



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**TESE Nº 158**

**RESÍDUO MINERAL A PARTIR DE BIOMASSAS  
AMAZÔNICAS COMO UMA FONTE ALTERNATIVA DE  
NUTRIENTES PARA A AGRICULTURA**

**Tese apresentada por:**

**ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)**

**Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)**

---

**BELÉM- PARÁ  
2020**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

- A345r Albuquerque, Alan Rodrigo Leal de.  
Resíduo mineral a partir de biomassas amazônicas como uma fonte alternativa de nutrientes para a agricultura / Alan Rodrigo Leal de Albuquerque. — 2021.  
xv, 121 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup> Simone Patrícia Aranha da Paz  
Coorientador(a): Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2021.
1. Geoquímica. 2. Mineralogia. 3. Cinza vegetal. 4. Biomassa Amazônica. 5. Fertilizante alternativo. I. Título.

CDD 551.9

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**RESÍDUO MINERAL A PARTIR DE BIOMASSAS  
AMAZÔNICAS COMO UMA FONTE ALTERNATIVA DE  
NUTRIENTES PARA A AGRICULTURA**


**TESE APRESENTADA POR:**

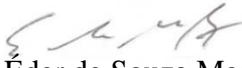
**ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E  
GEOQUÍMICA.**


**Data de Aprovação: 25 / 06 / 2021**


**Banca Examinadora:**

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Patrícia Aranha da Paz  
Orientadora – UFPA

  
Dr. Éder de Souza Martins  
Membro – EMBRAPA

  
Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama  
Membro – UFRA

  
Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa  
Membro – UFPA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Soares Bilhalva dos Santos  
Membro – UFPA

*À minha família  
E à família dos 450 mil brasileiros vítimas  
da COVID-19,  
Dedico a vocês esse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Um doutorado é resultado de um esforço e trabalho conjunto. De certo, muitas pessoas queridas contribuíram para que esse trabalho fosse realizado. Por isso é com muita gratidão e felicidade que registro aqui os meus sinceros agradecimentos aos que contribuíram para a realização de mais uma etapa.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG–UFPA) pela infraestrutura física e científica. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior – Brasil (CAPES, código de financiamento 001) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processos 140101/2019-5 e 202675/2019-0) que financiaram minhas bolsas de estudo no Brasil e no exterior.

Meu muito obrigado e eterna gratidão à Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup> Simone Paz e ao Prof. Dr. Rômulo Angélica que foram muito mais que orientadores, foram minhas referências de ética e dignidade. Que me acolheram como um filho, sempre com muito afeto e paciência. Me sinto honrado e privilegiado em tê-los como mestres e amigos, muito obrigado pelo carinho, dedicação, ensinamentos e, principalmente, por confiar e acreditar em meu potencial, vocês não imaginam a diferença que vocês fizeram e fazem em minha vida.

*Muchísimas gracias* ao Prof. Dr. Agustín Merino e à Dr.<sup>a</sup> Verónica Piñeiro por me receberem tão bem na Universidade de Santiago de Compostela e me por acolherem como um filho em Lugo. Agustín, muito obrigado pelos ensinamentos, sugestões, paciência e, sobretudo, companheirismo, sua amizade e seu espírito jovem e aventureiro tornou minha estadia em Lugo muito mais leve e divertida, mesmo com todas as adversidades da pandemia. *Os echo de menos!*

Muito obrigado à Dr.<sup>a</sup> Beatriz Omil (Bea) pela amizade e por toda ajuda com os experimentos e análises durante minha estadia em Lugo. Saudades dos nossos cafés e tortillas com a Cris.

Obrigado aos colaboradores da empresa Phosfaz Fertilizante por toda disposição e boa vontade na coleta de amostras e compartilhamento de informações.

Obrigado aos amigos do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) por todo carinho, ajuda e conhecimento compartilhado. Em especial à Andréia, Lesley, Wesley, Paulo Vitor, Rebeca, Alcineide, Aldemir, Higor, Maurício e Andreo.

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Caracterização de Biomassas do Instituto de Tecnologia da UFPA, em especial ao Fernando e à Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup> Daniela, e aos colaboradores do RIAIDT-USC, especialmente à Verónica, Eva, Pili e Carlos.

Agradeço à minha querida e amada família, à minha mãe Eva, à minhas irmãs Louise, Larissa e Juliana, e à nossa pequena Xodó, Clara Luisa, por todo amor, carinho, cuidados, compreensão e pelas orações. Vocês me ensinaram a amar, a ter humanidade e olhar para o outro com mais igualdade e empatia. Vocês são os meus amores e as grandes mulheres da minha vida.

Meu muito obrigado ao meu amigo e companheiro Rafael Pamplona, por sempre estar ao meu lado, por todo cuidado, companheirismo, amizade e, sobretudo, por compreender os momentos de ausência.

Muito obrigado à Cleida, Joanicy e Prof. Dr. Claudio Lamarão por todo auxílio e paciência. Agradeço também à Lucia Imbiriba pela revisão da formatação da tese nas normas do PPGG.

Obrigado ao Prof. Dr. Marcos André e aos meus amigos Laís, Victória, Matheus e Allana.

*“Não existe nada em toda a natureza que seja mais importante ou que mereça mais atenção que o solo. Em verdade, é o solo que faz do mundo um ambiente agradável para a humanidade. É o solo que alimenta e fornece para toda a natureza; toda a criação depende do solo que é a base de nossa existência”.*

***Friedrich Albert Fallon, 1982***

## RESUMO

A deficiência de agrominerais e fertilizantes no Brasil tem atuado como entrave aos planos de consolidação do país como uma potência agrícola e tem representado um ônus à sua balança comercial. Quando tomamos como referência a região amazônica, para a qual está direcionada a expansão da fronteira agrícola nacional, esse cenário tem sido ainda mais desfavorável, uma vez que essa região, além de contar com recursos limitados, também apresenta tecnologias pouco desenvolvidas, o que tem agravado a situação dos desmatamentos de extensas áreas para uma produção agrícola de baixo rendimento. Somado a isso, com o objetivo de reduzir a dependência de combustíveis fósseis, o Brasil vem investindo no desenvolvimento tecnológico de conversão e produção de bioenergia a partir de resíduos lignocelulósicos e plantações de florestas energéticas em larga escala. Embora o emprego dessas fontes de bioenergia contribua para a redução da emissão de CO<sub>2</sub> e amenize a competição por produtos agro alimentícios, o seu uso crescente, sobretudo sob a forma de lenha e carvão vegetal, tem provocado aumento na demanda por fertilizantes e tem produzido grandes quantidades de resíduos minerais, os quais se encontram como cinzas vegetais. Dessa forma, um dos grandes desafios para o manejo sustentável de resíduos de biomassas como fonte de energia renovável é a produção das grandes quantidades de cinzas, que, devido à ausência de um sistema de reaproveitamento, são destinadas frequentemente ao descarte. Do ponto de vista ambiental e socioeconômico, ao invés do descarte, o reaproveitamento das cinzas vegetais na agricultura ou silvicultura pode representar um papel importante frente à dificuldade de conciliar o uso de energia renovável, escassez de fertilizantes e manejo sustentável de resíduos vegetais e minerais. Dentre as principais vantagens da aplicação de cinza em solos agrícolas e florestais destacam-se sua capacidade de neutralização de acidez e habilidade em fornecer nutrientes importantes para as plantas, como Ca, Mg, P e K. Embora seja de conhecimento comum os efeitos agronômicos das cinzas vegetais, a sua aplicação no solo requer atenção, pois variações texturais e composicionais podem interferir diretamente na solubilidade, disponibilidade e absorção de nutrientes. Além disso, a resposta da capacidade fertilizante da cinza depende das propriedades do solo, especialmente do pH, textura e conteúdo de matéria orgânica. Dessa forma, a aplicabilidade de cinzas vegetais tornar-se mais propício após avaliações químicas, mineralógicas e testes agronômicos. Nesse contexto, tendo como uns dos grandes desafios da região amazônica o manejo sustentável de resíduos e a crescente demanda por fertilizante para atender à expansão da fronteira agrícola e à produção de florestas energéticas em larga escala, buscou-se, nessa pesquisa, avaliar o rendimento e a



composição de cinza de biomassas amazônicas, bem como investigar os efeitos desses resíduos na fertilidade de solos ácidos, prestando-se especial atenção à dinâmica do P e à nutrição e produção vegetal. Para atender a esses objetivos o resíduo mineral, gerado pela combustão da mistura de caroços de açaí e cavacos de madeiras e coproduzido por uma indústria de fertilizante de fosfato calcinado, foi submetido às análises químicas e mineralógicas, e à testes de incubação com solos e planta. De acordo com os resultados obtidos na pesquisa, estima-se que a indústria de fertilizante fosfático coproduz ~ 4,7 a 9,9 toneladas/dia de resíduo mineral, o qual ocorre como cinza de fundo (*bottom ash*) e apresenta uma variabilidade composicional relativamente baixa ao longo do ano. A cinza de biomassas amazônicas é constituída majoritariamente por fases amorfas e, de maneira subordinada, por silicatos e óxidos. Quimicamente é composta por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O e MgO. Os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultaram, principalmente, da incorporação de componentes do solo à matéria-prima de biomassa, como grãos de quartzo e partículas de caulinita. O CaO e MgO tiveram como principal fonte os cavacos de madeiras, enquanto o K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resultaram, predominantemente, da queima das sementes de açaí. Conforme os resultados das incubações com solos e do cultivo de *Avena sativa*, as aplicações da cinza de biomassas amazônicas promoveram efeitos moderados na correção da acidez dos solos, produziram aumentos na disponibilidade de macronutrientes (P, Ca, Mg e K) e micronutrientes (B, Cu, Fe e Mo), e favoreceram a produção e nutrição vegetal. Nos solos ricos em matéria orgânica, as aplicações da cinza vegetal também afetaram positivamente a transformação de P inorgânico em P orgânico. Mesmo em elevadas dosagens, o aporte de cinza vegetal não ofereceu riscos de salinidade, imobilização de nutrientes, toxicidade por Al e Mn e contaminação por As, Cd, Cr, Hg e Pb dos solos e plantas. Portanto, a reaproveitamento do resíduo mineral coproduzido pela combustão de biomassas amazônicas em solos agrícolas ou florestais pode representar uma alternativa sustentável e estratégica para o manejo de resíduos industriais e para a manutenção da fertilidade dos solos distróficos da região amazônica. Além disso, a aplicação de cinzas vegetais pode ser uma grande aliada na redução das perdas por precipitação de P nos solos ácidos da região.

**Palavras-chave:** Geoquímica. Mineralogia. Cinza vegetal. Biomassa Amazônica. Fertilizante alternativo.

## ABSTRACT

The agrominerals and fertilizers deficiency in Brazil has acted as an obstacle to the country's consolidation plans as a world agricultural power and has placed damage on its trade balance. When we take the Amazon region as a reference, to which the expansion of the national agricultural border has been directed, this scenario has been even more unfavorable, since this region, in addition to having limited resources, also presents low developed technologies, which has increased the deforestation of large areas for low-yield agricultural production. In addition, in order to reduce dependence on fossil fuels, Brazil has been investing in modern biofuel production, mainly in the technological development of bioenergy conversion and production from lignocellulosic waste and energy forest plantations. Although the use of these bioenergy sources contributes to mitigating competition with food products and CO<sub>2</sub> emissions problems, increase biomass uses, especially in the firewood and charcoal form, has caused an increase in the demand for fertilizers and has produced large quantities of mineral residues, which occur as biomass ashes. Therefore, one of the major challenges for the sustainable management of biomass residues as a source of renewable energy is the production of large quantities of ash, which are destined for disposal due to the lack of a recycling system. From an environmental and socio-economic aspect, ash recycling in agriculture and forestry soils can play an important role in facing the difficulty of integrating the use of renewable energy, fertilizers dearth, and organic and mineral residues management. Among the main advantages of the ash application in agricultural and forest soils are the ability to neutralize acidity and the ability to supply important nutrients to plants, such as Ca, Mg, P, and K. Although the agronomic effects of biomass ash are common knowledge, its application in the soil requires attention because textural and compositional variations can directly interfere in the solubility, availability, and absorption of nutrients. In addition, the response of the ash's fertilizing capacity depends on the properties of the soil, mainly pH, texture, and organic matter content. Thus, the applicability of biomass ash becomes more favorable after chemical, mineralogical, and agronomic tests. In this context, having as one of the biggest challenges of the Amazon region the residues management and the increased demand for fertilizer to attend the expansion of the agricultural border and the production of energy forests, the research aimed to evaluate the yield and composition of ash from Amazonian biomasses, as well as carrying out a first evaluation of the effects of these residues on the fertility of acid soils, with special attention to the P dynamics and the plant nutrition and yield. To this end, the mineral residue, generated by the açaí seeds and wood

chips combustion and co-produced by a calcined phosphate fertilizer industry, was subjected to chemical and mineralogical analyzes, and to incubation tests with soils and plant. The results were used to estimate that the fertilizer industry produces ~ 4.7 – 9.9 tons/day of ash, which occurs as bottom ash and has a relatively low compositional variability throughout the year. Ash from Amazonian biomasses is mineralogically composed of amorphous phases, silicates, and oxides and chemically composed of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , and  $\text{MgO}$ . The highest quantities of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mainly result from quartz and kaolinite incorporated in the biomasses. By contrast,  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  originate from wood chips, whereas  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  originate from açai seeds. According to the results of the soils incubations and the *Avena sativa* cultivation, the applications of ash from Amazonian biomasses promoted moderate effects in the correction of acidity in soils, produced increases in the availability of macronutrients (P, Ca, Mg, and K) and micronutrients (B, Cu, Fe, and Mo), and favored plant production and nutrition. In soils rich in organic matter content, the applications of biomass ash also positively affected the transformation of inorganic P into organic P. Even in high amounts, the biomass ash supply offered no risk salinity, nutrient immobilization, Al and Mn toxicity, and contamination by As, Cd, Cr, Hg, and Pb soil and plants. Therefore, the recycling of mineral residue co-produced by the combustion of Amazonian biomass in agricultural or forest soils may represent a sustainable and strategic alternative for the management of industrial waste and for the maintenance of the fertility of the dystrophic soils of the Amazon region. In addition, the application of biomass ash can be a great ally in reducing losses due to P precipitation in acidic soils in the region.

