação de Gompertz: } K = ae^{-e^{-\frac{(t-t_0)}{b}}} \quad (4)$$

Onde, K = teor de K liberado (mg kg^{-1}); t = tempo de incubação (dias) e a , b e c são as constantes da taxa de liberação calculados pelos quatro modelos acima. A escolha do modelo que melhor representa a distribuição dos dados foi realizada com bases nos critérios de significância estatística (valor de p), coeficiente de determinação (R^2) e do critério de informação de Akaike (AIC), conforme apresentado na tabela S1.

5.6.3 – Avaliação do tipo de liberação e longevidade dos fertilizantes

O modelo de regressão escolhido foi utilizado para determinar a longevidade dos fertilizantes que indica se o fertilizante é de liberação lenta ou não. De acordo com a regulamentação do comitê europeu de padronização (CEN), os fertilizantes de liberação lenta ou controlada não devem liberar mais de 15% do total fornecido do nutriente alvo em 24 horas; não mais do que 75% em 28 dias; e pelo menos 75% liberado dentro no prazo estimulado pelo fabricante (Trenkel, 2010).

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

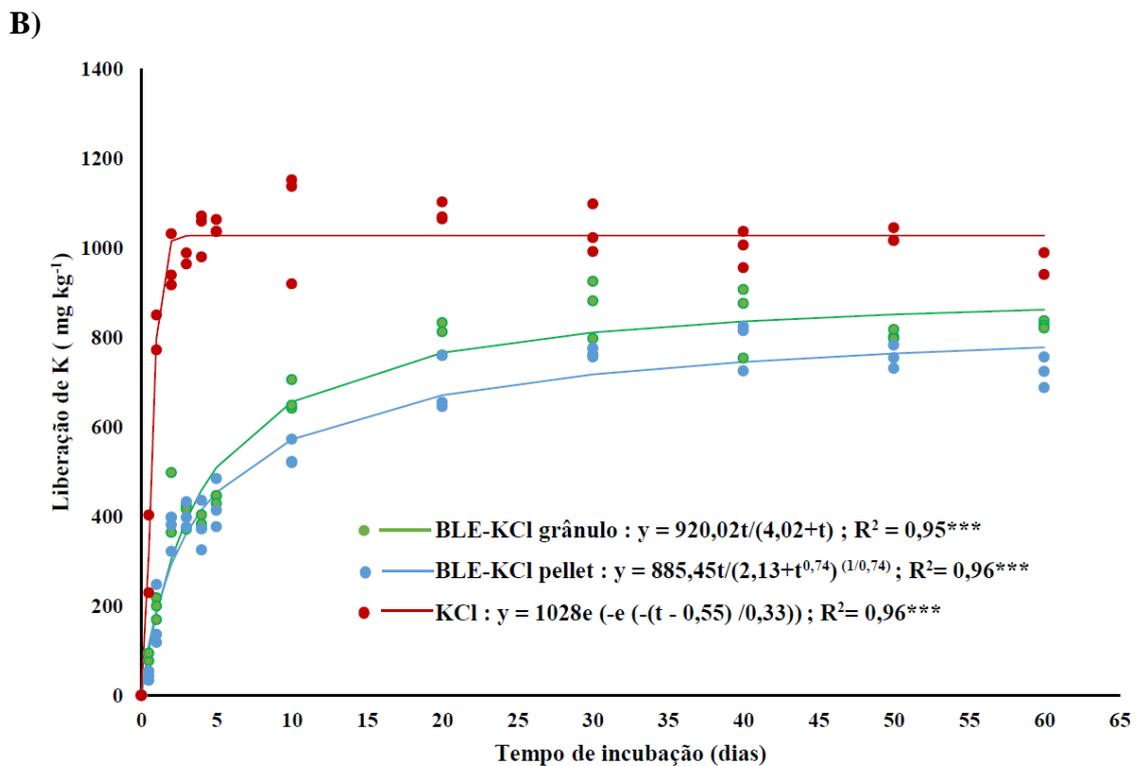
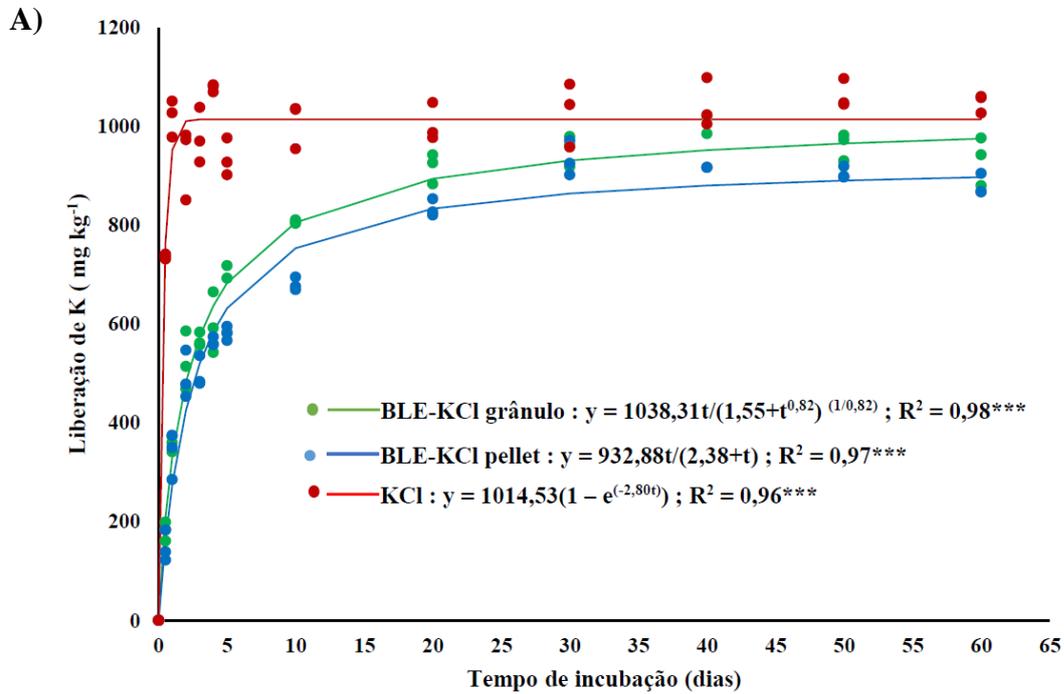
Os indicadores de ajuste dos modelos de regressão são apresentados na tabela S1. Todos os modelos descreveram adequadamente a cinética de liberação de K com R^2 superiores a 0,92 sugerindo que a liberação de K dos fertilizantes segue um padrão bem definido. Todavia, os modelos de Michaelis-Mentem e de Toth descreveram melhor a liberação do K dos BLE-K na forma de pellet e grânulo com R^2 maior que 0,95 a 1% de significância e menores valores de AIC.

6.1 - Liberação de K dos BLE-K e do KCl

A figura 2 mostra a dinâmica de liberação de K dos BLE-K e do KCl mineral nos diferentes tipos de solo e na sílica pura. Todos os BLE-Ks, tanto na forma de pellet como de grânulos apresentaram uma liberação mais lenta de K em comparação ao KCl mineral para ambos os tipos de solo e a sílica. O KCl puro teve uma rápida dissolução na qual, em apenas dois dias, aproximadamente 80% do K desse fertilizante mineral havia sido liberado, e com 10 dias após a aplicação, todo o fertilizante havia sido solubilizado. Nesse intervalo de 10 dias, o teor de K liberado do fertilizante a base de biochar na forma de pellet na sílica, solo arenoso e argiloso foi de 635,76, 572,21 e 753,69 mg kg⁻¹, respectivamente. Esses valores correspondem a 51,06, 45,97 e 60,54% do K total aplicado, respectivamente. Enquanto o teor de K liberado pelo BLE-K na forma de grânulo na sílica, solo arenoso e argiloso foi de 698,99, 656,17 e 805,78 mg kg⁻¹, correspondendo a 56,14, 52,70 e 64,72% de K, respectivamente. Esses resultados demonstram a capacidade dos biochars enriquecidos em reduzir a taxa de liberação do K. O KCl é o fertilizante potássico mais utilizado no Brasil devido à sua alta solubilidade, porém apresenta grandes perdas por lixiviação quando aplicados de forma excessiva (Rosolem et al., 2006, 2010), mesmo em solos que possuem média e alta CTC (Ernani et al., 2007; Werle et al., 2008). Além disso, a aplicação excessiva desse fertilizante no solo para repor o teor de K pode acarretar em acúmulo de cloro uma vez que contem cerca de 47% desse elemento na sua composição. Altas concentrações de cloro no solo podem ser tóxico para plantas e consequentemente reduzir a produtividade das culturas (Khan et al., 2014). Além disso, altas doses de KCl alteram o potencial osmótico no sulco de plantio podendo causar desidratação e redução do poder germinativo das sementes (Wang et al., 2009).

Entre os BLE-Ks, o fertilizante na forma de pellet teve uma liberação mais lenta do que os fertilizantes na forma de grânulos, e a taxa de liberação foi distinta entre os tipos de solos na seguinte ordem argiloso > solo arenoso > sílica. Aos 60 dias, a liberação acumulada de K dos

BLE-Ks na forma de pellet e grânulo foi de 749,03 mg kg⁻¹ (60,16% do total aplicado) e 808,02 mg kg⁻¹ (64,90%) na sílica; 777,99 mg kg⁻¹ (62,49%) e 862,24 mg kg⁻¹ (69,26%) no solo arenoso; e 897,32 (72,07%) e 975,25 mg kg⁻¹ (78,33%) no solo argiloso.



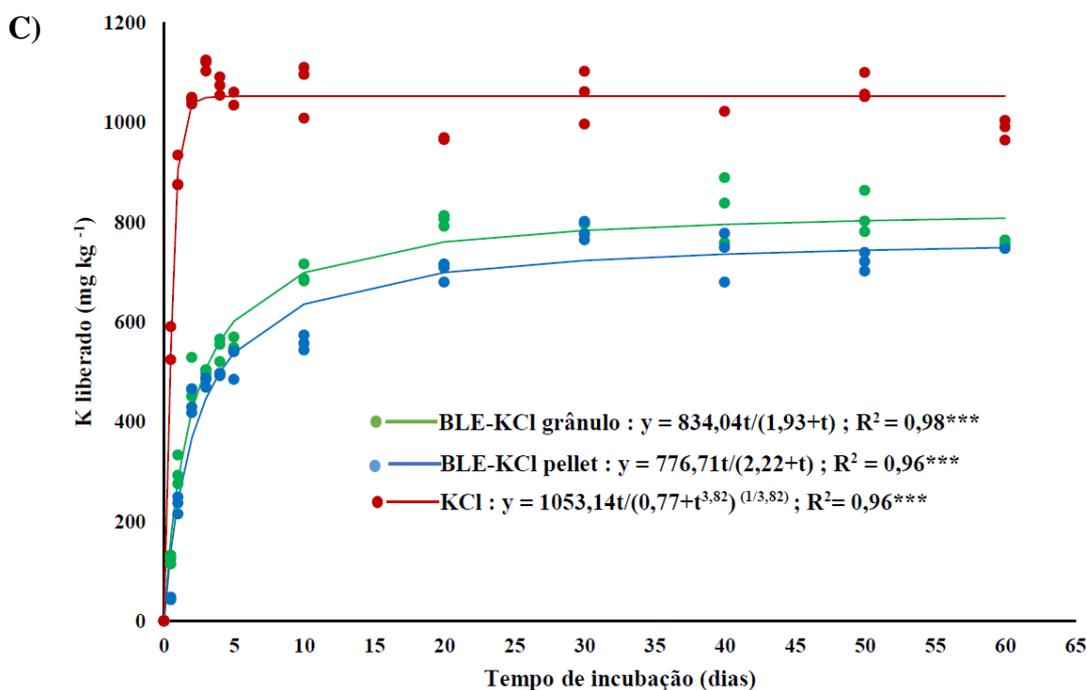


Figura 2: Liberação de K (mg kg^{-1}) dos BLE-K e KCl mineral ao longo do tempo (dias) no solo argiloso (A), arenoso (B) e na sílica (C). *** = $p < 0,001$

6.2 - Mecanismo de liberação lenta de K dos BLE-K

Os modelos de regressão utilizados para descrever a cinética de liberação de K (figura 2) comprovam que os BLE-Ks possuem uma liberação mais lenta de K quando comparados ao fertilizante mineral KCl. Conforme estipulado pela regulamentação do comitê europeu de padronização (CEN), um fertilizante de liberação lenta deve atender os seguintes critérios: (1) menos de 15% dos nutrientes devem ser liberados em 24 horas e (2) menos de 75% deve ser liberada em 28 dias (Trenkel 2010). No presente trabalho, apesar dos BLE-Ks terem apresentado liberação mais lenta do K em comparação ao fertilizante KCl mineral, eles não atenderam aos dois critérios estabelecidos pela CEN pois liberaram mais de 15% em 24 horas. Somente o BLE-K na forma de grânulo, incubado no solo arenoso, se enquadrou nesses dois critérios.

Embora os critérios adotados pelo CEN tenham ampla aceitação internacional, ainda há algumas divergências quanto aos parâmetros que melhor definem um fertilizante de liberação lenta uma vez que existe uma grande variedade desses fertilizantes produzidos de diferentes materiais tanto orgânico como inorgânico, e de diferentes tecnologias (Chen et al., 2018; Zhou et al., 2018; Kottegoda et al., 2017). Portanto, é de suma importância que haja mais estudos

para avaliar fertilizantes de liberação lenta com mais precisão, levando em conta os mecanismos, modelos matemáticos e taxa de liberação para que critérios mais abrangentes sejam estabelecidos e padronizados. Além disso, critérios específicos para fertilizantes a base de biochar devem ser estabelecidos em trabalhos futuros.

De maneira geral, um fertilizante de liberação lenta é um fertilizante que libera nutrientes no solo por um período maior que um fertilizante tradicional de forma que a disponibilidade de nutrientes para absorção pelas plantas seja substancialmente prolongada (Yamamoto et al., 2016). Nesse sentido, tanto o BLE-K na forma de pellet como na forma de grânulo podem ser considerados fertilizantes de liberação lenta pois retardaram a liberação do K nos solos/sílica quando comparados com o KCl mineral, contribuindo assim para redução das perdas de K e aumento da eficiência do uso do fertilizante.

A liberação gradual do potássio de fertilizantes a base de biochar é resultado de diversos fatores que interagem entre si de forma simultânea e complexa como a alta área de superfície que permite a maior adsorção do K na superfície (Gwenzi et al., 2018; Lateef et al., 2019); microestrutura porosa complexa que dificulta a difusão de água na matriz e confere proteção à fração solúvel do K (An et al., 2020; Pogorzelski et al., 2020); carga superficial e múltiplos grupos de funcionais que permite a retenção de íons de K através de adsorção física e química resultando em compostos com baixa solubilidade (Carneiro et al., 2021; Luo et al., 2021; Das et al., 2021). Os mecanismos de adsorção do K incluem: complexação superficiais e de esferas internas, troca de íons na superfície, co-precipitação, atração eletrostática e interações de cátion entre íons soluto e anéis aromáticos de biochar (Ye et al., 2019). A carboxila é o principal grupo funcional responsável pela complexação superficial com cátion metálico devido à formação de ligações C-O, enquanto a hidroxila reage com os cátions metálicos via complexação interna (Sawalha et al., 2007; Lu et al., 2012). Além disso, esses grupos funcionais podem sofrer ionização em ambiente alcalino adquirindo cargas negativas e com isso exercer uma atração eletrostática nos cátions metálicos como K. Portanto, quanto maior o número de carboxila e hidroxila no biochar, maior será a adsorção de K e mais lenta a liberação (Ye et al., 2019).

As tecnologias de granulação e peletização também podem reduzir a liberação de K (Kim et al., 2014; Gwenzi et al., 2018; Fachini et al., 2022). Isso ocorre porque durante o processo de granulação e peletização, as partículas do fertilizante são forçadas umas contra as outras levando à redução do volume de poros e aumento da densidade (Reza et al., 2014). Além disso, os tamanhos dos pellets são maiores o que resulta num caminho mais longo de difusão de nutrientes e maior resistência mecânica (Jiang et al., 2014). Ligantes como a lignina e o

amido (Gwenzi et al., 2018; Fachini et al., 2022) assim como os materiais de revestimento (Das et al., 2021; An et al., 2021; Cheng et al., 2022) podem reduzir a desintegração do fertilizante e, portanto, reduzir a liberação do K. A presença de substâncias húmicas no biochar também pode ter contribuído para a liberação mais lenta do K (Fachini et al., 2021) pois funcionam como agentes quelantes e complexantes na formulação de fertilizantes organominerais, formando moléculas complexas com íons metálicos. Além disso, a própria natureza hidrofóbica do biochar pode impedir a difusão de água no interior do fertilizante e com isso reduzir a dissolução e liberação do K (Chia et al., 2015). Com base nesses fatores, foi elaborado um esquema (Figura 3) para mostrar os possíveis mecanismos que podem explicar a liberação de K dos BLE-Ks.

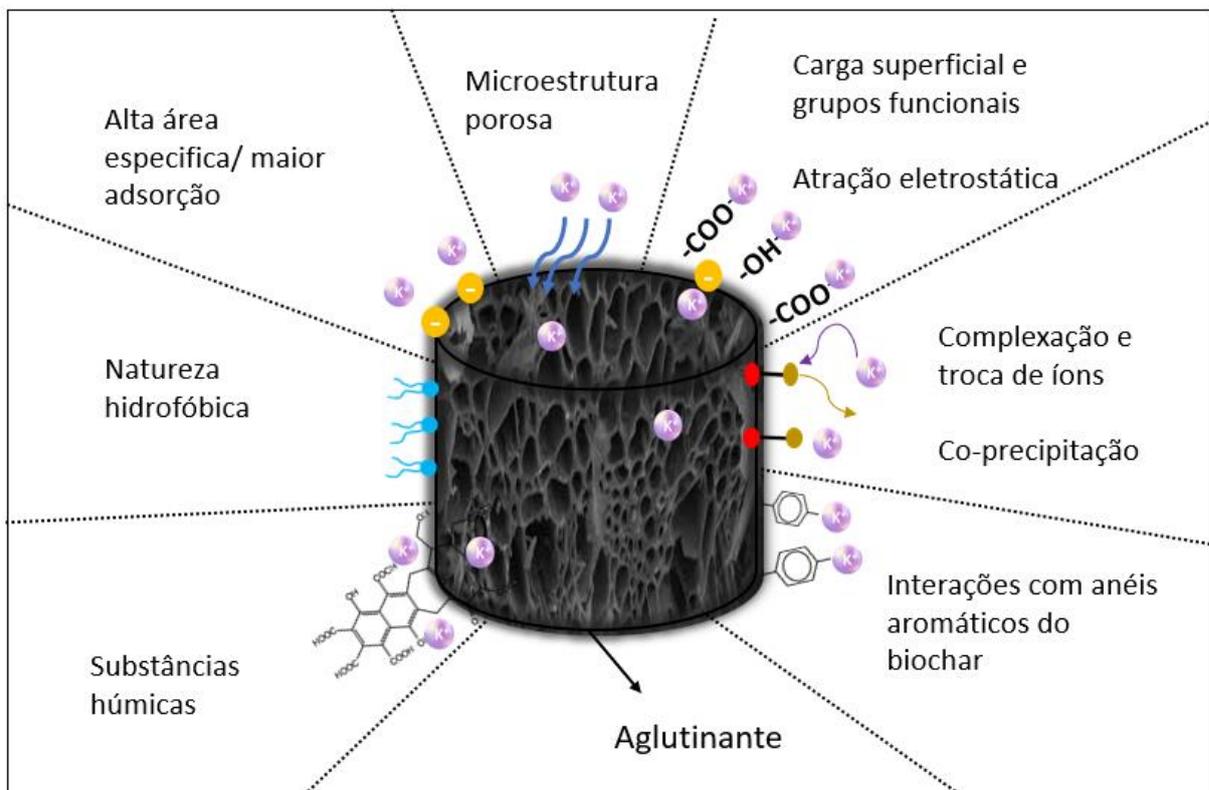


Figura 3: Esquema representativo das interações entre o biochar e o K que interferem na liberação de K nos BLE-Ks.