**Keywords:** Geochemistry. Mineralogy. Biomass ash. Amazonian biomass. Alternative fertilizer.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1 – Resumo gráfico da tese.....	2
Fig. 2 – Cadeia produtiva de fertilizante.....	11
Fig. 3 – Evolução da produção + importação de fertilizantes a base de nitrogênio, fosfato e potássio no Brasil de 1950 a 2017.....	13
Fig. 4 – (a) Demanda global de fertilizante por nutriente de 2011/2012 a 2016/2017; (b) produção nacional e importação de fertilizantes a base de N, P e K.....	14
Fig. 5 – Produção de matérias-primas fertilizante no ano de 2016.....	15
Fig. 6 – Composição das fontes energéticas de biomassa do mundo e do Brasil.....	20
Fig. 1 – Açai seeds, wood chip, and combustion products of bottom ash and synthetic ash. ...	25
Fig. 2 – Proximate analyses of Amazonian biomasses.....	33
Fig. 3 – Diffractograms of pure, coarse, bulk, and fine samples of açai seeds and wood chips. ....	34
Fig. 4 – Classification of the synthetic and bottom ashes of açai seeds and wood chips, and examples of agricultural and woody biomass ashes.....	36
Fig. 5 – Features of synthetic ash from açai seeds. ....	37
Fig. 6 – Features of synthetic ash of wood chips.....	38
Fig. 7 – Features of the biomass bottom ashes.....	39
Fig. 1 – Localização da indústria de fertilizante de fosfato calcinado Phosfaz Fertilizantes.....	52
Fig. 2 – Horizonte superficial do Latossolo Amarelo juntamente com seus constituintes mineralógicos e sua incubação com cinza vegetal, calcário e fertilizante fosfático. ....	54
Fig. 3 – Atributos químicos do solo: pH em H <sub>2</sub> O, pH em CaCl <sub>2</sub> , teores de Ca e Mg em função das doses de cinza.....	59
Fig. 4 – Atributos químicos do solo: K e P em função das doses de cinza.....	62
Fig. 5 – Atributos químicos do solo: V, Al e H + Al em função das doses de cinza. ....	64
Fig. 1 – Tratamentos e câmara de crescimento com condições controladas.. ....	75
Fig. 2 – pH e concentrações de macronutrientes extraíveis nos solos.....	79
Fig. 3 – Concentrações de micronutrientes extraíveis nos solos.....	80
Fig. 4 – Concentrações de metais extraíveis nos solos.....	81
Fig. 5 – Concentrações de P extraível em NaOH+EDTA. ....	82
Fig. 6 – Espectros de <sup>31</sup> P RMN (a, c e e) e distribuição das principais frações de P e formas de P-monoesteres.....	83

Fig. 7 – Evolução do pH das soluções lixiviadas dos solos.....	84
Fig. 8 – Concentrações de macronutrientes dissolvidos nas soluções lixiviadas .....	86
Fig. 9 – Concentrações de micronutrientes dissolvidos nas soluções lixiviadas.....	87
Fig. 10 – Concentrações de metais dissolvidos nas soluções lixiviadas.. .....	89
Fig. 11 – Produção de matéria seca de biomassa de <i>Avena sativa</i> .....	90
Fig. 12 – Teores totais de C e N e concentrações de macronutrientes assimilados pela parte aérea de <i>Avena sativa</i> .. .....	91
Fig. 13 – Concentrações de micronutrientes assimilados pela parte aérea de <i>Avena sativa</i> . ...	93
Fig. 14 – Concentrações de micronutrientes assimilados pela parte aérea de <i>Avena sativa</i> .....	95

## LISTA DE TABELAS

Tab. 1 – Samples and subsamples of açáí seed and wood chip biomasses. ....	28
Tab. 2 – Samples of synthetic ashes of açáí seeds and wood chips. ....	28
Tab. 3 – Results of proximate and ultimate analyses of açáí seeds and wood chips.....	32
Tab. 4 – Chemical composition of the synthetic ashes of açáí seeds and wood chips.....	35
Tab. 5 – Chemical properties and total and soluble elements of biomass bottom ashes.....	42
Tab. 6 – Total concentration of heavy metals in Amazonian biomass bottom ashes.....	43
Tab. 1 – Componentes químicos da cinza vegetal.....	53
Tab. 2 – Propriedades químicas e físicas do Latossolo Amarelo .....	54
Tab. 3 – Delineamento experimental empregado no ensaio de incubação de Latossolo Amarelo com cinza vegetal, calcário dolomítico e fertilizante fosfático.....	56
Tab. 4 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nas propriedades químicas de Latossolo Amarelo. Valores médios e desvio padrão do pH e cátions trocáveis aportados após os três tempos de incubação.....	58
Tab. 5 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nas propriedades químicas do solo. Valores médios e desvio padrão dos nutrientes de K e P disponíveis após os três tempos de incubação. ....	61
Tab. 6 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nos atributos do solo. Valores médios e desvio padrão da saturação por bases (V%) e por Al (m%) da CTC a pH 7,0, teor de Al e acidez potencial (H+Al) obtidos após os três tempos de incubação .....	63
Tab. 7 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nos atributos do solo. Valores médios e desvio padrão do conteúdo de matéria orgânica (MO), S, capacidade de troca catiônica (CTC) e soma de bases (SB) obtida após os três tempos de incubação .....	65
Tab. 1 – Composição inicial dos três solos usados na pesquisa. ....	74
Tab. 2 – Valores orientadores para solos e águas subterrâneas estabelecidos pelo CONAMA (2009).....	77
Tab. 3 – Coeficientes de correlação entre a quantidade de nutrientes extraíveis dos solos e a concentração de nutrientes na parte aérea vegetal e quantidade de nutrientes lixiviados pelas soluções químicas. ....	96
Tab. 4 – Coeficiente de correlação entre os componentes químicos dos solos e o rendimento de matéria seca de <i>Avena sativa</i> .....	96

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>EPÍGRAFE</b> .....	vii
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	xii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	1
1.2 JUSTIFICATIVA.....	2
1.3 OBJETIVO GERAL.....	5
<b>1.3.1 Objetivos específicos</b> .....	5
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
2.1 AGROMINERAL E FERTILIZANTE.....	6
<b>2.1.1 Definições e características</b> .....	6
2.1.1.1 Macronutrientes primários.....	6
2.1.1.2 Macronutrientes secundários.....	8
2.1.1.3 Micronutrientes.....	9
<b>2.1.2 Classificações</b> .....	9
<b>2.1.3 Histórico</b> .....	11
2.2 CINZA VEGETAL: UM FERTILIZANTE ALTERNATIVO.....	17
<b>2.2.1 Definição, características e classificação</b> .....	17
<b>2.2.2 Produção</b> .....	18
<b>2.2.3 Aplicação</b> .....	20
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
3.1 CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION AND POTENTIAL USE OF ASH FROM AMAZONIAN BIOMASSES AS AN AGRICULTURAL FERTILIZER AND FOR SOIL AMENDMENT.....	23
3.2 EFEITOS DE CINZA DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DE LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO.....	48
3.3 EFEITO DE CINZA DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS NAS PROPRIEDADES DE SOLOS ÁCIDOS, FERTILIDADE DE FÓSFORO E NUTRIÇÃO DE <i>Avena Sativa</i> .....	69
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	112
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	114

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 APRESENTAÇÃO

Apresenta-se esta tese na forma estrutural de 4 tópicos principais: 1) Introdução, 2) Revisão bibliográfica, 3) Resultados e Discussão e 4) Considerações Finais. Apenas ressalta-se que o tópico 3 “Resultados e Discussão” compreende a apresentação de três artigos resultantes dessa pesquisa: 3.1) Artigo 01: *Chemical and mineralogical characterization and potential use of ash from Amazonian biomasses as an agricultural fertilizer and for soil amendment*, que encontra-se publicado no periódico *Journal of Cleaner Production*; 3.2) Artigo 02: Efeitos de cinza de biomassas amazônicas nas propriedades químicas de Latossolo Amarelo distrófico; e 3.3) Artigo 03: Efeito de cinza de biomassas amazônicas nas propriedades de solos ácidos, fertilidade de fósforo e nutrição de *Avena sativa*. E, uma vez que os materiais e métodos e as conclusões estão apresentadas nos sub-tópicos 3.1, 3.2 e 3.3, tem-se no tópico 4 as “Considerações Finais”.

A concepção da presente tese teve como inspiração o sistema de produção de fertilizante de fosfato calcinado da indústria Phosfaz Fertilizantes (nordeste do estado do Pará), a qual utiliza resíduos de biomassas amazônicas (caroços de açaí e cavacos de madeiras) como fonte de energia para o tratamento termoquímico de agrominerais fosfáticos. O fornecimento de energia é acompanhado pela geração de grandes quantidades de resíduos minerais sob a forma de cinzas vegetais (~ 4,7 – 9,9 t/dia), para as quais não se tinha, até o desenvolvimento da tese, nenhuma proposta de reaproveitamento.

Diante do potencial agronômico da cinza e da necessidade de manejo dos resíduos minerais coproduzidos pela indústria, a pesquisa teve como objetivo avaliar os efeitos da cinza de biomassas amazônicas na fertilidade de solos ácidos e nutrição vegetal, o que poderá contribuir para a recirculação/reposição de nutrientes nos solos e colaborar com uso sustentável de resíduos de biomassas e suas cinzas. Veja abaixo, o resumo gráfico da tese.



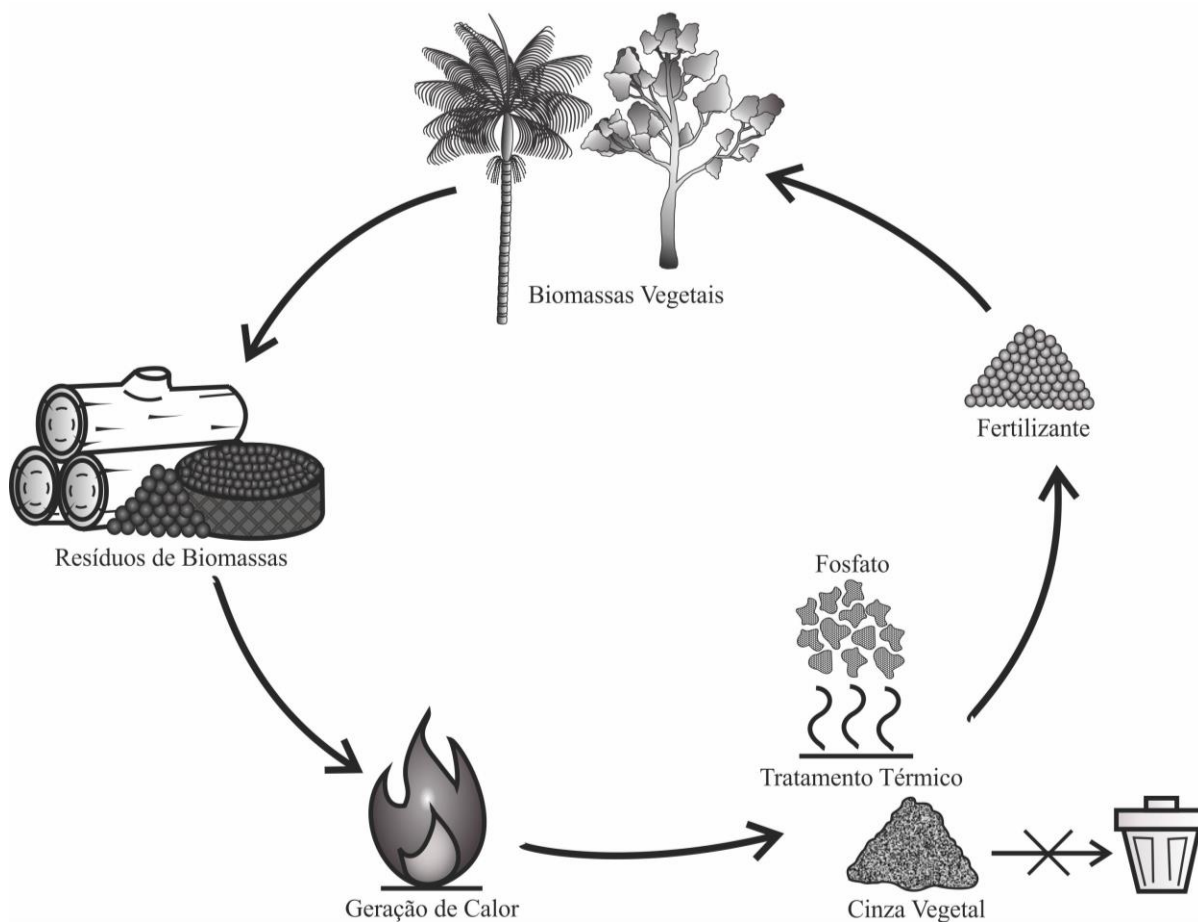


Fig. 1 – Resumo gráfico da tese.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

O Brasil, desde a década de 60, vem experimentando um vigoroso processo de crescimento agrícola, tornando-se uma referência mundial no setor de *commodities* alimentares. Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), no ano de 2020 o agronegócio atingiu a sua maior participação no Produto Interno Bruto (PIB) do país, alcançando um percentual 26,6%.

O sucesso agrícola e florestal do Brasil foi conquistado pela combinação de condições edafoclimáticas favoráveis, boas disponibilidades de solos, avanços tecnológicos e, não menos importante, pelas políticas públicas de incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento agrícola, tais como: melhoramento genético e fomentos fiscais ao agricultor, à pesquisa de novas fontes agrominerais, à indústria de fertilizante e à expansão da fronteira agrícola.

Mesmo com esses incentivos, a oferta de agrominerais não acompanhou o crescimento da produção agrícola, o que tornou o Brasil o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes NPK, com elevadas taxas de importações de fertilizantes nitrogenados (84%), fosfáticos (46%) e potássicos (95%) (Agência Nacional para Difusão de Adubos - ANDA

2018). Dessa forma, a dependência à importação de agrominerais e fertilizantes no Brasil tem representado um ônus à sua balança comercial e tem atuado como entrave aos planos de consolidação do país como potência agrícola.

Quando tomamos como referência a região Amazônica, para a qual tem sido direcionado a expansão da fronteira agrícola nacional, esse cenário tem se apresentado ainda mais desfavorável, uma vez que essa região além de contar com recursos limitados, também apresenta tecnologias pouco desenvolvidas, o que tem agravado a situação dos desmatamentos de extensas áreas para uma produção agrícola de baixo rendimento.

Além do aumento natural da demanda por fertilizantes, decorrente do crescimento populacional, um outro fator que tem influenciado à dependência por insumos agrícolas é a reinserção de biomassas na matriz energética nacional, o que tem demandado grandes taxas de fertilizantes para a produção de suas matérias-primas.

Para aumentar a participação de biocombustíveis na matriz energética e, portanto, reduzir o consumo de combustíveis fósseis, o Brasil vem investindo na conversão e produção de energia renovável a partir de resíduos lignocelulósicos e plantações de florestas energéticas. Como consequência, a biomassa tem representado a segunda maior fonte de energia primária no país, tendo o bagaço de cana-de-açúcar como a principal matéria-prima, seguida por madeiras e resíduos de madeiras (ANEEL 2008, Vidal & Hora 2011).

Ainda que o Brasil utilize, em sua grande maioria, resíduos lignocelulósicos e florestas energéticas e isso contribua para amenizar a competição por produtos agro alimentícios, o uso intensivo de biomassas, sobretudo sob a forma de combustão, tem ocasionado outros dois grandes problemas. O primeiro está associado à extração intensiva e à baixa ciclagem de nutrientes em solos de florestas energéticas, o que têm elevado da necessidade por fertilizantes e agravado a dependência por insumos agrícolas (Almeida *et al.* 2015, Costa & Silva 2012, Hansen *et al.* 2018). E o segundo está diretamente relacionado à produção de grandes quantidades de cinzas vegetais e, por conseguinte, à dificuldades de manejo desses resíduos minerais (Adotey *et al.* 2018, Maresca *et al.* 2018, 2019, Vassilev *et al.* 2013).

Segundo Vassilev *et al.* (2013), as cinzas vegetais são caracterizadas pela predominância de compostos inorgânicos e, por vezes, podem conter componentes orgânicos quando não há a combustão completa da biomassa. As cinzas apresentam, normalmente, caráter alcalino, boa capacidade de neutralização da acidez de solos e elevada capacidade em fornecer nutrientes essenciais para as plantas, como P, K, Ca e Mg. Baseado nessas propriedades, ao invés do descarte, as cinzas vegetais têm sido reaproveitadas como fonte alternativa de nutrientes para solos agrícolas e florestais, principalmente em países ou regiões

com escassez ou acesso restrito a fertilizantes (Adotey *et al.* 2018, Pesonen *et al.* 2017, Silva *et al.* 2019).

Apesar de ser de conhecimento comum o potencial agrônomo desses resíduos, variabilidades composicionais podem restringir a sua aplicação na agricultura. A presença e solubilidade de nutrientes, assim como os efeitos das cinzas nos solos e plantas podem variar de acordo com a natureza, manuseio e condições de combustão da biomassa precursora, bem como com as condições de estocagem do próprio resíduo (Etiegni & Campbell 1991, Romero *et al.* 2017, Vassilev *et al.* 2013, Voshell *et al.* 2018). Em adição, os efeitos e interações das cinzas também dependem dos atributos físicos e químicos dos solos, especialmente do pH, textura e conteúdo de matéria orgânica (MO) (Demeyer *et al.* 2001, Quirantes *et al.* 2016).

Segundo Demeyer *et al.* (2001) e Quirantes *et al.* (2016), a reciclagem de cinzas vegetais pode desempenhar um papel importante na manutenção da fertilidade de P nos solos; no entanto, o manejo adequado da acidez e conteúdo de MO nesse sistema é imprescindível para obter o melhor aproveitamento desses resíduos. Além disso, um outro fator que pode interferir na disponibilidade do P é a presença de elevadas concentrações de Fe e Al na forma de íons livres e/ou óxidos e hidróxidos, o que pode promover a captura e/ou a precipitação de P no solo.

Portanto, a reciclagem de cinzas vegetais em solos ácidos e com baixos teores de MO requer uma avaliação química, mineralógica e agrônoma sistemática, principalmente naqueles resíduos de espécies de biomassas pouco conhecidas, como é o caso dos resíduos minerais coproduzidos pela combustão de espécies de biomassas amazônicas, os quais vêm ganhando destaque por sua ampla disponibilidade e crescente produção.