Alguns trabalhos com fertilizantes a base do biochar produzidos com diferentes tipos de biomassa e fontes de nutrientes, e usando distintas tecnologias de enriquecimento também comprovaram a liberação mais lenta do K desses fertilizantes. Piash et al. (2022) relataram uma

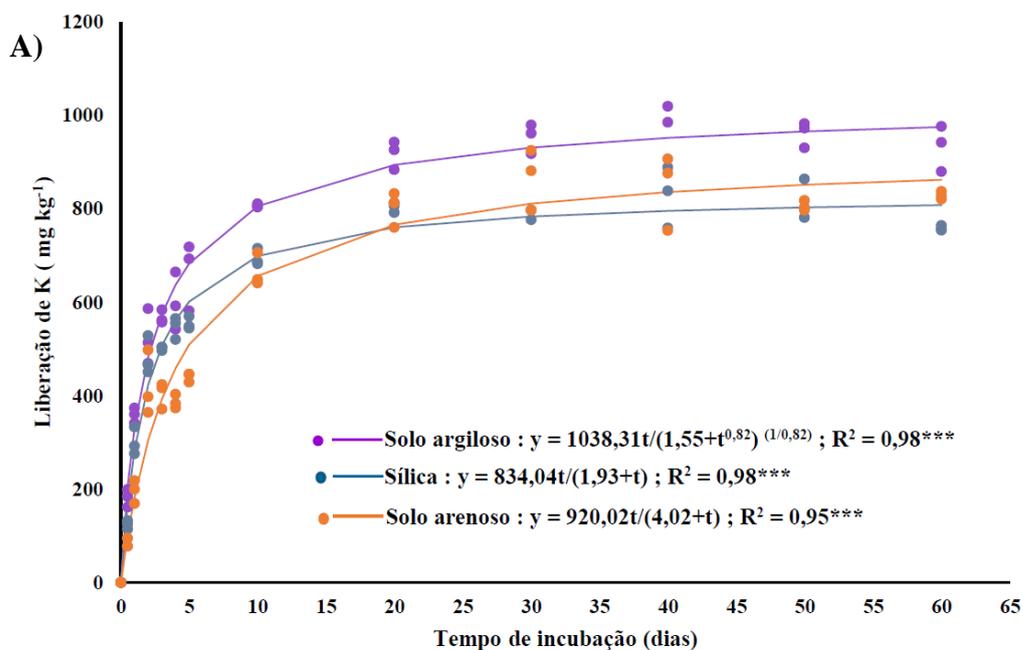
liberação de K 22% mais lenta em solo argiloso de um biochar de cama de frango enriquecido com Ca-bentonita em comparação ao biochar puro. Esse resultado foi atribuído à forte adsorção do K nos sítios de troca de íons da bentonita durante a copirólise. Ademais, a copirólise de argila e da biomassa pode resultar na formação de compostos hidrofóbicos como os compostos alquenos/alkanos, aromáticos (Reynolds et al, 2018; Cheng et al, 2022) que além de repelir água, promove a formação de ligações de hidrogênio e atração eletrostática entre K e o biochar (Xiao et al., 2018). No estudo realizado por Gwenzi et al. (2018), a liberação do K do biochar enriquecido com uma solução de NPK foi 1,5 vezes mais lenta que o fertilizante químico devido à alta porosidade do biochar que contribuiu para adsorção e proteção do íon de K. Da mesma forma, um fertilizante produzido pela copirólise de cama de frango e cinzas liberou menos de 80% do K em água após 28 dias de incubação (Wu et al., 2021). Segundo os autores, a formação de espécies de K estáveis como a microclina (KAlSi_3O_8) e a kalsilita (KAlSiO_4) contribuíram para a liberação mais lenta do K.

Diversos modelos matemáticos têm sido usados para descrever a liberação de K, entre elas a equação cinética de primeira ordem (Kim et al., 2014; An et al., 2021; Fachini et al., 2022), a equação de Elovich, a função potência, a função parabólica (Wu et al., 2021) e a equação de Higuchi (An et al., 2020). Todos esses modelos sugeriram que a liberação de K é controlada principalmente pelos processos de desorção e difusão. Além disso, a equação de Higuchi demonstra a distribuição homogênea do K na estrutura do fertilizante, uma vez que este modelo é adequado para um sistema no qual o soluto é dispersado de forma homogênea na matriz (Tan et al., 2014). A equação de Elovich sugere também que a liberação de K é um processo de difusão heterogênea em vez de simples difusão de partículas e função parabólica demonstra que a taxa de liberação depende da diferença na concentração do K entre o biochar e a solução aquosa (Wu et al., 2021). Com base nesses estudos, a liberação de K pelo biochar enriquecido pode ser dividida em 3 etapas: (1) a liberação inicial rápida da fração solúvel em água presente na superfície do biochar pelo processo de difusão rápida; (2) uma liberação mais lenta da fração pouco solúvel que se encontra nos poros e canais do biochar. Esse processo também ocorre por difusão, no entanto é mais lento que a fase precedente pois a rede de poros cria uma proteção física, limitando o acesso da água até essa fração situada no interior da matriz do biochar; e (3) a desintegração da fração insolúvel que é fortemente adsorvida à fase sólida. Após a aplicação no solo, a liberação de nutrientes deste reservatório insolúvel pode ocorrer através da degradação microbiana do fertilizante do biochar (Gwenzi et al., 2018; Li et al., 2019; Das et al, 2021; Fachini et al., 2022).

6.3 – Influência do tipo de solo na liberação lenta de K dos BLE-K

A dinâmica de liberação de K dos BLE-Ks e do KCl se comportou de forma semelhante em todos os tipos de solo e da sílica, ou seja, a textura do solo não influenciou de forma direta a liberação de K. No entanto, a taxa (velocidade) de liberação variou de acordo com a umidade de cada substrato/solo na tensão de 10 kPa de maneira que, para grânulos e pellets, o solo argiloso apresentou uma velocidade maior de liberação, seguido pelo solo arenoso e, por fim, a sílica (figura 3A, B). A liberação de nutrientes de um fertilizante depende de vários fatores como a solubilidade do fertilizante em solução, a forma física do fertilizante e o teor de água do solo/substrato (Adams et al., 2013). Portanto quanto maior o teor de água no solo, mais rápido foi a liberação do K.

Embora os teores de água tenham sido ajustados para uma mesma tensão de 10 kPa, correspondente à capacidade de campo, o teor de água foi diferente entre os solos. Na capacidade de campo, a umidade no solo argiloso, arenoso e na sílica foi de 29%, 14% e 16% respectivamente. Portanto, o maior teor de água pode ter favorecido a dissolução do fertilizante e com isso acelerado a liberação do K no solo argiloso, uma vez que os fertilizantes ficaram em contato direto com a água do solo.



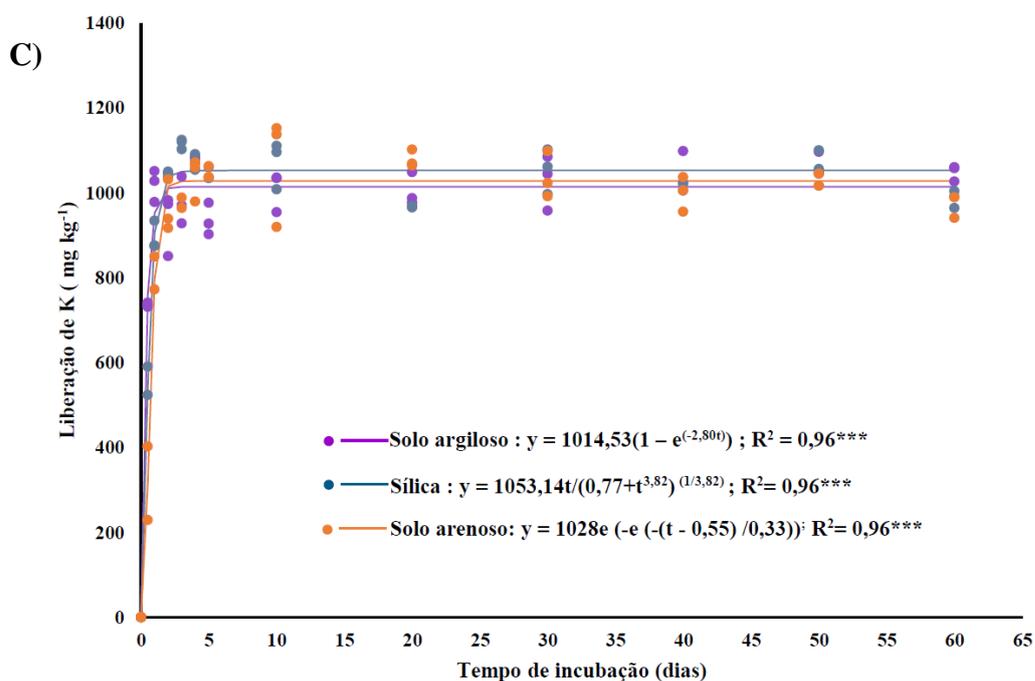
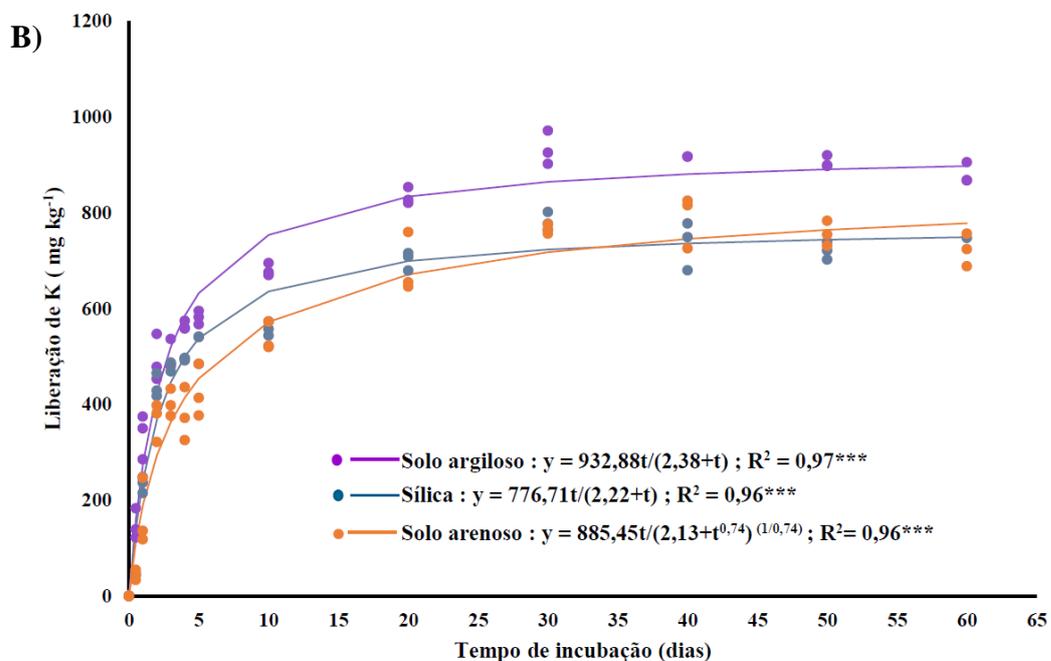


Figura 4: Liberação de K (kg mg⁻¹) do BLE-K na forma de grânulo (A), pellet (B) e KCl mineral (C) ao longo do tempo (dias) nos solos/sílica.

O teor de água retido é particularidade de cada solo e é dependente da ação conjunta das propriedades do solo com destaque para textura, estrutura e conteúdo de carbono orgânico do

solo. A retenção de água no solo é conduzida por dois tipos de forças matriciais; a força capilar que ocorre nos poros e a força de adsorção que ocorre na superfície dos coloides (Gloaguen et al., 2009). De forma geral, solos argilosos retém mais água que solos arenosos pois possuem partículas menores com maior área específica que favorece a maior adsorção de água na superfície dos coloides (Nascimento et al., 2010). Além disso, partículas menores criam poros com menor diâmetro (microporos) onde a força capilar é mais forte permitindo maior retenção de água (Giménez et al., 1997). Isso explica o maior teor de água obtido no Latossolo Vermelho nesse experimento.

A sílica pura apresentou um teor de umidade maior que o solo arenoso no qual o teor de argila é maior. Esse fenômeno pode ser resultado da granulometria da sílica que apresenta partículas mais finas que as partículas do solo arenoso. Segundo Mecke et al. (2002), o comportamento físico-hidráulico dos solos arenosos varia de acordo com a granulometria da fração areia. Solos arenosos com partículas mais finas têm maior retenção de água do que solos arenosos com partículas mais grossas pois as frações de areia fina e muito fina, com diâmetros menores, permitem maior área superficial, aumentando os filmes de água entre as partículas e conseqüentemente levando a maior retenção de água (Fidalski et al. 2013). Parahyba et al. (2019) relataram que altos valores de areia média e fina ($< 0,5 - 0,25$ mm e $< 0,10 - 0,05$ mm, respectivamente) nos solos arenosos promoveram uma rede de distribuição capilar com poros de menor diâmetro, permitindo uma movimentação mais lenta e uma maior retenção de água entre as partículas do solo, promovendo assim menor perda de água por percolação e maior armazenamento de água nesses solos.

Observa-se que para o BLE-K tanto na forma de pellet e de grânulo, a taxa liberação do K na sílica no início do experimento foi um pouco mais intensa que no solo arenoso o que corrobora com o maior teor de água na sílica. Porém, após aproximadamente 20 e 30 dias, a liberação foi desacelerada, tornando-se mais lenta que no solo arenoso para os grânulos e pellets respectivamente. Esse fenômeno pode ser atribuído à ação conjunta da condutividade hidráulica e aos mecanismos de liberação de nutrientes do fertilizante. A sílica, embora possua teor de água maior que o solo arenoso, tem uma condutividade mais baixa devido a sua granulometria extremamente pequena que resulta na formação de poros muito pequenos. Poros muito pequenos dificultam a movimentação de água no perfil (Parahyba et al., 2019). Quando a água foi adicionada na sílica pela primeira vez, acredita-se que pela quantidade ser maior que no solo arenoso, essa água conseguiu infiltrar e atingir o BLE-K mais rápido, liberando assim a fração solúvel em água presente na superfície do biochar que corresponde à primeira etapa de liberação

(Gwenzi et al., 2018; Li et al., 2019; Das et al., 2021; Fachini et al., 2022). Subsequentemente, a água foi adicionada em pouca quantidade com o intervalo de 5 dias apenas para manter o teor de água constante.

Sabe-se que a segunda fase de liberação consiste na dissolução da fração menos solúvel do K que se encontra nos poros do biochar (Das et al., 2021; Fachini et al., 2022). Essa etapa poderia ter ficado ainda mais lenta na sílica uma vez que a difusão de água dentro do biochar foi limitada não apenas pelos poros e canais do biochar, mas também pelos poros da própria sílica resultando numa liberação mais lenta.

6.4 – Influência da tecnologia de granulação e peletização na liberação do K

No presente trabalho, a liberação de K do BLE-K na forma de pellet foi mais lenta em comparação com os grânulos independentemente do tipo de substrato demonstrando, portanto, que essa dinâmica é afetada pela forma do fertilizante.

Os pellets diferem dos grânulos não apenas pela técnica utilizada para a produção, mas também nas características físicas apresentadas. O processo de peletização consiste na compactação do biochar na presença ou ausência de aglutinantes ou ligantes, por meio da aplicação de força mecânica (Li et al., 2015; Mohammadi, 2020). Os pellets produzidos geralmente possuem formas regulares com alta estabilidade física e mecânica, alta densidade, hidrofobicidade, alta resistência mecânica e durabilidade (Hu et al., 2015; Xing et al., 2018).

Por outro lado, a granulação consiste na agitação por rotação do biochar em um tambor ou disco enquanto um líquido é pulverizado na superfície usando aspersores para a formação do grânulo, sem a aplicação de força mecânica. O uso de aglutinante nesse processo é imprescindível pois auxilia na aglomeração de partículas em grânulos (Bowden-Green e Briens, 2016). Os grânulos têm formato aproximadamente esférico e possuem maior densidade aparente, menor porosidade total e maior resistência mecânica que os biochars não granulados (Briens e Bowden-Green, 2020; Liao et al., 2022).

Durante a peletização, as partículas do biochar são pressionadas juntas, reduzindo o espaço poroso entre elas. O efeito ocasionado por essa compressão se traduz em aumento na densidade e diminuição na quantidade e volume dos poros (Reza et al., 2014; Kim et al., 2014). Esse efeito pode ser verificado no presente trabalho onde o BLE-K na forma de pellet apresentou maior densidade de partículas (dP), menor volume de poros (VP), menor volume de

microporos (VMP) e menor área superficial (AS) que os BLE-K na forma de pellet (Tabela 2). Em função dessas propriedades, torna-se difícil a difusão da água no interior do fertilizante o que desfavorece a solubilização da fonte mineral contribuindo assim para a liberação mais lenta do K. Ademais, em virtude da menor AS, um pellet comparado ao mesmo peso do grânulo, está com menor contato com água e conseqüentemente menos suscetível a solubilização. O BLE-K na forma de grânulo por sua vez apresentou uma estrutura mais porosa com maior AS, PV, MPV e menor dP permitindo uma maior entrada de água e maior liberação de K.

Fachini et al. (2022) demonstraram que a dinâmica de liberação de K na sílica é afetada pela tecnologia de enriquecimento e pela forma física do BLE-K, sendo a liberação mais lenta na ordem de pellet < grânulo < pó. Estudando a eficiência de dois fertilizantes produzidos a base de biochar de casca de café (CHB) e de cama de frango (PLB), Carneiro et al. (2021) concluíram que a maior liberação de P observada do CHB em relação ao PLB se deu não apenas pelas diferenças entre as matérias-primas, mas também pela sua maior área superficial específica que permitiu maior dissolução do fertilizante, liberando mais P para a solução. Resultados semelhantes foram obtidos por Kim e al. (2014) onde pellets de fertilizantes de biochar enriquecidos com 30 % de lignina e processados a 180° C apresentaram uma liberação mais lenta de K e P devido a maior estabilidade e durabilidade promovida por menor SA, menor PV e maior dP. Portanto, a diferença na forma física de fertilizantes a base do biochar pode resultar em taxas de liberação de nutrientes distintas ainda que forem produzidas pelas mesmas matérias primas.

7- CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho demonstram que o enriquecimento de biochar do lodo esgoto (BLE) com KCl deu origem a um novo fertilizante organomineral (BLE-K) com maior teor de K que o BLE e apresentando uma liberação mais lenta de K que o fertilizante KCl. A dinâmica de liberação do K foi afetada pela forma física apresentada pelo biochar enriquecido com KCl, de maneira que o BLE-K na forma de pellet exibiu uma liberação mais lenta que o BLE-K na forma de grânulo devido às suas características físicas como a maior dP, menor SA, PV e PMV. Com o teor de água mantido na capacidade de campo, com tensão de 10 kPa, os BLE-Ks não atenderam a todos os critérios de liberação lenta estabelecidos pelo CEN. No entanto, podem ser considerados fertilizantes de liberação lenta uma vez que retardaram a liberação do K durante todo o experimento quando comparado ao KCl mineral, e com isso possuem um maior potencial para redução das perdas de K via lixiviação e prolongar a disponibilidade desse nutriente para as plantas. Estudos futuros devem ser conduzidos para avaliar a lixiviação e adsorção do K do BLE-K no perfil de diferentes tipos de solo, e também avaliar o potencial agrônômico desse fertilizante em condições de campo com diferentes culturas de ciclos variados

Além dos benefícios agrônômicos, os novos BLE-Ks podem trazer alguns benefícios socioeconômicos e ambientais como a reciclagem do lodo de esgoto na agricultura, a redução na dependência de importação de fertilizantes minerais uma vez que a aplicação do BLE-K nas lavouras pode diminuir a necessidade de altas doses desses fertilizantes. Consequentemente, o uso de BLE-K pode contribuir com a redução dos custos de produção e promover uma agricultura mais sustentável. O custo de produção de uma tonelada de BLE-K é estimado em R\$ 1.080,07 (Tabela S2). Todavia, há necessidade de uma melhor avaliação econômica desse produto, levando em consideração outros sub produtos gerados durante a pirólise como o bio-óleo e o biogás que também podem gerar retornos financeiros. Por fim, mais estudos precisam ser conduzidos para testar novas tecnologias de enriquecimento para aprimorar esse fertilizante e reduzir ainda mais o custo de produção.