A grande necessidade do País e da região amazônica em melhorar a fertilidade de seus solos ácidos e degradados, e a urgente necessidade de manejo sustentável de biomassas e suas cinzas têm incentivado à busca e o uso de fontes alternativas de nutrientes, principalmente a partir de resíduos minerais. Nesse contexto, com o propósito de contribuir com a recirculação/reposição de nutrientes extraídos do solo, bem como colaborar com a expansão do conhecimento e manejo sustentável de resíduos de biomassas amazônicas e suas cinzas, a presente pesquisa foi concebida buscando alcançar os objetivos elencados nos tópicos a seguir:

### 1.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar o rendimento e composição do resíduo mineral coproduzido pela combustão de biomassas amazônicas e seus efeitos na correção de acidez e fertilidade de solos e nutrição vegetal.

#### 1.3.1 Objetivos específicos

- Avaliar o rendimento, composição e qualidade da cinza vegetal coproduzida pela combustão de caroços de açaí e cavacos de madeiras em uma indústria de fertilizante de fosfato calcinado;
- Investigar os efeitos da aplicação da cinza de biomassas amazônicas nos atributos químicos de solos distróficos e na nutrição vegetal;
- Avaliar a influência da cinza vegetal na dinâmica do fósforo em solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AGROMINERAL E FERTILIZANTE

#### 2.1.1 Definições e características

Os agrominerais são matérias-primas de origem mineral empregados na indústria de fertilizantes e indispensáveis para viabilizar a agricultura brasileira, tendo como exemplos: enxofre, minerais de potássio, rocha fosfática, calcário e turfa (Centro de Tecnologia Mineral - CETEM 2010).

Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA (1978), os fertilizantes ou adubos são produtos orgânicos (e.g. esterco, turfa e lodo de esgoto) ou minerais/químicos (e.g. sulfato de amônia, superfosfato simples e cloreto de potássio) natural ou sintético, fornecedores de um ou mais nutrientes básicos para o bom desenvolvimento dos vegetais. Esses nutrientes são classificados como macronutrientes primários (nitrogênio, fósforo e potássio), quando necessários em grandes quantidades; macronutrientes secundários (enxofre, cálcio e magnésio), quando exigidos em quantidades substanciais; e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, selênio, níquel, cobalto e silício), quando necessários em quantidades menores (ANDA 1978, IPNI 1998).

##### 2.1.1.1 Macronutrientes primários

###### 1) Nitrogênio (N)

O nitrogênio compõe cerca de 78% da atmosfera terrestre, porém a sua forma estável ( $N_2$ ) não está disponível para as plantas. A concentração de N nos vegetais pode variar de 1 a 5 dag/kg da matéria seca e a sua absorção ocorre, preferencialmente, sob a forma de  $NO_3^-$ , o qual é reduzido e incorporado aos compostos orgânicos. Sua forma mais abundante é como um peptídeo ligado às proteínas, com fortes ligações com dois átomos adjacentes de C. Assim, o N é compõe aminoácidos, proteínas, clorofila, nucleotídeos, coenzimas, alcaloides e outros. A deficiência desse elemento compromete a síntese proteica e inibe a síntese de clorofila, acarretando em clorose e redução do crescimento vegetal (Pandey 2015).

###### 2) Fósforo (P)

O fósforo possui concentrações na crosta terrestre de 0,1 a 1% (McDonough & Sun 1995) e é usado, predominantemente, na indústria de fertilizantes (90% da produção mundial).

A apatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})]$ , pouco solúvel em condições normais, representa o principal grupo de minerais empregados na fabricação de ácido fosfórico para fertilizantes (Lapido-Loureiro *et al.* 2008). Além da apatita, existe ainda uma infinidade de minerais fosfáticos, inclusive os secundários, como os do grupo da crandallita  $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]$ , que são aplicados, principalmente, na produção de termofosfatos (Lapido-Loureiro *et al.* 2008).

O P no solo pode ser identificado, de modo geral, ocorrendo sob duas formas: (1) P inorgânico, que inclui ânions de ortofosfato em solução, nas estruturas de minerais e adsorvidos em superfícies minerais e matéria orgânica; e (2) P orgânico, em que os átomos de P estão ligados covalentemente ao carbono de maneira direta (P – C) ou via ligação fosfoéster (fosfomonoéster, P – O – C ou fosfodiéster, C – O – P – O – C). Formas condensadas de P (isto é, pirofosfato e polifosfatos) também são encontrados em organismos vivos e solos. Embora tecnicamente inorgânicos, esses compostos são frequentemente agrupados com P orgânico, pois não são detectados rotineiramente pelas técnicas colorimétricas usadas para distinguir P inorgânico de orgânico por meio da quantificação direta de ortofosfato (McLaren *et al.* 2020).

No tecido vegetal, o teor de P pode variar de 0,10 a 1,0 dag/kg da matéria seca. Ele pode ser absorvido pelas plantas sob as formas aniônicas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Diferente do N, o P permanece na forma oxidada quando é incorporado aos tecidos vegetais. Esse nutriente ao ligar-se a átomos de C forma complexos polifosfatados, como adenosina trifosfato (ATP) e adenosina difosfato (ADP), que são essenciais para o metabolismo energético. Ele também atua nas reações de esterificação com açúcares e outros componentes envolvidos na fotossíntese e na respiração. A sua maior concentração pode ser observada nas sementes e frutos, e a sua deficiência pode ocasionar crescimento atrofiado da porção aérea das plantas e tornar as folhas verdes escuras. Em casos agudos de deficiência, as raízes desenvolvem coloração púrpura e há redução na produção de frutos e sementes (Pandey 2015).

### 3) Potássio (K)

O potássio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, em torno de 2,3%. Esse elemento está presente, em grande maioria, em minerais primários como K-feldspatos ou em minerais secundários como argilominerais. Embora esses minerais sejam abundantes na crosta, a sua baixa solubilidade e dificuldade de extração restringe a sua aplicação como fertilizante, fazendo com que os principais minerais minérios de K sejam os sais: silvita (KCl) e carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com 52,5 e 14% de K, respectivamente, as

quais estão presentes, principalmente, em rochas evaporíticas (Nascimento *et al.* 2008). Devido à escassez e elevadas taxas de importação de agrominerais potássicos, o Brasil, assim como outros países vêm investindo em rotas alternativas de obtenção de K, como por exemplo o uso de pó de rochas silicáticas, nas quais o K está presente naqueles minerais de baixa solubilidade, como K-feldspatos e argilominerais (Ciceri *et al.* 2017).

No tecido vegetal, as concentrações mais comuns de K situam-se na faixa de 1,0 a 3,5 dag/kg em matéria seca, porém esses valores podem apresentar grande variabilidade em função da espécie e do manejo cultural. A sua absorção pelas plantas ocorre como cátion monovalente ( $K^+$ ), não sofrendo alteração em seu estado redox. Esse nutriente está envolvido na ativação enzimática, metabolismo proteico, fotossíntese, equilíbrio iônico, abertura e fechamento de estômatos, transporte de assimilados e potencial hídrico celular. A deficiência de K provoca crescimento atrofiado das plantas, o encurtamento dos internódios e clorose seguida de necrose das margens e pontas de folhas mais velhas (Pandey, 2015).

#### 2.1.1.2 Macronutrientes secundários

##### 1) Enxofre (S)

Os depósitos naturais de enxofre nativo, plantas de gás natural e refinarias de petróleo são as principais fontes de S. A concentração desse elemento em matéria seca vegetal ocorre, comumente, entre 0,1 e 0,4 dag/kg. A sua absorção pela planta ocorre preferencialmente como ânion  $SO_4^{2-}$ . Ele constitui alguns aminoácidos e coenzimas. A sua deficiência provoca clorose nas folhas e torna o caule delgado e fraco (IPNI 1998, Pandey 2015).

##### 2) Cálcio (Ca)

O calcário calcítico e o dolomítico são as fontes mais comuns de cálcio. Além deles, o gesso, cal, marga, escória e cinza vegetal também podem fornecer quantidades substanciais de Ca, porém, com capacidade neutralizante inferior ao do calcário. A concentração de Ca nos tecidos vegetais pode variar de 0,5 a 3 dag/kg em matéria seca. Ele é absorvido pelas plantas como cátion  $Ca^{2+}$ . Uma vez absorvido, ele forma ligações intermoleculares nas paredes celulares e membranas, contribuindo assim para a estabilidade estrutural e o movimento intercelular de vários metabólicos. A sua deficiência compromete o sistema radicular e provoca necrose de folhas jovens e outros tecidos novos (IPNI 1998, Pandey 2015).

### 3) Magnésio (Mg)

O calcário dolomítico representa a fonte mais usual de magnésio. A concentração desse elemento no tecido vegetal costuma variar de 0,15 a 1,0 dag/kg em matéria seca. A sua absorção pela planta ocorre na forma de cátion  $Mg^{2+}$ , o qual constitui o átomo central na molécula da clorofila. O principal sintoma de deficiência de Mg é a clorose internerval das folhas mais velhas, seguido pela redução da fotossíntese (IPNI 1998, Pandey 2015).

#### 2.1.1.3 Micronutrientes

Assim como os macronutrientes, os micronutrientes também são essenciais para as plantas, porém são exigidos em quantidades pequenas. Mesmo em pequenas concentrações, a falta de um deles pode comprometer o desenvolvimento das plantas, podendo levá-las a morte em caso de deficiência extrema. Os micronutrientes normalmente usados em solo são: boro, zinco, cobre, ferro, silício, manganês, molibdênio e cobalto. Raramente eles são aplicados diretamente no solo, sendo comumente adicionados aos fertilizantes industriais. As suas fontes podem ser de origem inorgânica, quelatos sintéticos e complexos orgânicos naturais (IPNI 1998, Rezende 2001).

#### 2.1.2 Classificações

De acordo com o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA (2007), os fertilizantes minerais são subdivididos em três classes:

- 1) Fertilizantes simples: compostos formados por um ou mais nutrientes, desde que contenham pelo menos um macronutriente primário;
- 2) Fertilizantes mistos: compostos produzidos pela mistura física de dois ou mais fertilizantes simples, complexos ou ambos;
- 3) Fertilizantes complexos: compostos produzidos por processos tecnológicos de dois ou mais compostos químicos, com a participação de matérias-primas intermediárias na formação de produtos com dois ou mais nutrientes.

Como mostra a Fig. 2, a cadeia produtiva dos fertilizantes é diversificada e contempla os seguintes processos:

- 1) Extração e beneficiamento de matérias-primas agrominerais: rochas fosfáticas, potássicas, amônia e enxofre;



- 2) Produção de matérias-primas intermediárias: ácido nítrico ( $\text{NH}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- 3) Produção de fertilizantes básicos: substâncias químicas utilizadas por fabricantes finais ou misturadores da cadeia produtiva, sendo as mais comuns o fosfato de monoamônio ou MAP<sup>1</sup> com ~ 48% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , fosfato de diamônio ou DAP<sup>2</sup> com ~ 45% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , superfosfato simples ou SSP<sup>3</sup> com ~ 12 a 16% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , superfosfato triplo ou TSP<sup>4</sup> com ~ 41 a 48% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , termosfosfato (rocha fosfática tratada termicamente), fosfato natural parcialmente acidulado (rocha fosfática com ácido sulfúrico), ureia, nitrato de amônio, nitrocálcio (mistura de nitrato de amônio com pó calcário), sulfato de amônio e cloreto de potássio;
- 4) Produção de fertilizantes misturados e complexos e/ou granulados: fertilizantes de formulação NPK (produtos ricos em nitrogênio, fósforo e potássio em diferentes proporções).

Quanto à natureza física dos fertilizantes, eles podem ser obtidos sob a forma granulada (1 a 4,8 mm), farelada (0,84 a 4,8 mm), pó (0,3 a 2,0 mm) e pastilha (frações moldadas com forma e tamanho variável). Para a confecção dos fertilizantes granulados e microgranulados, podem ser utilizadas substâncias para conferir-lhes resistência e aglutinação, como os aditivos e cargas, os quais estão previstos e autorizados pela Instrução Normativa IN Nº 5, de fevereiro de 2007 (MAPA 2007).

Segundo o MAPA (2007), o material aditivo corresponde a qualquer substância adicionada ao fertilizante para melhorar a sua ação e as suas propriedades físicas e químicas, desde que o seu uso não ultrapasse em 1% na massa do produto final. A carga compreende a materiais adicionados em fertilizantes mistos e complexos para o ajuste de sua formulação, desde que não interfira na sua qualidade e não ultrapasse 10% em massa da mistura, com exceção dos fertilizantes granulados.

---

<sup>3</sup> MAP - *Monoammonium phosphate*

<sup>2</sup> DAP - *Diammonium phosphate*

<sup>3</sup> SSP - *Single superphosphate*

<sup>4</sup> TSP - *Triple superphosphate*

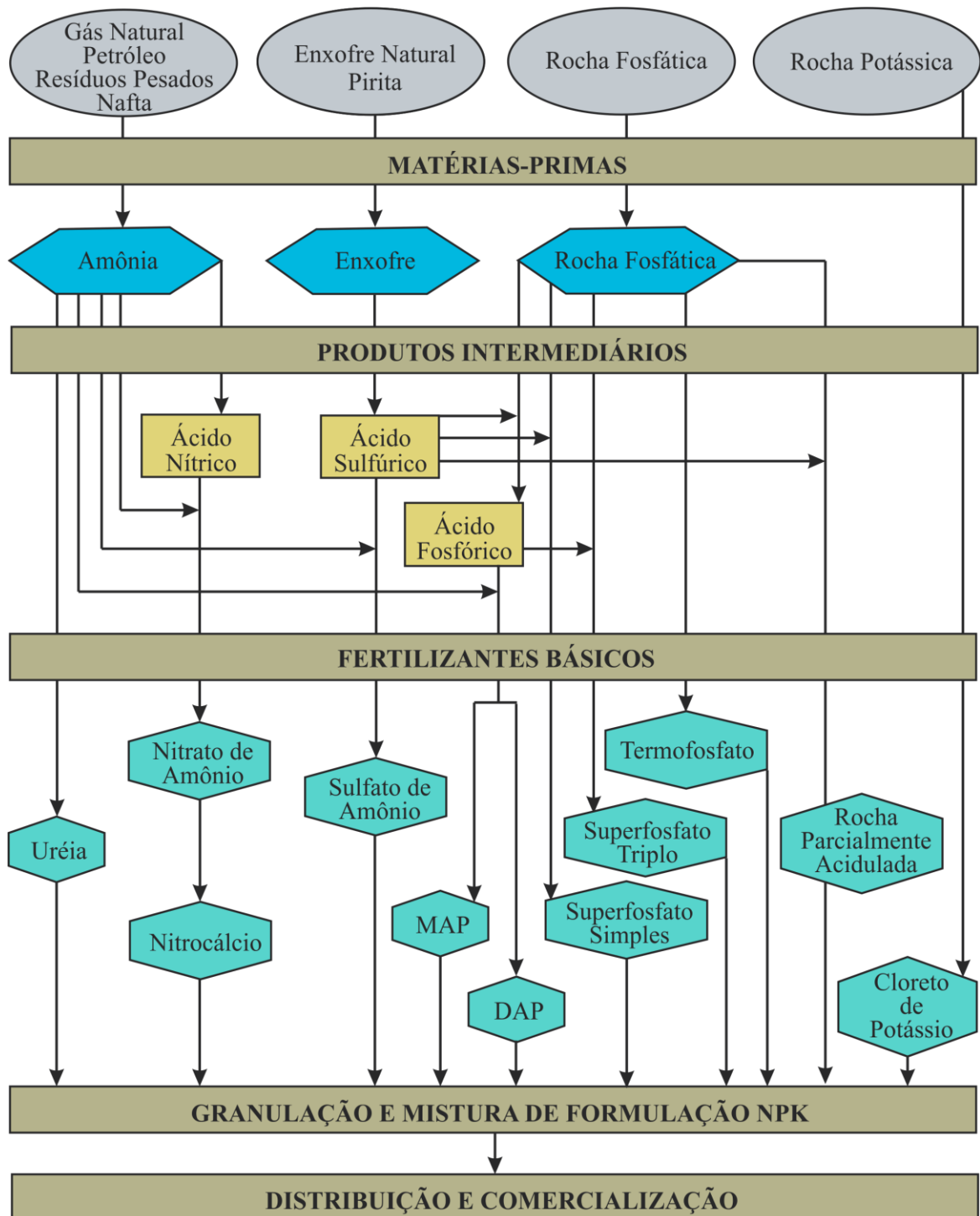


Fig. 2 – Cadeia produtiva de fertilizante. Fonte: Kulaif (1999).