8- REFERÊNCIAS

- Adams, C., Frantz, J., Bugbee, B., 2013. Macro- and micronutrient-release characteristics of three polymer-coated fertilizers: theory and measurements. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176, 76–88.
- Adu-Gyamfi, R., Agyin-Birikorang, S., Tindjina, I., Manu, Y., Singh, U., 2019. Minimizing nutrient leaching from maize production systems in northern Ghana with one-time application of multi-nutrient fertilizer briquettes. *Science of the Total Environment*, 694, 133667.
- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- Ahmad, M., Usman, A.R.A., Al-Faraj, A.S., Ahmad, M., Sallam, A., Al-Wabel, M.I., 2018. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere*, 194, 327-339.
- An, X., Wu, Z., Yu, J., Cravotto, G., Liu, X., Li, Q., Yu, B., 2020. Copyrolysis of biomass, bentonite, and nutrients as a new strategy for the synthesis of improved biochar-based slow-release fertilizers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (8), 3181-3190.
- An, X., Wu, Z., Liu, X., Shi, W., Tian, F., Yu, B., 2021. A new class of biochar-based slow-release phosphorus fertilizers with high water retention based on integrated co-pyrolysis and co-polymerization. *Chemosphere*, 285, 131481.
- ASTM International, 2013. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM International, West Conshohocken.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., Locke, D.C., 2001. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage derived fertilizer. *Carbon*, 39 (13), 1971–1979.
- Biederman, L. A., Harpole, W. S., 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5 (2), 202–214.
- Bley, H., Gianello, C., Santos, L.S., Priscila, R.S., 2017. Nutrient release, plant nutrition, and potassium leaching from polymer-coated fertilizer. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 41, e0160142.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2020. *The Nature and Properties of Soils*, 13th ed.; Pearson Education Inc.: Upper Saddle River, NJ, USA, ISBN 9780130167637.

Brasil. Instrução Normativa nº61, 08 de julho de 2020. Ministro de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília, DF, 08 jul. 2020. p.33.

Brazil. Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply, 2017. The Official Methods of Analysis of Fertilizers and Correctives [WWW document]. URL. https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/manual-de-metodos_2017_isbn-978-85-7991-109-5.pdf, accessed: 01 October 2022. (In Portuguese).

Bowden-Green, B., Briens, L., 2016. An investigation of drum granulation of biochar powder. *Powder Technology*, 288, 249–254.

Briens, L., Bowden-Green, B., 2020. A comparison of liquid binders for drum granulation of biochar powder. *Powder Technology*, 367, 487–496.

British S., 1995. Fertilizers - determination of bulk density (loose). In: British - adopted European Standard equivalent to the modified version of ISO, 3944, 1992. The British Standards Institution, London, UK.

Bruun, E.W., Ambus, P., Egsgaard, H., Hauggaard-Nielsen, H., 2012. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, 46, 73–79.

Butnan, S., Deenik, J.L., Toomsan, B., Antal, M.J., Vityakon, P., 2015. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma*, 237–238, 105–116.

Carneiro, J.S.S., Ribeiro, I.C.A., Nardis, B.O., Barbosa, C.F., Lustosa Filho J.F., Melo, L.C.A., 2021. Long-term effect of biochar-based fertilizers application in tropical soil: Agronomic efficiency and phosphorus availability. *Science of the Total Environment*, 760, 143955.

Clare, A., Shackley, S., Joseph, S., Hammond, J., Pan, G.X., Bloom, A., 2014. Competing uses for China's straw: the economic and carbon abatement potential of biochar. *GCB Bioenergy*, 7, 1272–1282.

Chen, L, Chen, Q., Rao, P., Yan, L., Shakib, A., Shen, G., 2018. Formulating and optimizing a novel biochar-based fertilizer for simultaneous slow-release of nitrogen and immobilization of cadmium. *Sustainability*, 10, 2740.

- Chen, S., Yang, M., Ba, C., Yu, S., Jiang, Y., Zou, H., Zhang, Y., 2018. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Science of the Total Environment*, 615, 431–37.
- Cheng, J., Liao, Z., Hu, S-C., Geng, Z-C., Zhu, M-Q., Xu, W-Z., 2022. Synthesis of an environmentally friendly binding material using pyrolysis byproducts and modified starch binder for slow-release fertilizers. *Science of the Total Environment*, 819, 153146.
- Chew, J., Zhu, L., Nielsen, S., Graber E., Mitchell, D.R.G., Horvat, J., Mohammed, M., Liu, M., van Zwieten, L., Donne, S., Munroe, P., Taherymoosavi, S., Pace, B., Rawal, A., Hook, J. Marjo, C., Thomas, D.S., Pan, G., Li, L., Bian, R., McBeath, A., Bird, M., Thomas, T., Husson, O., Solaiman, Z., Joseph, S., Fan, X., 2020. Biochar-based fertilizer: Supercharging root membrane potential and biomass yield of rice. *Science of the Total Environment*, 713, 136431.
- Chia, C.H., Singh, B.P., Joseph, S., Graber, E.R., Munroe, P., 2014. Characterization of an Enriched Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 26-34.
- Chia, C.H.; Downie, A.; Munroe, P., 2015. Characteristics of biochar: Physical and structural properties. In: Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management. Science, Technology and Implementation*, Earthscan, London. 2:89-109.
- Conte, P., Laudicina, V.A., 2017. Mechanisms of organic coating on the surface of a poplar biochar. *Current Organic Chemistry*, 21 (6), 559–565.
- Dad, F. P., Khan, W., Tanveer, M., Ramzani, P. M. A., Shaukat, R., Mukhtadir, A., 2021. Influence of iron-enriched biochar on Cd Sorption, its ionic concentration and redox regulation of radish under cadmium toxicity. *Agriculture*, 11, 1.
- Darby, I., Xu, C.Y., Wallace, H.M., Joseph, S., Pace, B., Bai, S.H., 2016. Short-term dynamics of carbon and nitrogen using compost, compost-biochar mixture and organo-mineral biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 11267-11278.
- Das, S.K., Ghosh, K.G., 2021. Developing biochar-based slow-release N-P-K fertilizer for controlled nutrient release and its impact on soil health and yield. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02069-6>.
- Dong, D., Wang, C., Van Zwieten, L., Wang, H., Jiang, P., Zhou, M., Wu, W., 2020. An effective biochar-based slow-release fertilizer for reducing nitrogen loss in paddy fields. *Journal of Soils and Sediments*, 20, 3027–3040.

Downie, A., Crosky, A., Munroe, P., 2009. Physical Properties of Biochar. In: Lehmann, J. and Joseph, S., Eds., *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London. 13–32.

Elkhlifi, Z., Kamran, M., Maqbool, A., El-Naggar, A., Ifthikar, J., Parveen, A., Bashir, S., Rizwan, M., Mustafa, A., Irshad, S., Ali, S., Chen, Z., 2021. Phosphate-lanthanum coated sewage sludge biochar improved the soil properties and growth of ryegrass in an alkaline soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 216, 112173.

Ernani, P. R., Bayer, C., Almeida, J.A., Cassol, P.C., 2007. Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, (31) 2, 393-402.

Fachini, J., Coser, T.R., Araújo, A.S., Vale, A.T., Jindo, K., Figueiredo, C.C., 2021. One-year residual effect of sewage sludge biochar as a soil amendment for Maize in a Brazilian Oxisol. *Sustainability*, 13, 2226.

Fachini, J., Figueiredo, C.C., Frazão, J.J., Rosa, S.D., Silva, J., Vale, A.T., 2021. Novel K-enriched organomineral fertilizer from sewage sludge-biochar: Chemical, physical and mineralogical characterization. *Waste Management*, 135, 98-108.

Fachini, J., Figueiredo, C.C., Vale, A.T., 2022. Assessing potassium release in natural silica sand from novel K-enriched sewage sludge biochar fertilizers. *Journal of Environmental Management*, 314, 115080.

Fang, L., Li, J-s., Donatello, S., Cheeseman, C.R., Poon, C.S., Tsang, D.C.W., 2019. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118853.

Faria, W.M., Figueiredo, C.C., Coser, T.R., Vale, A.T., Schneider, B.G., 2018. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64, 505-519.

Farrar, M.B., Wallace, H.M., Xu, C.Y., Nguyen, N.T.T., Tavakkoli, E., Joseph, S., Bai, S.H., 2018. Short-effects of organo-mineral enriched biochar fertilizer on ginger yield and nutrient cycling. *Journal of Soils and Sediments*, 19, 668-682.

- Fidalski, J., Tormena, C.A., Alves, S.J., Auler, P.A.M., 2013. Influência das frações de areia na retenção e disponibilidade de água em solos das formações Caiuá e Paranavaí. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 37, 613-621.
- Figueiredo, C.C., Chagas, J.K.M., Silva, J., Paz-Ferreiro, J., 2019. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. *Geoderma*, 344, 31-39.
- Figueiredo, C.C., Lopes, H., Coser, T., Vale, A., Busato, J., Aguiar, N., Novotny, E., Canellas, L., 2018. Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64, 881-889.
- Figueiredo, C.C., Pinheiro, T.D., Oliveira, L.E.Z., Araujo, A.S., Coser, T.R., Paz-Ferreiro, J., 2020. Direct and residual effect of biochar derived from biosolids on soil phosphorus pools: A four-year field assessment. *Science of the Total Environment*, 739, 140013.
- Fristák, V., Pipíska, M., Soja, G., 2018. Pyrolysis treatment of sewage sludge: a promising way to produce phosphorus fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1772-1778.
- Gao, S., Homan-Krull, K., Bidwell, A.L., DeLuca, T.H., 2016. Locally produced wood biochar increases nutrient retention and availability in agricultural soils of the San Juan Islands, USA. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 233, 43-54.
- Gascó, G., Cely, P., Paz-Ferreiro, J., Plaza, C., Méndez, A., 2016. Relation between biochar properties and effects on seed germination and plant development. *Biological Agriculture & Horticulture*, 32, 237-247.
- Giménez, D., Perfect, E., Rawls, W.J., Pachepsky, Y.A., 1997. Fractal Models for Predicting Soil Hydraulic Properties: A Review. *Engineering Geology*, 48, 161-183.
- Gloaguen, T.V., Pereira, F.A.C., Gonçalves, R.A.B., Paz, V.S., 2009. Sistema de extração seqüencial da solução na macro e microporosidade do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3 (5), 544-550.
- Gondek, K., Mierzwa-Hersztek, M., Kopeć, M., Mróz, T., 2018. The influence of biochar enriched with magnesium and sulfur on the amount of perennial ryegrass biomass and selected chemical properties and biological of sandy soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49, 1257-1265.