### 2.1.3 Histórico

O uso de fertilizante se iniciou provavelmente com os povos neolíticos, no início da Revolução Agrícola (9500-8500 a.C.). Esse período foi marcada pela domesticação das plantas pelo homem, ou do “homem pelas plantas”, pois aquele homem até então caçador-

coletor nômade se tornara um agricultor sedentário, que já se utilizava de cinzas vegetais e esterco como fertilizante para nutrir seus cereais (Harari 2017, Russel & Williams 1977).

A indústria da agricultura moderna – formulação e uso racional de fertilizantes minerais – só veio ser estabelecida em 1840 por Justus Von Liebig (1840), um químico alemão que, em seus estudos da fisiologia vegetal, revelou que as plantas cresceriam melhor e seriam mais produtivas se nutridas com elementos minerais em quantidades adequadas. Foi assim que surgiu a “famosa” fórmula NPK. No mesmo período, foi produzido e patenteado, por John Bennet Lawes, o primeiro fertilizante mineral, o superfosfato simples. Por mais de 100 anos esse produto dominou a indústria mundial de fertilizantes. Ainda em 1840, Liebig também recomendou o uso de cinzas vegetais como fonte de potássio, porém, foi desencorajado pela descoberta no ano anterior de uma fonte de sais de K na Alemanha. É importante ressaltar que antes de 1900 já existiam outros produtos disponíveis, tais como: esterco<sup>5</sup>, guano<sup>6</sup>, escória<sup>7</sup>, rochas fosfáticas moídas e até mesmo superfosfatos triplos, termofosfatos, fosfatos nítricos e de amônio. No entanto, a produção dessas matérias-primas não estavam bem difundidas e concretizadas (Costa & Silva 2012, Lapidou-Loureiro *et al.* 2008, Liebig 1840, Russel & Williams 1977).

A indústria de fertilizante mineral só chegou ao Brasil cerca de 100 anos após sua descoberta na Alemanha. Até a década 1960, o mercado brasileiro de fertilizantes era abastecido por matérias-primas importadas e a indústria nacional produzia basicamente fertilizantes a base de nitrogênio e fosfato. Esses fertilizantes eram aplicados, em sua grande maioria, nas culturas industriais, tais como: café, dendê, fumo, seringueira e chá. O uso de fertilizantes minerais em outras culturas era inexpressivo ou inexistente, pois naquela época o Brasil ainda era um importador de alimentos (Kulaif 1999).

Na década de 1970, quando o Brasil experimentava um crescimento substancial na agricultura, a crise do petróleo o colocou em situação crítica frente à sua dependência de importação de fertilizantes, pois foi implantado preços elevados e sucessivamente altos. Nesse contexto, o governo implantou o Plano Nacional para Difusão dos Fertilizantes e Calcários Agrícolas - PNFA que, pautado em incentivos fiscais e participação do Estado na fabricação de fertilizantes, tinha por objetivo estimular a autossuficiência de fertilizantes e matérias-primas básicas e intermediárias e, portanto, diminuir o déficit na balança comercial. Embora a iniciativa tenha obtido êxito com aumento da produção de fertilizante em 264%, isso não foi

---

<sup>5</sup> Esterco - Dejetos de animais usualmente misturado à sarragem ou solo.

<sup>6</sup> Guano - Excrementos de aves e morcegos.

<sup>7</sup> Escória - Resíduo industrial da desfosforização ou do processo siderúrgico de ferro e aço.

suficiente para suprir toda a demanda interna e reverter o cenário desfavorável de importações (Kulaif 1999, Kulaif & Fernandes 2010).

Nos anos iniciais da década de 1980, o cenário foi igualmente desfavorável, pois os efeitos da crise do petróleo desencadearam problemas internos no Brasil, o que instaurou uma crise política e econômica que se estendeu até 1984 (Kulaif 1999, Kulaif & Fernandes 2010).

Com a redução do preço do petróleo, a economia retomou seu crescimento e a produção de fertilizante tomou fôlego com consolidação da indústria de fertilizante. Em 1990, pela primeira vez o Brasil foi capaz de atender a sua demanda de fósforo e nitrogênio, persistindo apenas a dependência de matérias-primas de potássio (Kulaif & Fernandes 2010).

Os anos que se seguiram foram marcados pelo término da proteção à indústria nacional e pela privatização das empresas estatais, dentre elas aquelas produtoras de insumos básicos e intermediários para a indústria de fertilizantes. Esse processo foi fundamental para a difusão de fertilizantes na agricultura e ganhos na produtividade por meio do desenvolvimento tecnológico e científico (Kulaif 1999). Embora o Brasil tenha alcançado crescimentos substanciais na produção de fertilizante, isso não foi e ainda não é suficiente para atender a demanda do mercado interno, pois o crescimento populacional e a expansão da fronteira agrícola têm estimulado o aumento na produção de alimentos.

Na Fig. 3, com base na produção e importação de fertilizantes a base de nitrogênio, fósforo e potássio é possível visualizar a evolução da indústria de fertilizantes no Brasil de 1950 a 2017, que foi moldada, a princípio, principalmente pelas mudanças estruturais políticas e econômicas internas.

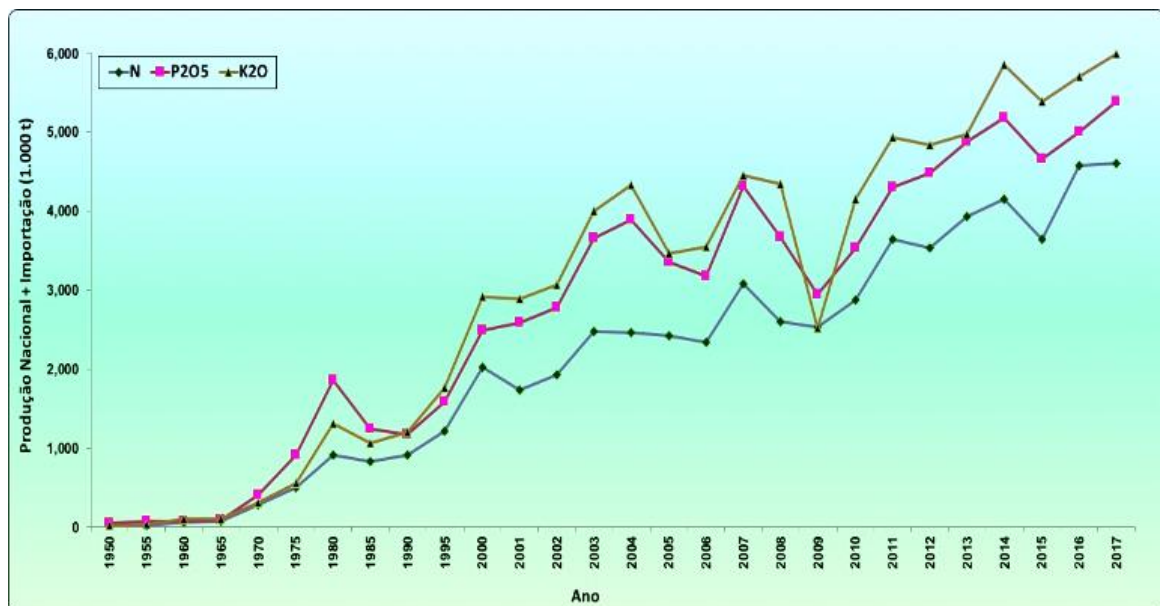


Fig. 3 – Evolução da produção + importação de fertilizantes a base de nitrogênio, fósforo e potássio no Brasil de 1950 a 2017. Fonte: Nutrição de Plantas, Ciência e Tecnologia - NPCT (2018).

Em 1998 a indústria nacional de fertilizante atendia a metade do total consumido pelo mercado interno e em 2017 essa oferta foi reduzida para 25% (ANDA 2018). A deficitária produção de fertilizante levou o Brasil à desconfortável posição de quarto maior consumidor de fertilizante NPK (consumo de ~ 6% do total global), atrás da China com ~30%, Índia ~ 16% e EUA ~ 12% (Almeida *et al.* 2015, Costa & Silva 2012).

Como mostra a Fig. 4, enquanto a maior demanda mundial é por fertilizantes nitrogenados, no Brasil a maior demanda é por fertilizantes potássicos, o qual, em 2017, representou uma importação de 95%, enquanto o N e o P foram de 84 e 46%, respectivamente (ANDA 2018).

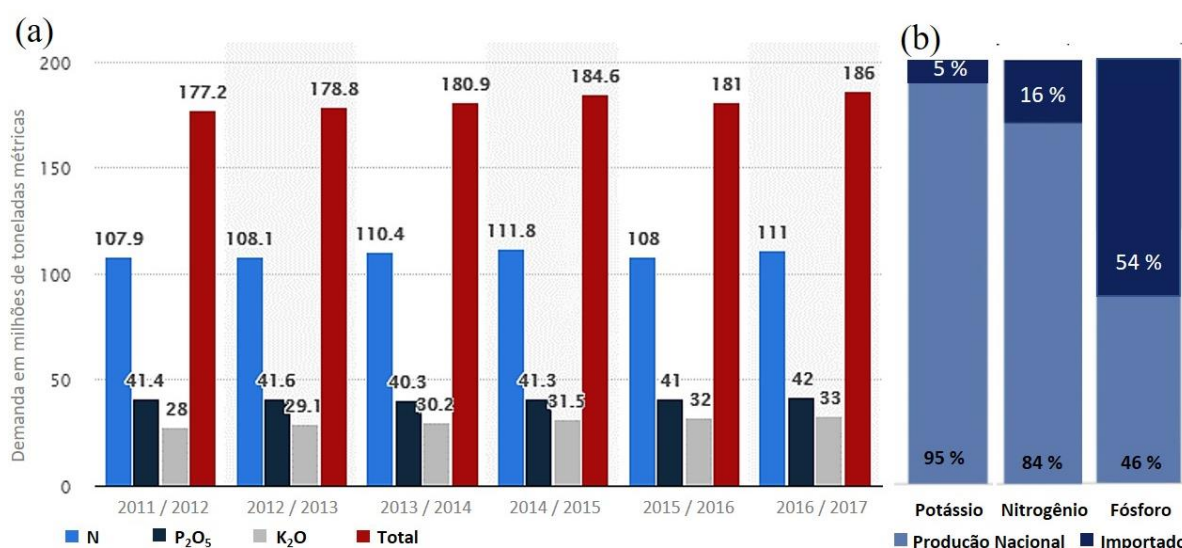


Fig. 4 – (a) Demanda global de fertilizante por nutriente de 2011/2012 a 2016/2017. Fonte: *International Fertilizer Association - IFA* (2017); (b) produção nacional e importação de fertilizantes a base de N, P e K. Fonte: ANDA (2018).

Os maiores produtores mundiais de fertilizantes e detentores de matérias-primas básicas são: China, Rússia, Canadá, EUA, Índia, Marrocos e alguns países do Oriente Médio. O Brasil aparece discretamente somente no *ranking* da produção de fosfato, como o sexto maior produtor, com uma produção de ~ 5,10 milhões de toneladas (Fig. 5). Essa quantidade representa 2,5% da produção mundial, estimada em 200 milhões de toneladas (IFA 2017). Adicionalmente, Rússia (25,8%), EUA (12,2%), Canadá (11,4%) e Marrocos (11%) representaram os principais fornecedores de matérias-primas de fertilizantes para o Brasil.

Embora os macronutrientes secundários e micronutrientes sejam essenciais para o bom desenvolvimento das plantas, nesse tópico serão abordados somente as reservas, produção e consumo dos agrominerais e fertilizantes a base de macronutrientes primários, tal como segue:

### 1) Nitrogênio

O nitrogênio é a matéria-prima para a produção de fertilizantes básicos de nitrato de amônia, nitrato de sódio, nitrofosfatos, fosfatos de amônia e ureia. Ele tem como principal fonte o gás natural, o qual, no Brasil, apresenta preços superiores aos de outras regiões do mundo, o que torna o país menos competitivo (Costa & Silva 2012, Kulaif & Fernandes 2010).

Em 2017, EUA, China, Índia e Brasil foram os maiores importadores de insumos nitrogenados (FAO 2018). Em 2017, a produção brasileira de fertilizantes nitrogenados atendeu a ~ 16% da demanda e tem se mostrado estagnada no decorrer dos anos (ANDA 2018). No entanto, o seu consumo passou de 2,8 Mt em 2010, para 4,6 Mt em 2017 (IFA 2017). De acordo com dados da IFA (2017), os principais países produtores de materiais nitrogenados são: China, Índia, Rússia, Estados Unidos e Indonésia. Só no ano de 2016, esses países foram responsáveis por 59,7 e 62,4% da produção mundial de amônia e uréia, respectivamente (Fig. 5).

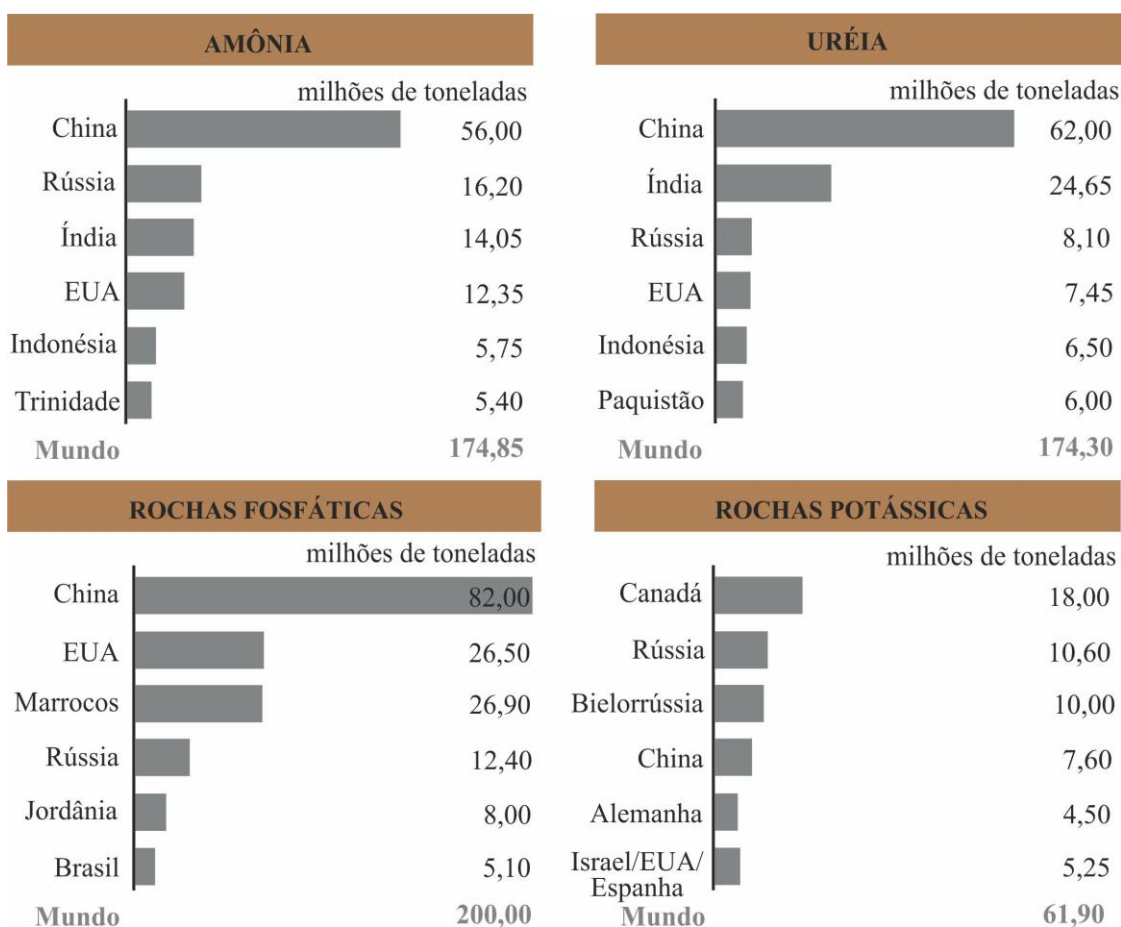


Fig. 5 – Produção de matérias-primas fertilizante no ano de 2016. Fonte: IFA (2017).

## 2) Fósforo

Os maiores depósitos mundiais de fósforo são sedimentares (~ 85% da oferta mundial) e, de maneira subordinada, são os ígneos (~ 15%) e biogénicos (< 1%). As maiores reservas ocorrem, em sua grande maioria, no norte do Marrocos-Saara Ocidental, China e Argélia, sendo o primeiro país e o último os detentores dos maiores depósitos sedimentares com teores de  $P_2O_5 > 20\%$  (Costa & Silva 2012).