- Gonzaga, M.I.S., Mackowiak, C.L., Comeford, N.B., Moline, E.F.V., Shirley, J.P., Guimarães, D.V., 2017. Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. *Soil & Tillage Research*, 165, 59-65.
- Goulding, K.; Jarvis, S.; Whitmore, A., 2008. Optimizing nutrient management for farm systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 363, 667–680.
- Gwenzi, W., Muzava, M., Mapanda, F., Tauro, T.P., 2016. Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe. *Journal of Integrative Agriculture*, 15, 1395-1406.
- Gwenzi, W., Nyambishi, T.J., Chaukura, N., Mapope, N., 2018. Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 405–414.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Nelson, P.F., 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* 78, 1167-1171.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Nelson, P.F., 2015. Comparative assessment of the effect of wastewater sludge biochar on growth, yield and metal bioaccumulation of cherry tomato. *Pedosphere*, 25, 680–685.
- Hu, P., Zhang, Y., Liu, L., Wang, X., Luan, X., Ma, X., Chu, P.K., Zhou, J., Zhao, P., 2019. Biochar/struvite composite as a novel potential material for slow release of N and P. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 17152–17162.
- Hu, Q., Shao, J., Yang, H., Yao, D., Wang, X., Chen, H., 2015. Effects of binders on the properties of bio-char pellets. *Applied Energy*, 157, 508–516.
- Jassal, R.S., Johnson, M.S., Molodovskaya, M., Black, T.A., Jollymore, A., Sveinson, K., 2015. Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality. *Journal of Environmental Management*, 152, 140-144.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M., Bastos, A.C., 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144, 175–187.
- Jiang, E., Zhang, W., Qing, L., Wang, M., Luo, L., 2014. Study on preparation of granular biochar-based urea and property. *Journal of Northeast Agricultural University*, 45, 89–94.

Joseph, S., Anawar, H.M., Storer, P., Blackwell, P., Chia, C., Lin, Y., Munroe, P., Donne, S., Horvat, J., Wang, J., Solaiman, Z.M., 2015. Effects of enriched biochars containing magnetic iron nanoparticles on mycorrhizal colonisation, plant growth, nutrient uptake and soil quality improvement. *Pedosphere*, 25, 749–760.

Karim, A.A., Kumar, M., Mohapatra, S., Singh, S.K., Panda, C.R., 2019. Co-plasma processing of banana peduncle with phosphogypsum waste for production of lesser toxic potassium–sulfur rich biochar. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21 (1), 107–115.

Karim, A.A., Kumar, M., Singh, S.K., Panda, C.R., Mishra, B.K., 2017. Potassium enriched biochar production by thermal plasma processing of banana peduncle for soil application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 165–172.

Kasozi, G.N., Zimmerman, A.R., Nkedi-Kizza, P., Gao, M.B., 2010. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environmental Science and Technology*, 44, 6189–6195.

Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F., 2018. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. *Urban Development Series*, The World Bank, Washington, DC.

Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Masir, M. N., Taghavi, M., 2020. Synthesis modified biochar-based slow-release nitrogen fertilizer increases nitrogen use efficiency and corn (*Zea mays* L.) growth. *Biomass conversion and biorefinery*.

Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Arp, H.P.H., Zhu, Y., 2013. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. *Environmental Science and Technology*, 47, 8624–8632.

Khan, S.A., Mulvaney, R.L., Ellsworth, T.R., 2014. The potassium paradox: Implications for soil fertility, crop production and human health. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 29, 3-27.

Khanmohammadi, Z., Afyuni M., Mohammad Reza Mosaddeghi, M.R., 2017. Effect of sewage sludge and its biochar on chemical properties of two calcareous soils and maize shoot yield. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 63, 198-212.

- Kim, J.A., Vijayaraghavan, K., Reddy, D.H.K., Yun, Y.S., 2018. A phosphorus enriched biochar fertilizer from bio-fermentation waste: A potential alternative source for phosphorus fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, 196, 163–171.
- Kim, P., Hensley, D., Labbé, N., 2014. Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. *Geoderma* 234, 341–351.
- Kirchmann, H., Börjesson, G., Kätterer T., Cohen, Y., 2016. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. *Ambio*, 46, 143-154.
- Kizito, S., Luo, H., Lu, J., Bah, H., Dong, R., Wu, S., 2019. Role of nutrient-enriched biochar as a soil amendment during maize growth: exploring practical alternatives to recycle agricultural residuals and to reduce chemical fertilizer demand. *Sustainability*, 11, 3211.
- Kottegoda, N., Sandaruwan, C., Priyadarshana, G., Siriwardhana, A., Rathnayake, U.A., Arachchige, D.M.B., Kumarasinghe, A.R., Dahanayake, D., Karunaratne, V., Amaratunga, G.A., 2017. Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*, 11 (2), 1214–21.
- Kumar, A., Singh, E., Singh, L., Kumar, S., Kumar, R., 2021. Carbon material as a sustainable alternative towards boosting properties of urban soil and foster plant growth. *Science of the Total Environment*, 751, 141659.
- Lamastra, L., Suci, N.A., Trevisan, M., 2018. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 5, 10.
- Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Khan, M., Saleem, M., Rehman, S., 2019. Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nanocomposite e a potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11, 100212.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2015. *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation*. Second ed. Routledge, London.
- Lehmann, J., da Silva, J.P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B., 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249, 343–357.

- Li, H., Jiang, L.-B., Li, C.-Z., Liang, J., Yuan, X.-Z., Xiao, Z.-H., Xiao, Z.-H., Wang, H., 2015. Co-pelletization of sewage sludge and biomass: The energy input and properties of pellets. *Fuel Processing Technology*, 132, 55–61.
- Li, Y., Cheng, J., Lee, X., Chen, Y., Gao, W., Pan, W., Tang, Y., 2019. Effects of biochar-based fertilizers on nutrient leaching in a tobacco-planting soil. *Acta Geochimistry*, 38 (1), 1–7.
- Liao, J., Liu, X., Hu, A., Song, H., Chen, X., Zhang, Z., 2020. Effects of biochar-based controlled release nitrogen fertilizer on nitrogen-use efficiency of oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Scientific Reports*, 10 (1), 1-14.
- Liao, W., Drake, J., Thomas, S.C., 2022. Biochar granulation enhances plant performance on a green roof substrate. *Science of Total Environment*, 813, 152638.
- Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Ziolkowski, A., Zwieten, L.V., Kimber, S., Rust, J., 2013. Chemical and structural analysis of enhanced biochars: Thermally treated mixtures of biochar, chicken litter, clay and minerals. *Chemosphere*, 91, 35–40.
- Liu, X., Liao, J., Song, H., Yang, Y., Guan, C., Zhang, Z., 2019. A Biochar-based route for environmentally friendly controlled release of nitrogen: urea-loaded biochar and bentonite composite. *Scientific Reports*, 9, 9548.
- Lu, H.L., Zhang, W.H., Yang, Y.X., Huang, X.F., Wang, S.Z., Qiu, R.L., 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Resources*, 46 (3), 854 - 862.
- Luo, C., Deng, Y., Inubushi, K., Liang, J., Zhu, S., Wei, Z., Guo, X., Luo, X., 2018. Sludge biochar amendment and alfalfa revegetation improve soil physicochemical properties and increase diversity of soil microbes in soils from a rare earth element mining wasteland. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 965.
- Luo, W., Qian, L., Liu, W., Zhang, X., Wang, Q., Jiang, H., Cheng, B., Ma, H., Wu, Z., 2021. A potential Mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients. *Science of the Total Environment*, 768, 144454.
- Lustosa Filho, J.F., Carneiro, J.S.C., Barbosa, C.F., Leite, A.A., Melo, L.C.A., 2019. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization, chemical assessment and availability to plants. *Soil and Tillage Research*, 194, 104298.

- Lustosa Filho, J.F., Carneiro, J.S.C., Barbosa, C.F., Lima, K.P., Leite, A.A., Melo, L.C.A., 2020. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. *Science of the Total Environment*, 709, 136028.
- Ma, Y.L., Matsunaka, T., 2013. Biochar derived from dairy cattle carcasses as an alternative source of phosphorus and amendment for soil acidity. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 59, 628–641.
- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L., Thebo, A., 2015. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use. In: Drechsel P., Qadir M., Wichelns D. (eds) *Wastewater*. Springer, Dordrecht.
- Mecke, M., Westman, C.J., Ilvesniemi, H., 2002. Water retention capacity in coarse Podzol profiles predicted from measured soil properties. *Soil Science Society of American Journal*, 66, 1-11.
- Méndez, A., Cárdenas-Aguiar, E., Paz-Ferreiro, J., Plaza, C., Gascó, G., 2017. The effect of sewage sludge biochar on peat-based growing media, *Biological Agriculture & Horticulture*, (33)1, 40-51. doi: 10.1080/01448765.2016.1185645.
- Mohammadi, A., Venkatesh, G., Sandberg, M., Eskandari, S., Joseph, S., Granström, K., 2020. A Comprehensive Environmental Life Cycle Assessment of the Use of Hydrochar Pellets in Combined Heat and Power Plants. *Sustainability*, 12, 9026.
- Mosa, A., El-Ghamry, A., Tolba, M., 2018. Functionalized biochar derived from heavy metal rich feedstock: Phosphate recovery and reusing the exhausted biochar as an enriched soil amendment. *Chemosphere*, 198, 351–363.
- Najafi-Ghiri, M., Abtahi, A., Owliaie, H.R., Hashemi, S.S., Koohkan. H., 2011. Factors affecting potassium pools distribution in calcareous soils of Southern Iran. *Arid Land Research and Management*, 25 (4), 313–27. doi: 10.1080/15324982.2011.602177.
- Najafi-Ghiri, M., Boostani, H.R., Hardie, A.G., 2020. Investigation of biochars application on potassium forms and dynamics in a calcareous soil under different moisture conditions. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 68 (3), 325-339.
- Nardis, B.O., Carneiro, J.S.S., Souza, I.M.G., Barros, R.G., Melo, L.C.A., 2020. Phosphorus recovery using magnesium-enriched biochar and its potential use as fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 67, 1017-1030.