Apesar do aumento na produção de rochas fosfáticas nos últimos anos no Brasil, desde 2014 a sua produção vem sofrendo uma redução ocasionada, principalmente, pela exaustão da mina do Barreiro, em Araxá-MG (FAO 2018, Fonseca 2015). De acordo com Fonseca (2015), as principais minas de fosfato estão localizadas no estado de Minas Gerais e Goiás que, em 2014, foram responsáveis por 85% da produção nacional de fosfato. Os demais estados produtores são: São Paulo, Bahia, Tocantins e uma nova produção no estado Pará, que se iniciou em 2014, pela empresa Phosfaz Fertilizantes, no município de Bonito. Segundo Eliseu Ramos (comunicação verbal), a Phosfaz Fertilizantes apresenta uma capacidade de produção de termofosfato crandallítico de 89 a 100 mil toneladas por ano.

A principal rota de obtenção de fertilizantes fosfáticos é por processo via úmida, no qual o concentrado fosfático é atacado com ácido sulfúrico para produzir ácido fosfórico. Como rotas tecnológicas alternativas, destacam-se os processos de rochagem, que utiliza aplicação direta de pó de rocha na agricultura e a calcinação, a qual envolve tratamentos termoquímicos de rochas fosfáticas para a obtenção de termofosfatos (Lapido-Loureiro *et al.* 2008).

## 3) Potássio

O potássio é obtido principalmente do cloreto de potássio (KCl), que ocorre na natureza sob a forma de minerais minérios em depósitos evaporíticos. As suas reservas mundiais são limitadas e, como mostrado na Fig. 5, 50,7% da produção concentra-se no Canadá (18%), Rússia (10,6%), Bielorrússia (10%), China (7,6%) e Alemanha (4,5%). Dentre as substâncias de NPK, a produção de K foi a menor em 2016, com 61,9 Mt, enquanto que a produção de P e N foi de 200 Mt e 349,1 Mt, respectivamente (IFA 2017). Em 2016, mais de 50% da produção mundial de K foi consumida, em ordem decrescente, pela China, Brasil, Estados Unidos e Índia (Kulaif & Góes 2016).

Embora o K represente o nutriente com maior demanda pelo setor agrícola brasileiro, a produção nacional é muito menor do que necessita, com uma taxa de importação

de 95% (ANDA 2018, Kulaif & Góes 2016). O Brasil apresenta duas reservas potenciais de potássio, uma no estado do Amazonas e outra em Sergipe. No entanto, está em operação somente a mina de Sergipe, a de Taquari-Vassouras, que apresenta uma reserva de 478 Mt de silvinita e 14,4 Bt de carnalita. Os teores médios de  $K_2O$  nesses minerais são de 9,79 e 6,34%, respectivamente (Kulaif & Góes 2016, Nascimento *et al.* 2008). No ano de 2015, a mina de Taquari-Vassouras produziu ~ 481,3 mil toneladas de KCl, uma produção ligeiramente inferior ao ano anterior, quando foram produzidas 492,3 mil toneladas (Kulaif & Góes 2016).

## 2.2 CINZA VEGETAL: UM FERTILIZANTE ALTERNATIVO

### 2.2.1 Definição, características e classificação

A cinza vegetal compreende ao coproduto resultante de combustão<sup>8</sup> completa ou incompleta de biomassa<sup>9</sup>. Apresenta caráter comumente alcalino (pH ~ 4,5 – 13,5) e é constituída, em maior concentração, por resíduos minerais e, de maneira subordinada, por materiais orgânicos, ambos com estrutura cristalinas a semicristalinas e, por vezes, amorfa (Etegni & Campbell 1991, James *et al.* 2012, Vassilev *et al.* 2012, 2013a, 2013b).

O rendimento da cinza produzida entre 550 a 600 °C encontra-se na faixa de 0,1 a 46%, com média de 6,8%. A cinza está presente, em ordem decrescente de abundância, em biomassa animal, aquática, agrícola e florestal. Quando projetado o rendimento da cinza à biomassa florestal, as maiores concentrações estão nas folhas e na casca, enquanto que os galhos e tronco apresentam rendimentos intermediários e baixos, respectivamente. Quanto ao clima, o rendimento de cinza é maior em biomassas de clima tropical e subtropical do que aquelas de clima temperado. Outros fatores que também influenciam no rendimento e na composição química e mineralógica da cinza são: manejo, fertilidade e produção da biomassa precursora; temperatura e processo de conversão da biomassa em energia; e condições de transporte e estocagem da própria cinza (James *et al.* , Vassilev *et al.* 2012, 2013a, 2013b).

Dependendo dos fatores supracitados, a cinza pode apresentar-se constituída de silicatos, óxidos-hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, cloretos, nitratos, materiais vítreos e fases orgânicas. Essas fases minerais podem ser de diferentes origens, tais como segue: origem natural primária, quando provenientes da própria biomassa (biogênica) ou assimiladas

---

<sup>8</sup> Combustão - Transformação da energia química dos combustíveis em calor através de reações dos elementos constituintes com o oxigênio.

<sup>9</sup> Biomassa - Recurso renovável de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada tanto no seu estado natural quando na forma de resíduo, empregada na geração de energia, na indústria química, indústria de materiais e de bens de consumo (ANEEL 2002, 2005, Vidal & Hora 2011).



a ela durante suas fases de crescimento (alogênica); origem secundária, produzidas mediante processo de combustão (tecnogênica); origem terciária natural, originadas por suas interações com o meio (autogênica), quando submetidas às condições ambientais durante seu transporte e estocagem (Etiegni & Campbell 1991, Vassilev *et al.* 2012, 2013a, 2013b).

De acordo com Vassilev *et al.* (2013a), a cinza vegetal pode ser ainda classificada quanto ao seu local de produção. Quando gerada no laboratório é classificada como sintética, e quando produzida na indústria, é tida como industrial. A cinza sintética é subclassificada de acordo com a sua temperatura de produção, tal como: cinza de baixa temperatura (em inglês, *low-temperature ash*) obtida em plasma de oxigênio entre 100 e 125 °C; cinza de alta temperatura (em inglês, *high-temperature ash*) produzida a temperaturas acima de 500 °C e atmosfera oxidante; e escória produzida a partir da cinza completamente fundida. A cinza industrial é subdividida em duas classes, tais como: cinza volante (em inglês, *fly ash*), encontrada nas chaminés das instalações industriais de combustão e gaseificação a temperaturas de ~ 800 a 1600 °C; e em cinza de fundo (em inglês, *bottom ash*), que corresponde a materiais depositados no fundo das caldeiras seja como escória ou partículas finas e pouco densas (Vassilev *et al.* 2012, 2013a).

### 2.2.2 Produção

Até cerca de 1860, a lixiviação de cinzas de madeira foi a rota dominante para a obtenção dos compostos potássicos. Inclusive, o fertilizante de potássio, comumente chamado de “*potash*”, é uma referência ao método inicial de obtenção desse produto, o qual era conduzido em pequenos potes onde a cinza era submetida a lixiviação com água, seguido pela concentração da solução por evaporação. Devido a escassez, altas demandas e elevados preços das matérias-primas de biomassas e, principalmente, a abertura de minas de potássio na Alemanha, as cinzas vegetais perderam competitividade frente ao mercado de sais de potássio de elevada solubilidade (Ciceri *et al.* 2015).

Embora as cinzas vegetais tenham perdido espaço para os fertilizantes de rápida solubilidade, a sua produção tem acompanhado o crescente uso mundial de biomassas como fonte alternativa de combustíveis. A reinserção de biomassa na matriz energética mundial (8 a 15% de participação) foi motivada principalmente pela escassez, limitação e instabilidade da oferta de combustíveis fósseis, que foi vivenciada com maior intensidade durante o embargo do petróleo na década de 70. Além disso, as pressões socioambientais instauradas desde a

década de 80 também têm influenciado no uso de combustíveis renováveis e menos poluentes (ANEEL 2002, 2005, 2008, Vassilev *et al.* 2013a, Vidal & Hora 2011)

Com intuito de diminuir a sua dependência de combustíveis fósseis, bem como reduzir a emissão de CO<sub>2</sub>, o Brasil vem investindo, desde a década de 90, na obtenção moderna de biocombustíveis, principalmente no desenvolvimento tecnológico de conversão e produção de bioenergia de segunda geração. Ao utilizar-se de resíduos lignocelulósicos (e.g. bagaço de cana, palhas, serragem, cavaco, caroços de açaí<sup>10</sup>) e florestas energéticas (comumente de eucalipto), a produção de bioenergia dissocia-se dos problemas econômicos e socioambientais ocasionados pelo desenvolvimento de biocombustíveis de primeira geração, os quais se utilizam de insumos agro alimentícios (ANEEL 2002, 2005, 2008, Vassilev *et al.* 2010, Vidal & Hora 2011).

No Brasil, a biomassa representa a segunda maior fonte de energia primária, ficando atrás apenas dos combustíveis fósseis. Enquanto a tendência mundial é utilizar madeira como fonte de biomassa para geração de energia (~ 87% do total), no Brasil ela ocupa a segunda colocação (~ 39%), sendo ultrapassada por produtos derivados da cana-de-açúcar (~ 55%), tal como mostra a Fig. 6. Os resíduos de madeira urbanos (domésticos e comerciais), embora apresentem potencial para a geração energética, problemas de logística e manejo dificultam a sua utilização, limitando assim os esforços de reciclagens àqueles de grande volume (ANEEL 2002, 2005, 2008, Vidal & Hora, 2011).

Do total de bioenergia consumida mundialmente, 95 a 97% é fornecida pela combustão direta de biomassa. Considerando um rendimento médio de 6,8% de cinza, estima-se que, dos 7 bilhões de toneladas de biomassa produzida globalmente, são geradas ~ 476 milhões de toneladas de cinzas (Vassilev *et al.* 2013b).

De acordo com James *et al.* (2012), entre os anos de 1992 a 2011, o Brasil produziu em média 14 milhões m<sup>3</sup> de resíduo florestal. Considerando que toda produção tenha sido utilizada para a geração de bioenergia por combustão, estima-se que foi produzido em torno de 1,1 a 2,2 milhões m<sup>3</sup> de cinzas a um rendimento médio de 5 a 10%, respectivamente.

---

<sup>10</sup> Açaí - Pertencente à família *Arecaceae* (*Euterpe Oleracea* Mart.), é produzido principalmente na região norte do Brasil, sendo o estado do Pará o maior produtor e consumidor. Do total produzido pelo estado, estima-se que 85% da produção seja resíduo, com ~ 841 mil t/ano (SEDEME 2017, CONAB 2016).

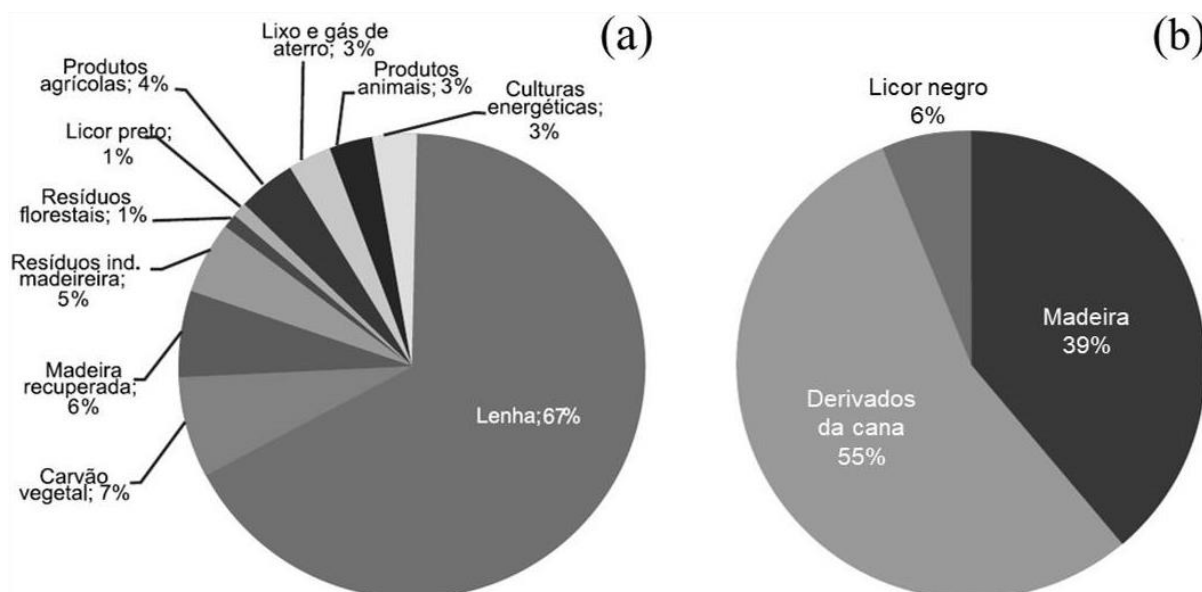


Fig. 6 – Composição das fontes energéticas de biomassa do mundo (a) e do Brasil (b). Fonte: Vidal & Hora (2011).

### 2.2.3 Aplicação

Como forma de reduzir o passivo ambiental ocasionado pela produção de bioenergia, os grandes volumes de cinza vegetal têm sido destinados à diversas aplicações, empregados desde a agricultura, como há cerca de 9500-8500 a.C., até à produção cerâmica, aditivo pozolânico, adsorventes e produção de compósitos e minerais sintéticos (Ahmaruzzaman 2010, Etiegni & Campbell 1991, James *et al.* 2012, Vassilev *et al.* 2013b).

Embora a cinza vegetal apresente composição variável, há um consenso quanto ao seu enriquecimento em nutrientes, como K, P, Cl, Ca, Na, Mg e Mn, e empobrecimento em Al, Ti, Fe, Si e S, quando comparada à cinza produzida por combustão de carvão mineral. A concentração desses elementos além de sofrerem influência da natureza da biomassa, do tipo de cinza e das condições de manuseio, a temperatura de combustão também pode influenciar fortemente, pois, enquanto os teores de K, S, B, Na, Cu e Zn tendem a diminuir com a elevação da temperatura, os teores de P, Ca, Mg, Mn, Fe, Al e Si tendem a aumentar ou permanecer constantes (Adotey *et al.* 2018, Etiegni *et al.* 1991, Vassilev *et al.* 2013a).

Além do enriquecimento de macro e micronutrientes nas cinzas vegetais, outra vantagem também está relacionada à presença de componentes com elevada solubilidade em água, podendo chegar a taxas acima de 61%, enquanto a cinza de carvão mineral encontra-se em torno de 0,2 a 7,2%. O elevado teor de solubilidade comumente está relacionado à presença de fases minerais altamente solúveis, tais como: cloretos (silvita, halita), sulfatos (arcanita, singenita, estringita, gipsita), óxidos (cal), hidróxidos (portlandita), nitratos,

carbonatos e bicarbonatos; fases com solubilidade moderada, por exemplo: carbonatos (calcita) e fosfatos (fosforitos); e fases ligeiramente solúveis, tais como: fosfatos (apatita) e silicatos (feldspatos) (Etiegni & Campbell 1991, Pesonen *et al.* 2017, Vassilev *et al.* 2013b).

Esses componentes com alta solubilidade explicam os elevados valores de pH do conteúdo lixiviado da cinza vegetal, que pode variar de 4,5 a 13,4, com média de 10,7, enquanto que na cinza proveniente do carvão mineral o intervalo de pH é mais restrito, variando de 6,2 a 12,5, com média de 10. O valor de pH pode variar ainda dentro do grupo de biomassa vegetal, sendo maior nas cinzas de biomassa florestal e menor nas cinzas de biomassa agrícola, motivo conferido pelo alto conteúdo de Ca e baixos teores de S e Cl encontrados na biomassa florestal (Hansen *et al.* 2017, Romero *et al.* 2017, Vassilev *et al.* 2013b).

Além da origem da biomassa, outros fatores que podem influenciar no pH da cinza são: temperatura de combustão, pois influencia diretamente na perda de ácidos orgânicos e na produção de carbonatos e bicarbonatos; e o tempo de estocagem, pois quanto maior o tempo de contato da cinza com umidade e CO<sub>2</sub>, maiores são as transformações de óxidos para hidróxidos e, posteriormente, para carbonatos (Etiegni & Campbell 1991, Romero *et al.* 2017, Vassilev *et al.* 2013b).