Nascimento, P.S., Bassoi, L.H., Paz, V.P.S., Vaz, C.M.P., Naime, J.M., Manieri, J.M., 2010. Estudo comparativo de métodos para a determinação da curva de retenção de água no solo. *Irriga, Botucatu*, 15 (2), 193-207.

Nguyen, T.T.N., Wallace, H.M., Xu, C.Y., Xu, Z., Farrar, M.B., Joseph, S., Zwieten, L.V., Bai, S.H., 2017. Short-term of organo-mineral biochar and organic fertilizers on nitrogen cycling, plant photosynthesis, and nitrogen use efficiency. *Journal of Soils and Sediments*, 17, 2763-2774.

Öborn, I., Andrist-Rangel, Y., Askegaard, M., Grant, C. A., Watson, C. A., Edwards, A. C., 2005. Critical aspects of potassium management in agricultural systems. *Soil Use and Management*, 21, 102–112.

Oliveira, M.V.A.M., Villas Boas, R.L., 2008. Uniformidade de distribuição do potássio e do nitrogênio em sistema de irrigação por gotejamento. *Revista Engenharia Agrícola*, 28 (1), 95-103, 2008.

Parahyba, R.B.V., Araújo, M.S.B., Almeida, B.G., Rolim Neto, F.C., Sampaio, E.V.S.B., Caldas, A.M., 2019. Water retention capacity in Arenosols and Ferralsols in a semiarid area in the state of Bahia, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91, e20181031.

Paz-Ferreiro, J., Nieto, A., Méndez, A., Askeland, M.P.J., Gascó, G., 2018. Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(5), 956.

Penido, E.S., Martins, G.C., Mendes, T.B.M., Melo, L.C.A., Guimarães, I.R., Guilherme, L.R.G., 2019. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 326-333.

Piash, M.I., Iwabuchi, K., Itoh, T., 2022. Synthesizing biochar-based fertilizer with sustained phosphorus and potassium release: Co-pyrolysis of nutrient-rich chicken manure and Ca-bentonite. *Science of the Total Environment*, 822, 153509.

Pogorzelski, D., Lustosa Filho, J.F., Matias, P.C., Santos, W.O., Vergütz L., Melo, L.C.A., 2020. Biochar as composite of phosphate fertilizer: characterization and agronomic effectiveness. *Science of the Total Environment*, 743, 140604.

- Puga, A.P., Grutmacher, P., Cerri, C.E.P., Ribeiro, V.S., Andrade, C.A., 2020. Biochar-based nitrogen fertilizers: Greenhouse gas emissions, use efficiency, and maize yield in tropical soils. *Science of the Total Environment*, 704, 135375.
- Raij, B.V., 2011. Fertilidade do solo e manejo dos nutrientes. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute.
- Reynolds, A., Joseph, S.D., Verheyen, T.V., Chinu, K., Taherymoosavi, S., Munroe, P.R., Donne, S., Pace, B., van Zwieten, L., Marjo, C.E., Thomas, T., Rawal, A., Hook, J., 2018. Effect of clay and iron sulphate on volatile and water-extractable organic compounds in bamboo biochars. *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, 133, 22–29.
- Reza, M.T., Uddin, M.H., Lynam, J.G., Coronella, C.J., 2014. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends. *Biomass and Bioenergy*, 63, 229–238.
- Rosolem, C.A., Santos, F.P., Foloni, J.S.S, Calonego, J.C., 2006. Potássio no solo em consequência da adubação sobre a palha de milho e chuva simulada. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41 (6).
- Rosolem, C.A., Sgariboldi, T., Garcia, R.A., Calonego, J.C., 2010. Potassium leaching as affected by soil texture and residual fertilization in tropical soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 1934-1943.
- Sarfraz, R., Shakoor, A., Abdullah, M., Arooj, A., Hussain, A., Xing, S., 2017. Impact of integrated application of biochar and nitrogen fertilizers on maize growth and nitrogen recovery in alkaline calcareous soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 488–498.
- Sawalha, M.F., Peralta-Videa, J.R., Saupe, G.B., Dokken, K.M., Gardea-Torresdey, J.L., 2007. Using ftir to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass. *Chemosphere*, 66 (8), 1424-1430.
- Schmidt, H-P., Pandit, B.H., Cornelissen, G., Kammann, C.I., 2017. Biochar-based fertilization with liquid enrichment: 21 field trials covering 13 crop species in Nepal. *Land Degradation & Development*, 28, 2324-2342.
- Shao, Q., Ju, Y., Guo, W., Xia, X., Bian, R., Li, L., Li, W., Liu, X., Zheng, J., Pan, G., 2019. Pyrolyzed municipal sewage sludge ensured safe grain production while reduced C emissions in a paddy soil under rice and wheat rotation. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (9), 9244-9256.

Shaviv, A., 2005. Controlled Release Fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association Paris, France.

Shi, W., Ju, Y., Bian, R., Li, L., Joseph, S., Mitchell, D. R. G., Munroe, P., Taherymoosavi, S., Pan, G., 2020. Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. *Science of Total Environment*, 701, 134424.

Simonsson, M., Hillier, S., Öborn, I., 2009. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma*, 151, 109–120.

Soinne, H., Hovi, J., Tammeorg, P., Turtola, E., 2014. Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. *Geoderma*, 219, 162–167.

Sousa, A.T.C., Figueiredo, C.C., 2016. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. *Biological Agriculture & Horticulture*, 32, 127-138.

Sparks, D.L., 1987. Potassium dynamics in soils. *Advances in Soil Science*, 6, 1–63.

Swift, R.S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Summer, M.E., 1996. *Methods of soil analysis: Chemical methods*. Soil Science Society of America, 3, 1018-1020.

Tan, D., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Liu, D., Wang, L., Liu, H., He, H., 2014. Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite. *Applied Clay Science*, 96, 50–55.

Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G. *Manual de Métodos de Análise do Solo*, 3 ed.; Embrapa: Brasília, Brasil; 573p. 2017.

Tian, Y., Cui, L., Lin, Q., Li, G., Zhao, X., 2019. The sewage sludge biochar at low pyrolysis temperature had better improvement in urban soil and turf grass. *Agronomy*, 9, 156.

Tontti, T., Poutiainen, H., Heinonen-Tanski, H., 2016. Efficiently treated sewage sludge supplemented with nitrogen and potassium is a good fertilizer for cereals. *Land Degradation & Development*, 28, 742-751.

Trenkel, M.E., 2010. *Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. 2nd ed. Paris: International Fertilizer Industry Association; Accessed: 24 February 2021. Disponivel em:

https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2010_Trenkel_slow%20release%20book.pdf.

Troeh, F.R., Thompson, L.M., 2005. Soils and Soil Fertility, Sixth Ed Blackwell Publishing, Ames, Iowa.

United Nations, 2019. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. 2019. World Population Prospects 2019 [WWW Document]. URL <https://population.un.org/wpp/>(accessed 18.12.21).

USEPA, 1996. Method 3050B - acid digestion of sediments, sludges, and soils. [WWW document]. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3050b.pdf>. Acessado em: 05 de março de 2020.

Van Zwieten, L., Singh, B., Kimber, S., Murphy, D., Macdonald, L., Rust, J., Morris, S., 2014. An incubation study investigating the mechanisms that impact N₂O flux from soil following biochar application. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 53–62.

Velli, P., Manolikaki, I., Diamadopoulos, E., 2021. Effect of biochar produced from sewage sludge on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) growth, soil chemical properties and heavy metal concentrations. *Journal of Environmental Management*, 297, 113325.

Verheijen, F.G.A., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2009. Biochar application to soils - A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions; EUR 24099 EN, European Commission, Luxembourg, 149.

Wali, F., Naveed, M., Bashir, M.A., Asif, M., Ahmad, Z., Alkahtani, J., Alwahibi, M.S., Elshikh, M.S., 2020. Formulation of biochar-based phosphorus fertilizer and its impact on both soil properties and chickpea growth performance. *Sustainability*, 12, 9528.

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

Wang, L., Xue, C., Nie, X., Liu, Y., Chen, F., 2018. Effects of biochar application on soil potassium dynamics and crop uptake. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 181, 635-643.

- Wang, W., Kim, Y., Lee, H., Kim, K., Deng, X., Kwak, S. 2009. Analysis of antioxidant enzyme activity during germination of alfalfa under salt and drought stresses. *Plant Physiology and Biochemistry* 47, 570-577.
- Wen, P., Wu, Z., Han, Y., Cravotto, G., Wang, J., Ye, B-C., 2017. Microwave-assisted synthesis of a novel biochar-based slow- release nitrogen fertilizer with enhanced water-retention capacity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 7374–7382.
- Werle, R., Garcia, R.A., Rosolem, C.A., 2008. Lixiviação de potássio em função da textura e da disponibilidade do nutriente no solo. *Revista Brasileiro de Ciências do Solo*, 32, 2297-2305.
- Wu, W., Yan, B., Zhong, L., Zhang, R., Guo, X., Cui, X., Lu, W., Chen, G., 2021. Combustion ash addition promotes the production of K-enriched biochar and K release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127557.
- Xiao, X., Chen, B., Chen, Z., Zhu, L., Schnoor, J. L., 2018. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 52 (9), 5027–5047.
- Xie, S., Yu, G., Jiang, R., Ma, J., Shang, X., Wang, G., Wang, Y., Yang, Y., Li, C., 2021. Moderate sewage sludge biochar application on alkaline soil for corn growth: a field study. *Biochar*, 3, 135–147.
- Xing, X., Fan, F., Jiang, W., 2018. Characteristics of biochar pellets from corn straw under different pyrolysis temperatures. *Research Society of Open Science*, 5, 172346.
- Yamamoto, C. F., Pereira, E.I., Mattoso, L.H.C., T. Mattoso, Ribeiro, C., 2016. Slow release fertilizers based on urea/urea–Formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 287, 390–97.
- Yao, C., Joseph, S., Li, L., Pan, G., Lin, Y., Munroe, P., Pace, B., Taherymoosavi, S., Van Zwieten, L., Thomas, T., Nielsen, S., Ye, J., Donne, S., 2015. Developing more effective enhanced biochar fertilizers for improvement of pepper yield and quality. *Pedosphere*, 25 (5), 703–712.
- Ye, J., Zhang, R., Nielsen, S., Joseph, S., Huang, D., Thomas, T., 2016. A Combination of biochar–mineral complexes and compost improves soil bacterial processes, soil quality, and plant properties. *Frontiers in Microbiology*, 7, 372.