Dessa forma, devido aos elevados valores de pH e à presença de nutrientes, as cinzas vegetais têm sido empregadas na correção de acidez e fertilidade de solos agrícolas e florestais. Hansen *et al.* (2018) demonstram que a aplicação de cinzas vegetais volantes e de fundo em plantações de abeto (*Picea abies* L.) promoveram elevações em até 3 unidades de valores de pH do solo, aumentaram a soma de bases e a condutividade elétrica e, por conseguinte, reduziram as concentrações de Al<sup>3+</sup>. Omil *et al.* (2011), em estudo de aplicação de cinzas de fundo em plantações de pinheiros (*Pinus radiata* D. Don), revelaram que o aporte de cinza no solo além de promover aumentos nos valores de pH e nas concentrações de K, Ca e Mg, também favoreceram a nutrição e crescimento das plantas. Solla-Gullón *et al.* (2001), em aplicações agrícolas, demonstraram que os aportes de cinzas de madeiras elevaram o pH do solo, aumentaram a disponibilidade de P, Ca e Mg, e conferiram efeitos positivos na absorção de Ca e Mg pela *Avena sativa*.

Segundo Demeyer *et al.* (2001), a adição de cinzas vegetais no solo também pode afetar sua textura, aeração e capacidade de retenção de água, uma vez que as cinzas vegetais, especialmente as volantes, são compostas por finas partículas e podem conter resíduos de carvão. Além disso, alguns constituintes da cinza, como óxidos de Ca e Mg, podem sofrer inchamento quando em contato com água e, portanto, favorecer a retenção de água.

A crescente preocupação com a segurança alimentar e ambiental têm contribuído não somente para as pesquisas de novas fontes ou otimização de cinzas com potencial agrícola, como também os seus efeitos nocivos ao solo e, por seguinte, aos vegetais. Desse modo, embora a cinza vegetal possa ser utilizada na agricultura e silvicultura, a concentração de elementos químicos tóxicos pode limitar a sua aplicação. Vale ressaltar que, a concentração de metais pesados na cinza vegetal é menor do que naquelas produzidas pela combustão de carvão mineral. Quando comparado ao tipo de biomassa, a cinza de biomassa florestal tende a apresentar maiores concentrações de metais pesados do que aquelas provenientes de biomassa agrícola, tais como as cinzas de casca de arroz, palha de trigo e caroços de frutas. Adicionalmente, os metais pesados também são, comumente, mais concentrados em cinzas volantes do que em cinzas de fundo (Hansen *et al.* 2018, James *et al.* 2012, Khan *et al.* 2009, Vamvuka 2009, Voshell *et al.* 2018).

Os elementos pesados quando presentes em elevadas concentrações em cinza vegetal, normalmente estão associados à assimilação pela biomassa precursora ou incorporados durante o processo industrial de conversão termoquímica (Jagodzinski *et al.* 2018). Dentre as pesquisas que demonstram isso, destaca-se o trabalho de Vamvuka (2009), o qual revelou que os teores de Ni e Cr, presentes em cinzas de sementes de oliva, estariam associados à rocha fonte do solo e foram assimilados pelas plantas através do seu sistema radicular. Gómez-Barea *et al.* (2009), em estudo de otimização das condições operacionais para aumentar a qualidade de cinzas vegetais e animais, revelaram também que os elevados teores de Cr estariam associados à decomposição por abrasão dos reatores de aço.

Ainda que as cinzas vegetais possam apresentar metais pesados em sua constituição, as suas concentrações normalmente encontram-se abaixo do limite determinado por legislação e dentro da faixa necessária para o bom desenvolvimento das plantas, o que não compromete, em sua maioria, a seu aproveitamento na agricultura (Cruz-Paredes *et al.* 2017, Hansen *et al.* 2018, Maschowski *et al.* 2016, Pesonen *et al.* 2017).

Além dos metais pesados, algumas pesquisas também recomendam investigações mais detalhadas sobre os efeitos das cinzas no solo, analisando desde a solubilidade e disponibilidade de nutrientes, até as taxas com que tais elementos são liberados, evitando assim a possíveis choques químicos de pH, bem como problemas de salinidade extra. Outros aspectos importantes também seriam o controle de geração de pó, acúmulo de resíduo insolúvel e a capacidade de inchamento das cinzas, pois são fatores que podem acarretar na obstrução dos poros dos solos e comprometer a sua aeração (Etiegni & Campbell 1991, Vassilev *et al.* 2013a).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION AND POTENTIAL USE OF ASH FROM AMAZONIAN BIOMASSES AS AN AGRICULTURAL FERTILIZER AND FOR SOIL AMENDMENT

*Publicado no Journal of Cleaner Production*

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126472>

Alan R. L. Albuquerque<sup>a</sup>, Rômulo S. Angélica<sup>a</sup>, Agustín Merino<sup>b</sup>, Simone P. A. Paz<sup>a</sup>  
alanleal@ufpa.br, angelica@ufpa.br, agustin.merino@usc.es, paz@ufpa.br

<sup>a</sup>Laboratório de Caracterização Mineral-LCM, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará-UFPA, 66075-110, Belém, Pará, Brazil.

<sup>b</sup> Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain.

#### ABSTRACT

The increasing use of biomass as a biofuel has contributed to the production of a large quantity of ash, which is managed as waste. Biomass ash can be applied to soil as a strategy for recycling this waste, thereby contributing to the sustainable production of biomass. However, variations in the biomass composition, which depend on the biomass type and production conditions, present a difficulty in utilizing the ash. Therefore, the yield and composition of ash produced from the combustion of açai seeds (*Euterpe oleracea* Mart.) and wood chips by the local fertilizer industry were evaluated in this study to further the understanding and sustainable use of Amazonian biomasses and their ashes. To this end, proximate, ultimate, chemical, and mineralogical analyses were conducted. The results were used to estimate that the fertilizer industry produces ~4.7 to 9.9 tons/day of ash, which occurs as bottom ash and has a relatively low compositional variability throughout the year. Ash from Amazonian biomasses is mineralogically composed of amorphous phases, silicates, and oxides and chemically composed of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, and MgO. The highest quantities of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mainly result from quartz and kaolinite incorporated in the biomasses. By contrast, CaO and MgO originate from wood chips, whereas K<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> originate from açai seeds. The bottom ash is high in available nutrients, has a moderate neutralizing capacity, and is low in heavy metals. Thus, this ash could be applied to the soil to return nutrients and contribute to sustainable biomass production.

Keywords: Biomass ash, Bottom ash, Açai seeds, Wood chips, Amazon

## 1 INTRODUCTION

The deficiency, limitation, and instability of the fossil fuel supply and socioenvironmental pressures have led to the reappearance of biomass for global energy consumption in recent years. A large quantity of raw materials is available for biomass production, which can reduce or neutralize CO<sub>2</sub> emissions because photosynthesis process can remove CO<sub>2</sub> from the atmosphere and rereleasing CO<sub>2</sub> during plant combustion. Thus, biomass combustion for power generation has been widely accepted (Vassilev *et al.* 2010, 2013a, Pesonen *et al.* 2017, Cruz *et al.* 2019).

Brazil has been investing in modern biofuel production since 1990 to reduce its dependence on fossil fuels, especially in the technological development of bioenergy conversion and production from lignocellulosic residues and energy forest plantations. Thus, biomass has become the second-largest source of primary energy in Brazil, with sugarcane bagasse as the primary raw material, followed by wood and wood residues (ANEEL - Brazilian acronym for the National Electric Energy Company, 2008, Vidal and Hora 2011).

The latest survey by the Brazilian Forest Service (2010) reported that approximately 14.2 million m<sup>3</sup> of wood was processed from the Amazon region, the third largest producer of tropical wood in the world; however, 58.5% of this production was released as residues (8.3 million m<sup>3</sup>). Açaí fruit (*Euterpe oleracea* Mart.) production is another essential economic activity in the Amazon region, which is the largest producer of this commodity worldwide (Rambo *et al.* 2015). However, the Brazilian Institute of Geography and Statistics (IBGE) reported in 2018 that of 221.6 thousand tons per year of açaí fruit produced, approximately 183.9 thousand tons was released as residues (~83% of production). Therefore, residue production has become relevant for the Amazon region for its energy potential, wide availability, and socioenvironmental impacts.

Although Brazil mainly uses energy forests and biomass residues to mitigate competition with food production, extensive biomass use has caused two significant problems. The first is related to increasing fertilizer consumption for energy forest plantations, because the high nutrient loss from whole-tree harvesting and low-fertility soils make fertilizer use indispensable. The second is directly associated with the large quantity of biomass ash produced, where worldwide combustion processing has been estimated to generate 480 million tons of ashes annually (Vassilev *et al.* 2013b, Silva *et al.* 2019).

Biomass ash application in agriculture and forestry to fertilize and improve soil is one of the most valuable ways of reducing environmental liabilities from biofuel production and

mitigating the scarcity and restricted access of fertilizers. For example, Pesonen *et al.* (2017) and Adotey *et al.* (2018) showed that biomass ash could be used to increase the bioavailability of essential nutrients for plants (notably Ca, Mg, K, and P) and improve the soil pH.

Systematic physical and chemical characterization of ash is required as a primary step towards predicting potential applications for agricultural use or more diverse applications, such as cement and adsorbent production. This characterization can be used to identify the most productive technological routes for agricultural applications with the fewest environmental problems (Vassilev *et al.* 2013a).

Ash is one of most studied components of biomass. However, the behavior of ash is the least understood of biomass components because of the considerable variability in the mineralogical and chemical composition of ash, which depends on the nature, handling, combustion, and storage of both the feedstocks and the ash itself (Vassilev *et al.* 2013a; Voshell *et al.* 2018). In addition, most studies on biomass ash have focused on species that occur in temperate soils and climates, whereas species from tropical and subtropical regions have been little explored and are poorly understood. A good example is the Amazon region, one of the largest reservoirs of biomass diversity in the world, for which knowledge of the energy potential and sustainable use of wastes remains very limited.

Within this context, the yield, composition, and quality of ash coproduced from Amazonian biomasses by a local fertilizer industry was evaluated in this study as a preliminary approach for assessing the potential use of biomass ash as a fertilizer and amendment for soil and contributing to the understanding of this material. Thus, in addition to obtaining new data on biomasses and their ashes, the objective of this study was to further the sustainable and integrative use of biomasses from the Amazon, which is one of the largest biomass sources of the world but has few alternatives for waste recycling.

## **2 MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 PRODUCTION OF BOTTOM BIOMASS ASH AND FEEDSTOCKS**

The industrial product investigated in this study consists of biomass bottom ashes (BBA), which Vassilev *et al.* (2010) have defined as the material produced during biomass combustion processing that is deposited at the bottom of the furnace. The material was obtained from a phosphate fertilizer company *Phosfaz Fertilizantes* in northeastern Pará state, Brazil (coordinates: 47°24'30"W, 01°23'26"S).



Fig. 1 shows that the BBA corresponds to the direct combustion products of a mixture of two biomass types. These biomasses are the primary feedstocks used to supply heat to produce phosphate fertilizer from phosphate rocks.

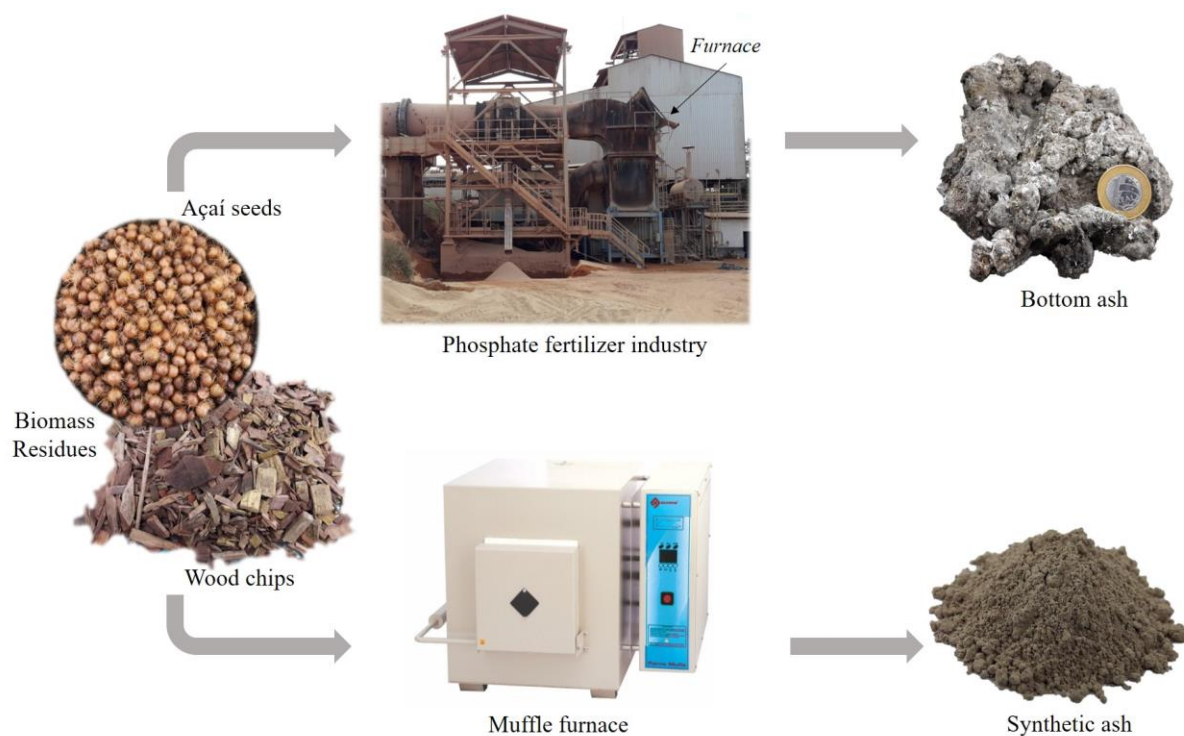
Phosphate rocks are thermochemically treated in a rotatory oven system that is heated at the base by a furnace. This furnace has a heat capacity of 16 million kcal/h (18.608 MW/h), and operates at a pressure of 12 bar on a mobile grid system, which is fed only by biomasses that have not been chemically processed. These biomasses are subjected to direct combustion at ~1000 °C for 30 to 50 minutes. The burned and unburned combustion residues are automatically deposited at the bottom of the furnace.

The biomass feedstocks consist of agricultural biomass (açai seeds without pulp (AS), which are residues from juice extraction) and woody biomass (wood chips (WC), which are a mixture of tropical wood wastes (personal communication)).

These biomass feedstocks are supplied by the logging and agri-food industries, sawmills, and family farms around the fertilizer industry. The biomasses used in the combustion process are blended in a proportion that depends on the açai productive period. A 3:1 ratio of AS and WC is used during the açai harvest period (June to November), and the inverse proportion is used during the açai off-season (December to May) (personal communication).

AS is available around the industry location and is therefore a preferred heat source, even though its higher heating value (HHV) is below that of WC. A calorimetric bomb (Ika Werke, model C2000) is used to obtain the HHVs of AS and WS of 18,484 kJ/kg and 20,481 kJ/kg, respectively.

To estimate the yield of and better understand the BBA produced by the fertilizer industry, the two varieties of biomass feedstocks were collected and characterized along with the respective ashes produced from these feedstocks in the laboratory (synthetic ash), as shown in Fig. 1.



**Fig. 1** Açai seeds, wood chip, and combustion products of bottom ash and synthetic ash.

## 2.2 SAMPLING PROCEDURE AND PREPARATION OF FEEDSTOCKS AND ASHES

### 2.2.1 Agricultural and woody biomass

Approximately eight kilograms of biomass feedstocks consisting of AS and WC were collected and used to estimate the biomass ash yield of the fertilizer industry and evaluate the chemical and mineralogical signature of the ash. Samples were collected in June 2018 (during the açai harvest period and labeled Jun) and in February 2019 (during the açai off-season and labeled Feb) to assess the effect the different biomass proportions on the BBA.

A previous study showed that soil particles were present in the feedstocks. Thus, a portion of the biomass samples were sieved using the ASTM (American Society for Testing and Materials) sieve No. 40 (425  $\mu\text{m}$ ) to determine the authigenic (biomass components) and allogenic (external detrital particles) contents of the biomasses and their ashes. Therefore, in addition to the bulk samples, two subsamples with coarse (> 425  $\mu\text{m}$ ) and fine (< 425  $\mu\text{m}$ ) fractions were obtained. A portion of the AS and WC of the Jun samples was washed with distilled water and dried at room temperature ( $\sim 25$   $^{\circ}\text{C}$ ) for 48 hours. The resulting pure or standard samples were used to determine the biomass composition in the absence of detrital particles. Thus, each bulk sample was divided into coarse, fine, and pure subsamples (Table 1).