- Ye, Z., Zhang, L., Huang, Q., Tan, Z., 2019. Development of a carbon-based slow release fertilizer treated by bio-oil coating and study on its feedback effect on farmland application. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118085.
- Yeomans, J.C., Bremner, J.M., 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, 19, 1467-1476.
- Yue, Y., Cui, L., Lin, Q., Li, G., Zhao, X., 2017. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. *Chemosphere*, 173, 551-556.
- Zahoor, R., Dong, H., Abid, M., Zhao, W., Wang, Y., Zhou, Z., 2017. Potassium fertilizer improves drought stress alleviation potential in cotton by enhancing photosynthesis and carbohydrate metabolism. *Environmental and Experimental Botany*, 137, 73–83.
- Zancanaro de Oliveira, L.E., Nunes, R.S., Sousa, D.M.G., Figueiredo, C.C., 2020. Dynamics of residual phosphorus forms under different tillage systems in a Brazilian Oxisol. *Geoderma*, 367, 114254.
- Zhang, L.W., Shang, Z.B., Guo, K.X., Chang, Z.X., Liu, H.L., Li, D.L., 2019. Speciation analysis and speciation transformation of heavy metal ions in passivation process with thiol-functionalized nano-silica. *Chemical Engineering Journal*, 369, 979-987.
- Zhou, T., Wang, Y., Huang, S., Zhao, Y.C., 2018. Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. *Science of the Total Environment*, 615, 422–30.
- Zhu, B., Xu, Q.W., Zou, Y.G., Ma, S.M., Zhang, X.D., Xie, X.Y., Wang, L.C., 2020. Effect of potassium deficiency on growth, antioxidants, ionome and metabolism in rapeseed under drought stress. *Plant Growth Regulation*, 90, 455–466.
- Zoerb, C., Senbayram, M., Peiter, E., 2014. Potassium in agriculture -- Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology*, 171, 656–669.
- Zornoza, R., Moreno-Barriga, E., Acosta, J.A., Munoz, M.A., Faz, A., 2016. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, 144, 122-130.
- Zwetsloot, M. J., Lehmann, J., Bauerle, T., Vanek, S., Hestrin, R., Nigussie, A., 2016. Phosphorus availability from bone char in a P-fixing soil influenced by root-mycorrhizae-biochar interactions. *Plant and Soil*, 408, 95–105.

MATERIAL SUPLEMENTAR



Figura S1: Biochar de lodo de esgoto (BLE).

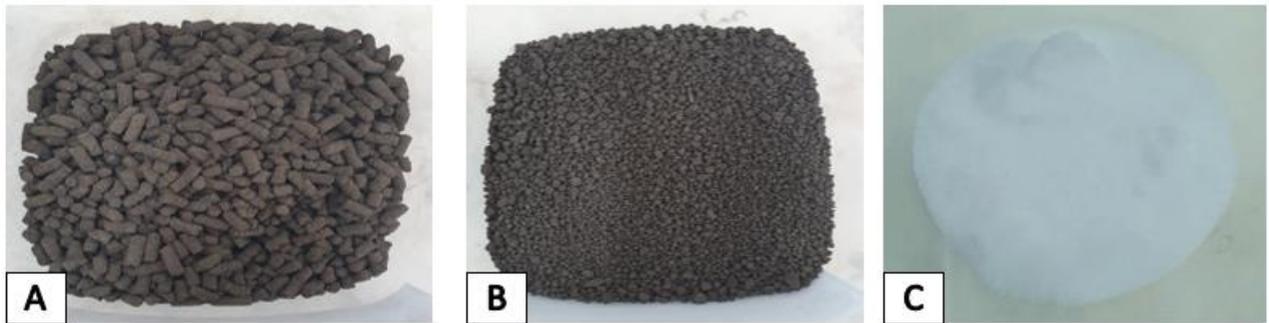


Figura S2: BLE-K na forma de pellet (A), grânulo (B), e KCl mineral (C).



Figura S3: Solo argiloso - Latossolo Vermelho (A), solo arenoso - Neossolo Regolítico (B) e areia de sílica (C).

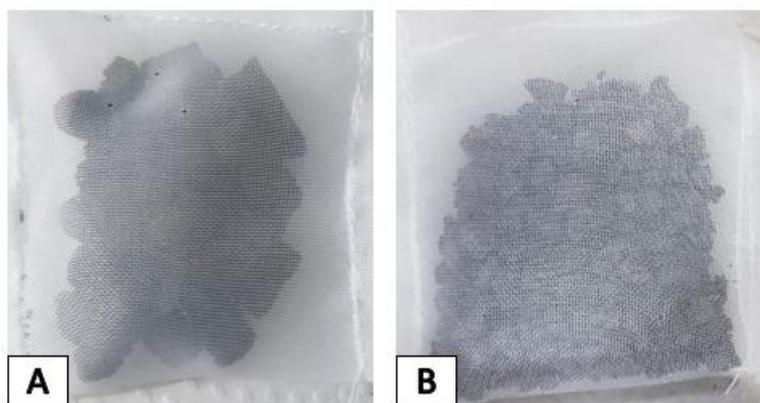


Figura S4: Sachês de poliéster selados com 5g de BLE-K na forma de pellet (A) e com 5g de BLE-K na forma de grânulo (B).



Figura S5: Sequência mostrando a montagem das unidades de incubação.

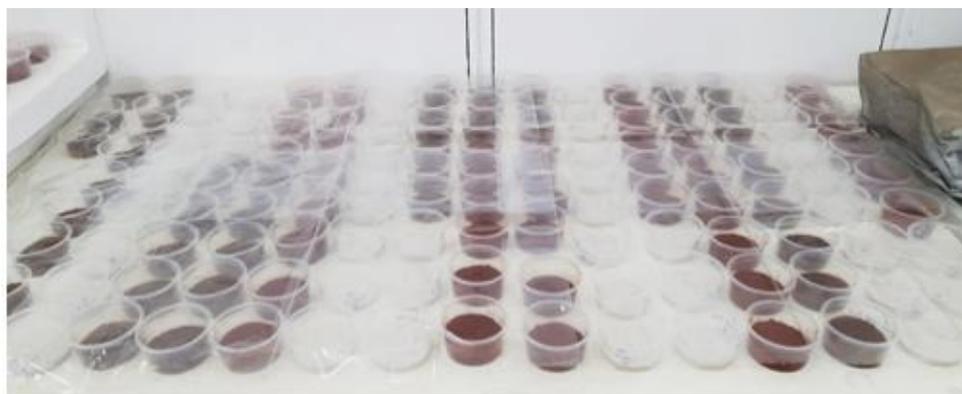


Figura S6: Incubação dos tratamentos.

Tabela S1: Coeficientes de correlação (R^2) e parâmetros dos modelos de cinética de liberação de K dos fertilizantes.

Modelo matemático		Solo argiloso			Sílica			Solo arenoso				
		Granulo	Pellet	KCl	Grânulo	Pellet	KCl	Grânulo	Pellet	KCl		
Equação exponencial de 1ª ordem	$K = a(1 - e^{-bt})$	R ²	0,958	0,940	0,959	0,962	0,946	0,979	0,947	0,936	0,958	
		Erro										
		Residual	68,33	76,35	58,55	53,74	61,20	46,74	70,78	68,07	70,58	
		Parâmetros sign	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***
		AIC	421,550	429,754	410,117	382,156	391,262	372,392	378,722	376,143	378,531	
Gompertz	$K = ae^{-e^{-\frac{(t-t_0)}{b}}}$	R ²	0,936	0,916	Erro	0,936	0,922	0,981	0,930	0,909	0,970	
		Erro residual	81,37	87,8	Erro	70,19	75,56	44,99	80,7	81,22	60,08	
		Parâmetros sign	All***	All***	Erro	All***	All***	All***	All***	All***	All***	
		AIC	435,395	441,028	Erro	401,773	406,931	370,640	388,290	388,717	368,821	
Michaelis- Menten	$K = \frac{at}{b+t}$	R ²	0,980	0,972	0,954	0,980	0,964	0,939	0,953	0,957	0,921	
		Erro residual	44,67	49,74	62,28	38,55	50,87	79,81	64,47	54,7	96,39	
		Parâmetros sign	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	All***	
		AIC	390,089	398,049	414,691	358,897	378,309	409,844	372,558	361,711	399,099	
Toth		R ²	0,981	0,977	Erro	0,980	0,964	0,982	Erro	0,960	0,966	

$K = \frac{at}{(b + t^c)^{1/c}}$	Erro residual	43,53	45,06	Erro	39,13	51,16	43,26	Erro	53,86	64,02
	Parâmetros sign	All***	All***	Erro	All***	B*, rest***	All***	Erro	B*, rest***	B ns, c*, a***
	AIC	389,103	391,663	Erro	360,865	379,639	367,894	Erro	361,601	373,006

K = Teor de K liberado (mg kg⁻¹); t = tempo de incubação (dias); a , b e c = constantes da taxa de liberação; R^2 = Coeficientes de correlação; AIC= critério de informação de Akaike; All*** =significância para todos os parâmetros.

Tabela S2. Custo de produção de uma tonelada de BLE-K.

Matéria-prima	R\$/tonelada	
Lodo de esgoto	R\$ 0,00	
Amido de milho ^a	R\$ 3.120,00	
Cloreto de potássio (KCl) ^a	R\$ 4.242,00	
Serviço	R\$	
Pirólise para a produção do BLE ^b	R\$ 300,00	
Granulação/peletização	R\$ 400,00	
Custo de produção de uma tonelada de BLE-K		
	Massa (kg) em 1	
Materia-prima e serviço	tonelada	R\$
BLE	885	R\$ 265,80
Amido de milho	65	R\$ 202,80
KCl	50	R\$ 212,10
Granulação ou peletização		R\$ 400,00
Total	1000	R\$ 1.080,70

^a: valor da tonelada cotada no dia 25/11/2021; ^b: custo da pirólise do LE calculada para as nossas condições como capacidade e modelo do forno, temperatura, tempo de residência e tarifa de energia (0,61 R\$/kWh)