**Table 1**  
Samples and subsamples of açai seed and wood chip biomasses.

Sample name	Description
BAS-Jun and BAS-Feb	Bulk sample of açai seeds
PAS-Jun	Pure sample of açai seeds
CAS-Jun and CAS-Feb	Coarse fraction of açai seeds
FAS-Jun and FAS-Feb	Fine fraction of açai seeds
BWC-Jun and BWC-Feb	Bulk sample of wood chips
PWC-Jun	Pure sample of wood chips
CWC-Jun and CWC-Feb	Coarse fraction of wood chips
FWC-Jun and FWC-Feb	Fine fraction of wood chips

The biomass samples were prepared for a proximate analysis by grinding in a Trapp TRF-600 fodder crusher, followed by sieving, where the fractions that passed through sieve No. 20 (850  $\mu\text{m}$ ) and was retained on sieve No. 40 (425  $\mu\text{m}$ ) were used, as recommended by ASTM D1762-84 (2007).

The biomass samples were prepared for chemical and mineralogical analyses by grinding in a Fritsch Pulverisette 7 planetary agate ball mill.

### 2.2.2 Synthetic and bottom biomass ash

Synthetic ashes (~10 g) of the bulk and pure AS and WC samples were produced and used to investigate the chemical and mineralogical influence of the different biomass and allogenic components in the industrial ashes (the BBA). Note that the synthetic ashes of the pure samples were only obtained for the Jun biomass samples. These ashes were generated in a muffle furnace at 900 °C for 6 hours and ground in an agate mortar (Fig. 1). The temperature and time were selected in a previous study to correspond to conditions slightly below the melting point of inorganic residues and differ from full-scale operating conditions. The synthetic ashes were labeled as shown in Table 2.

**Table 2**  
Samples of synthetic ashes of açai seeds and wood chips.

Sample name	Description
BASA-Jun and BASA-Feb	Bulk sample of açai seed ash
PASA-Jun	Pure sample of açai seed ash
BWCA-Jun and BWCA-Feb	Bulk sample of wood chip ash
PWCA-Jun	Pure sample of wood chip ash

The BBA collected from the fertilizer industry is the combustion product (~1000°C) of AS and WC. The BBA compositional variability was evaluated for samples obtained during

two periods, June 2018 (BBA-Jun) and February 2019 (BBA-Feb). Approximately 20 kg of BBA samples were collected during each period. These samples were crushed in a Retsch jaw crusher and ground in a Retsch agate mortar, model RM 200.

## 2.3 ANALYTICAL TECHNIQUES AND PROCEDURES

The biomass feedstocks samples were subjected to proximate, ultimate, and X-ray powder diffraction (XRD) analyses. The mineralogical and chemical characterization of the synthetic and industrial ashes consisted of XRD, light microscopy (LM), scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The BBA chemical and physical analyses were performed following the official methods of the Brazilian Ministry of Agriculture.

### 2.3.1 Proximate and ultimate analyses of biomass feedstocks

The proximate analyses used to determine the moisture, volatile materials, fixed carbon, and ash of the biomass feedstocks were performed following ASTM D1762-84 (2007). The ultimate analyses to determine the C, H, N, S, and O contents were performed on a Perkin-Elmer 2400 series-II elemental analyzer. Duplicate measurements were performed for the bulk, coarse, and pure samples, and the results were plotted using Origin 8.0 software.

### 2.3.2 Identification and mineralogical quantification by X-ray powder diffraction

X-ray powder diffraction measurements (XRD; Malvern Panalytical Empyrean) were performed in triplicate using a diffractometer with a Co anode ( $K\alpha_1 = 1.790 \text{ \AA}$ ) and an Fe  $k\beta$  filter, under a 40 kV voltage and a 35 mA current, for a  $3^\circ$  to  $110^\circ$   $2\theta$  scan with a  $0.007^\circ$   $2\theta$  step size, a 20 s time step,  $\frac{1}{4}^\circ$  rad divergence and  $\frac{1}{2}^\circ$  rad antiscatter slits, and a 10 mm beam mask. The crystalline and amorphous phases were identified and quantified using the Rietveld method by mixing each sample with a known quantity of an internal standard (20% of a certified fluorite standard).

### **2.3.3 Textural and mineralogical characterization by light microscopy and scanning electron microscopy**

The textural and mineralogical features of the synthetic and bottom ashes were determined by analyzing the fragments, powder, and thin polished sections of the samples using a light microscope (LM; LEICA DM27000 P) and a SEM (Zeiss Sigma-VP) coupled with an IXRF EDS (Sedoma-SD). The samples were analyzed under the following conditions: backscattered electrons (BSE) and secondary electrons (SE), an 80  $\mu$ A emission current, 10 and 20 kV constant-acceleration voltages, an 8.5 mm working distance, and a 30 s acquisition time.

### **2.3.4 Chemical analyses by X-ray fluorescence spectroscopy**

The major and minor elements in the synthetic and bottom ashes were determined in duplicate using XRF (Malvern Panalytical Axios-Minerals). A mass of 1 g of each sample was calcined in a muffle furnace at 1000 °C for one hour to determine the loss on ignition (LOI). Origin 8.0 software was used to plot a ternary diagram for chemical classification of the ashes, and the figures were improved using Corel Draw X8 software.

All the abovementioned analyses, except for the ultimate analyses, were performed at the Laboratório de Caracterização Mineral of the Universidade Federal do Pará (UFPA). The ultimate analyses were performed at the Biomass Characterization Laboratory of the Technology Institute, also at UFPA.

### **2.3.5 Chemical analyses of total and soluble elements of biomass bottom ash**

Chemical and physical analyses were performed only on the BBA using the official methods of the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply (MAPA 2017). The analyses were performed at the commercial laboratory of the Soil Science Department of the Luiz de Queiroz College of Agriculture (ESALQ) at the University of São Paulo.

The sample pH values were measured in a 0.01 M CaCl<sub>2</sub> solution using a pH meter. The neutralizing power (NP) was measured by acid-base titration. This result was used in conjunction with the particle size data (obtained using ASTM sieves No. 10, 20, and 50) to determine the total relative neutralizing power (TRNP). The particle size analysis was also used to determine the material reactivity.

The total organic matter content was obtained by loss on ignition at 500 °C in a muffle furnace. The organic C was extracted using a potassium dichromate solution and measured by titration with ferrous ammonium sulfate. The total N was determined by sulfuric acid digestion using the Kjeldahl method. The total P (extracted in HCl) and P soluble in citric acid (2%) were obtained by the quinoline phosphomolybdate gravimetric method (quimociac). The total K (extracted in HCl) and K soluble in citric acid (2%) were measured by emission flame photometry. The Mg and Ca levels were determined in elemental form by atomic absorption and in oxide form by EDTA complexometric titration. The S content was determined using the barium sulfate gravimetric method, by extraction in HCl + HNO<sub>3</sub> + KClO<sub>3</sub>. The total Fe (extracted in HCl) was determined by atomic absorption spectrometry. The Na content was measured by emission flame photometry. The total Cu and Mn (extracted in HCl), and Mn soluble in NAC + H<sub>2</sub>O were obtained by atomic absorption. The Zn content was determined by atomic absorption with extraction in citric acid (2%). The B soluble in citric acid (2%) was determined by atomic absorption. The metal concentrations (Ar, Cd, Pb, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, and Se) were obtained by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with microwave digestion following the US EPA method, SW-846, 3051a.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

The results of the chemical and mineralogical characterization of the biomass feedstocks and the ashes produced in the laboratory are presented first, followed by the results for the bottom ashes.

#### 3.1 CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF BIOMASS FEEDSTOCKS (AÇAÍ SEEDS AND WOOD CHIPS)

The proximate analyses of the Amazonian biomasses showed higher moisture (M), fixed carbon (FC), and ash (A) levels and lower volatile materials (VM) levels for açai seeds (AS) than wood chips (WC). There were significant differences in the levels of these components and in the C, O, H, N, and S contents between the Jun and Feb samples. These differences may be associated with high or low ash yields (Table 3).

Table 3 shows that biomass processing by sieving (coarse samples) and washing (pure samples) reduced the ash levels. For example, the ash yield of the AS coarse fraction (CAS) was reduced by 40% (CAS-Jun) and by 39% (CAS-Feb) compared to the bulk samples (BAS-

Jun and BAS-Feb, respectively). The corresponding reduction was lower for the WC coarse fraction (CWC), that is, by 31% for CWC-Jun and by 10% for CWC-Feb, compared to the respective bulk samples. It is important to highlight that the reduction in the ash yield increased the VM, FC, and other chemical elemental biomass levels.

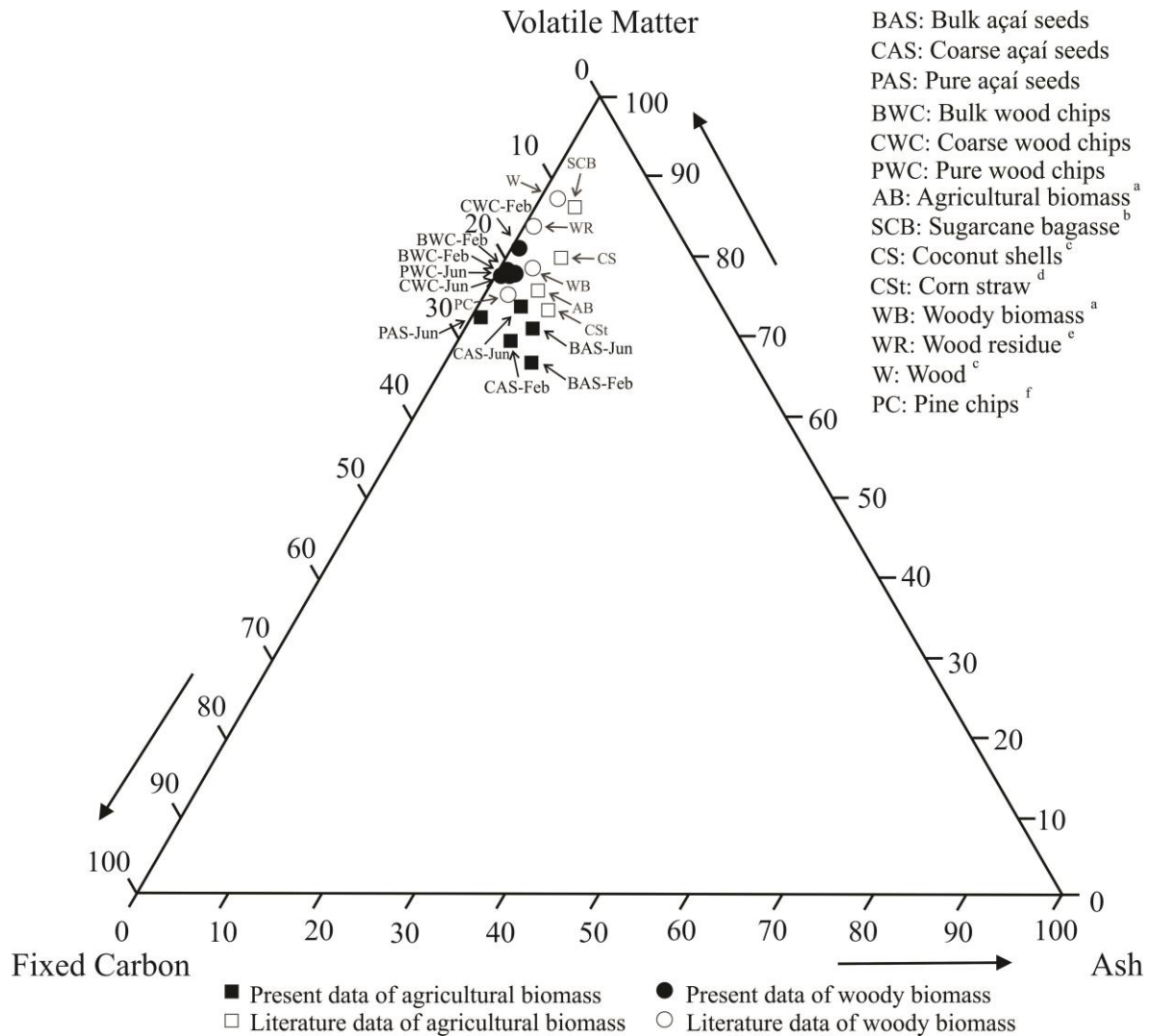
The proximate and ultimate analyses (Table 3 and Fig. 2) produced similar VM, FC, A levels and C, O, H, N, and S contents for the Amazonian biomasses (AS and WC) to those reported in the literature, such as for sugarcane bagasse (Camargo *et al.* 2020), coconut shells (Inayat *et al.* 2018), corn straw (Danish *et al.* 2015), wood (Inayat *et al.* 2018), wood residue (Neiva *et al.* 2018), and pine chips (Nunes *et al.* 2019). The analyses results were also similar to average percentages reported for woody and agricultural biomasses in the literature (Vassilev *et al.* 2010). James *et al.* (2012) and Vassilev *et al.* (2010, 2013a) have explained why ash yields for agricultural biomasses (represented herein by AS) are higher than for woody biomasses (represented herein by WC). Straws, grasses, cereals, and fruits are typically annual and fast-growing crops that absorb much more plant nutrients, such as P, K, Ca, Mg, etc., during development than woody biomasses, which are comparatively deficient in plant nutrients and rich in cellulose, lignin, and hemicellulose.

**Table 3**

Results of proximate and ultimate analyses (wt%) of açai seeds and wood chips compared with the average levels for agricultural (AB) and woody biomasses (WB) reported in the literature.

	Açai seed biomass					Wood chip biomass					Literature <sup>a</sup>	
	BAS Jun	BAS Feb	CAS Jun	CAS Feb	PAS Jun	BWC Jun	BWC Feb	CWC Jun	CWC Feb	PWC Jun	AB	WB
M	6.4	23.8	6.5	25.1	10.2	10.5	8.9	8.5	4.5	9.0	-	-
VM	70.7	66.3	73.5	68.5	71.8	77.4	77.2	77.6	81.1	77.3	75.2	78.0
FC	22.1	24.3	22.2	25.7	27.2	20.6	22.0	21.0	18.2	22.1	19.1	18.5
A	7.2	9.4	4.3	5.8	1.0	2.0	0.8	1.4	0.7	0.6	5.7	3.5
C	40.3	46.6	-	46.2	47.3	49.0	49.9	-	50.0	50.5	49.9	52.1
O	45.4	34.6	-	38.9	43.2	41.9	41.2	-	41.6	41.3	42.6	41.2
H	6.1	8.3	-	7.9	6.9	6.3	7.6	-	7.4	7.3	6.2	6.2
N	0.9	1.0	-	1.1	1.5	0.7	0.4	-	0.2	0.2	1.2	0.4
S	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1

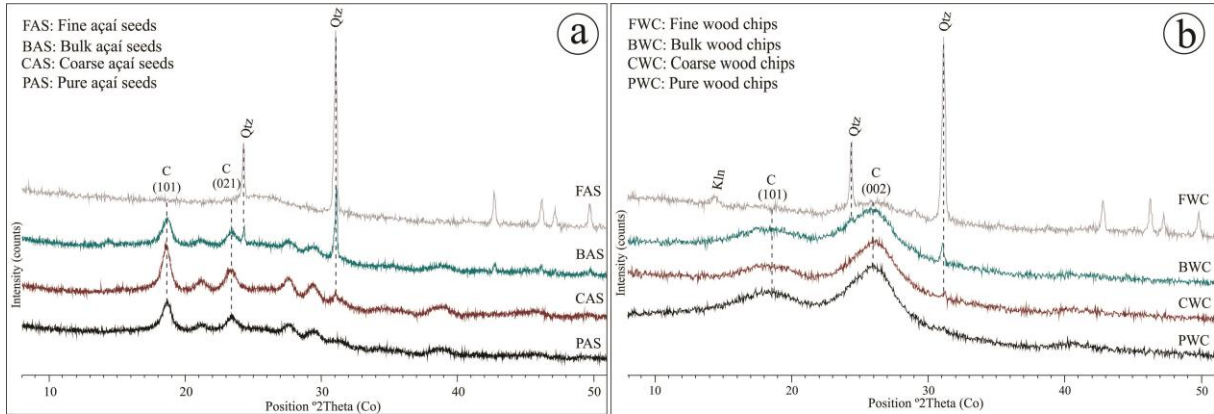
Note: (-) not analyzed; dry basis; n = 2; <sup>a</sup> Vassilev *et al.* (2010).



**Fig. 2** Proximate analyses of Amazonian biomasses and biomasses reported by <sup>a</sup> Vassilev *et al.* (2010), <sup>b</sup> Camargo *et al.* (2020), <sup>c</sup> Inayat *et al.* (2018), <sup>d</sup> Danish *et al.* (2015), <sup>e</sup> Neiva *et al.* (2018), and <sup>f</sup> Nunes *et al.* (2019); dry basis; wt%.

The results of the XRD analysis of the bulk, coarse, fine, and pure biomass samples (Fig. 3) showed a decrease or increase in the ash yields, primarily corresponding to the low or high contents of quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and kaolinite [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] minerals in the biomass. The high concentration of these minerals in the fine fraction biomasses demonstrated that the sieving process can be used to separate these impurities from biomasses. The mineral removal also confirmed the allogenic source of these minerals, that is, quartz and kaolinite, which are the primary components of Amazonian soils and may have been incorporated into the biomasses by wind or water action during the growth, harvest, transport, and storage of plants and their residues.





**Fig. 3** Diffractograms of pure, coarse, bulk, and fine samples of açai seeds (a) and wood chips (b); (C: cellulose, Qtz: quartz, Kln: kaolinite).

It was estimated that  $\sim 9.9$  TPD and  $\sim 4.7$  TPD of ash are produced during the açai harvest period and the off-season, respectively, based on the average ash yield of the bulk biomass samples (AS  $\sim 8.3\%$  and WC  $\sim 1.4\%$ ) and the quantity of biomasses used by the fertilizer industry ( $\sim 150$  tons per day of biomass with a 3:1 ratio of AS to WC during the açai harvest period and the inverse ratio during the off-season). The corresponding annual ash production is  $\sim 2.7$  thousand tons.

Using biomass sieving before the combustion process could decrease the ash yield by approximately 38.8% during the açai harvest period and 34.3% during the off-season. Sieving could reduce  $\sim$  one thousand TPY of residues, generating  $\sim 1.7$  thousand TPY of ash. The removal of detrital particles (inert minerals in soil) from biomasses could improve the biomass caloric efficiency and make ash recycling suitable for soil amendment, either as a fertilizer or as a liming material, because biomass ash with few or no impurities are enriched in essential elements for plants, such as P, K, Ca, and Mg (Vassilev *et al.* 2010).

### 3.2 EXPERIMENTAL SYNTHETIC ASH GENERATED IN THE MUFFLE FURNACE AT 900 °C FOR SIX HOURS

The results of the XRF chemical analyses (Table 4) showed significant differences between the synthetic ashes of biomasses collected during different periods (June and February). Despite these differences, the chemical signature of each biomass group (agricultural and woody) was retained after combustion, which can be used to understand and predict the characteristics of industrial ash. Thus, in addition to containing  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the bulk samples of açai seeds ashes (BASA) were high in  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , whereas the bulk

samples of wood chips ashes (BWCA) were high in CaO and MgO, because these metal oxides are commonly found in agricultural and woody biomass ash (Vassilev *et al.* 2010).

Following the classification scheme of Vassilev *et al.* (2010), the synthetic ashes of the BASA and BWCA samples were identified as *S type* (sialic) with *medium* to slightly *high acidity*. However, the AS and WC ashes exhibit patterns specific to agricultural and woody biomass ashes, respectively. Fig. 4 is a ternary diagram that shows these patterns for examples of agricultural and woody biomass ashes in addition to the average contents for each biomass group.

The chemical analysis results (Table 4) obtained for the synthetic ashes from the PASA-Jun and PWCA-Jun samples showed that removing detrital particles before combustion lowered the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of the ash and consequently increased the K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, and MgO contents. Thus, the PASA-Jun sample was classified as *K type* with *low acidity*, and the PWCA-Jun sample was classified as *C type* with *low acidity* (Fig. 4).

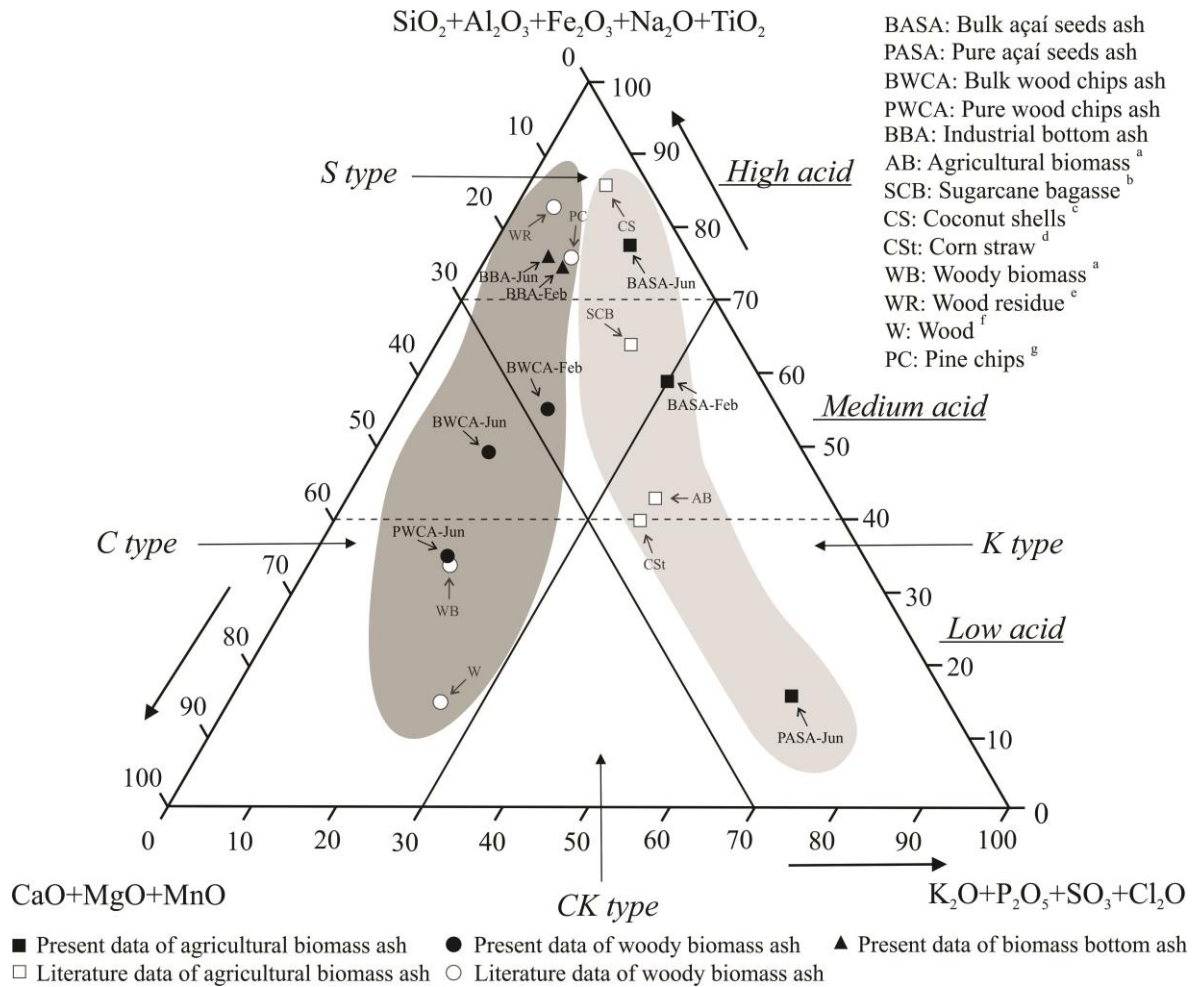
Therefore, the reduction in the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, which is directly associated with the removal of quartz and kaolinite minerals, confirms that separating detrital particles from biomass before combustion can improve the quality of industrial ashes in terms of the content of essential plant nutrients, such as K, P, Ca and Mg.

**Table 4**

Chemical composition (wt%) of the synthetic ashes of açai seeds and wood chips compared with the average levels for agricultural (AB) and woody (WB) biomass ashes reported in the literature.

Element (d.w.)	Açai seed ash			Wood chip ash			Literature <sup>a</sup>	
	BASA-Jun	BASA-Feb	PASA-Jun	BWCA-Jun	BWCA-Feb	PWCA-Jun	AB	WB
SiO <sub>2</sub>	45.4	45.7	10.2	13.9	27.4	13.2	33.3	22.2
K <sub>2</sub> O	6.6	12.2	31.7	4.9	3.5	5.7	26.6	10.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.5	10.9	20.1	4.0	8.4	4.0	6.4	3.4
SO <sub>3</sub>	1.0	5.5	13.2	3.9	3.5	4.8	3.6	2.7
CaO	2.6	5.8	7.8	25.6	21.9	35.9	14.8	43.0
MgO	2.6	3.7	6.8	9.3	5.4	8.6	5.6	6.0
Na <sub>2</sub> O	0.6	1.0	3.5	0.7	0.9	0.8	2.2	2.8
MnO	0.6	1.3	3.1	0.2	0.2	0.4	1.7	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1	3.8	1.2	3.3	4.4	3.0	3.2	3.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5	5.0	0.1	27.5	18.8	13.8	3.6	5.0
TiO <sub>2</sub>	1.4	0.4	<0.1	0.5	0.9	0.6	0.1	0.2
SrO	0.1	<0.1	<0.1	0.9	1.3	0.8	-	-
CuO	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
LOI (1000 °C)	6.9	4.6	2.1	5.3	3.4	8.4	-	-

Note: (LOI) loss on ignition; (<) below limit of quantification; (-) not detected; dry weight basis (d.w.); n = 2; <sup>a</sup> Vassilev *et al.* (2010).



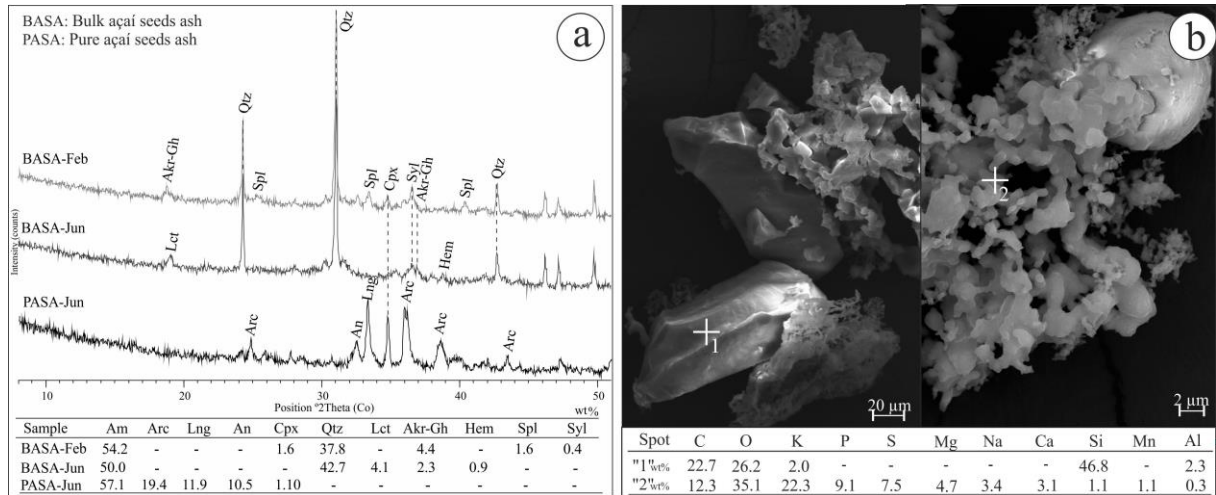
**Fig. 4** Classification of the synthetic and bottom ashes of açai seeds and wood chips, and examples of agricultural and woody biomass ashes reported by <sup>a</sup> Vassilev *et al.* (2010), <sup>b</sup> Camargo *et al.* (2020), <sup>c</sup> Joshua *et al.* (2018), <sup>d</sup> Zhang *et al.* (2020), <sup>e</sup> Henne *et al.* (2020), <sup>f</sup> Rodríguez *et al.* (2021), and <sup>g</sup> Nunes *et al.* (2019); dry basis; wt%.

The results of the mineralogical analyses (Fig. 5a) did not show any significant differences between the synthetic ashes from the BASA-Jun and BASA-Feb samples. Both ashes are dominated by amorphous materials (50 to 54.2%) and quartz (37.8 to 42.7%). The BASA-Jun and BASA-Feb also exhibit distinct contents of akermanite-gehlenite [ $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{-Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_7)$ ], clinopyroxene [ $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ], leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), sylvite ( $\text{KCl}$ ), spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), and hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

The results from the mineralogical analyses of the PASA-Jun sample showed that removing impurities from the biomass increased the content of K and Ca minerals, such as arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), langbeinite [ $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ ], anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), and clinopyroxene, and decreased the quartz content (Fig. 5a).

Fig. 5b shows that the synthetic ashes of the bulk AS samples contain slightly large particles (20 to 200  $\mu\text{m}$ ) with prismatic habits and angular shapes, whereas Si and Al are the

primary components. By contrast, the synthetic ashes of the pure AS samples are mostly fine (1 to 5  $\mu\text{m}$ ), with plant nutrients, such as K, C, and P, as the primary constituents.



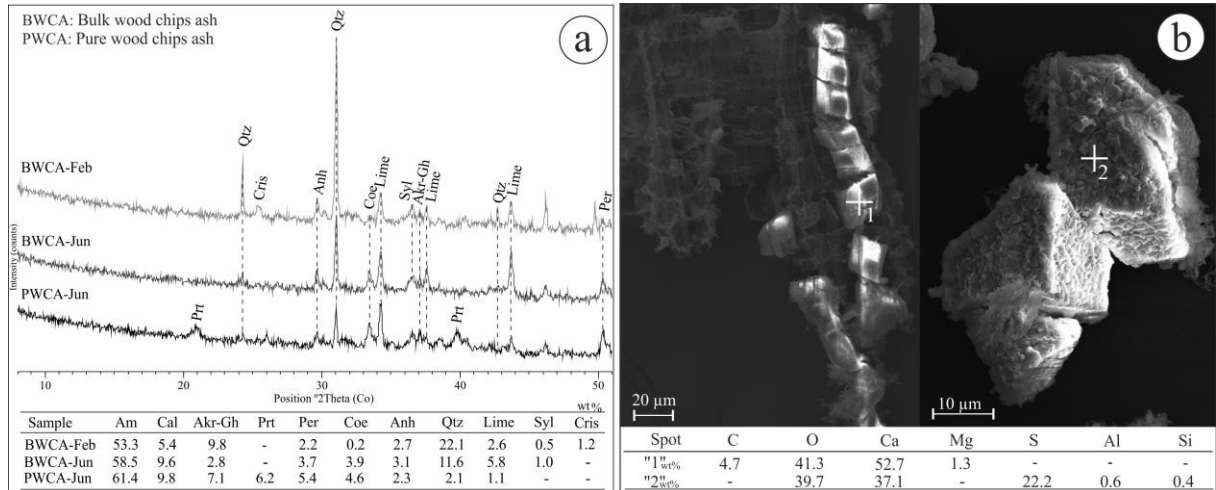
**Fig. 5** Features of synthetic ash from açai seeds: (a) mineralogical composition of ashes from bulk and pure açai seeds (Am: amorphous, Arc: arcanite, Lng: langbeinite, An: anorthite, Cpx: clinopyroxene, Qtz: quartz, Lct: leucite, Akr-Gh: akermanite-gehlenite, Hem: hematite, Spl: spinel, and Syl: sylvite); (b) unmelted silicate detrital minerals and fine particle aggregates with irregular and rounded shapes (SE-SEM).

No significant mineralogical differences were found between the synthetic ashes of the BWCA-Jun and BWCA-Feb samples, as for the AS samples (Fig. 6a). These ashes of the WC samples are constituted predominantly by amorphous materials (53.3 to 58.5%) and quartz (11.6 to 22.1%), where removal of detrital particles from the biomass reduces the quartz content.

The WC ashes mainly differ from the AS ashes in terms of the predominance of Ca minerals, such as calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), lime ( $\text{CaO}$ ), portlandite [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), and akermanite-gehlenite.

The synthetic ashes of the WC were found to contain  $\text{SiO}_2$  polymorphs, such as quartz, coesite, and cristobalite, in addition to oxide and chloride in the form of periclase ( $\text{MgO}$ ) and sylvite (Fig. 6a).

The SEM results (Fig. 6b) showed that the primary biomass structure was sometimes retained in the synthetic ashes of the WC after combustion, but contained inorganic components, such as Ca, Mg, and Al. Polycrystalline arrangements of Ca carbonates, oxides, sulfides, and silicates were found in the interstices of the skeletal structures, ranging from 2 to 20  $\mu\text{m}$  in size and aligned along the orientation of the wood fiber.



**Fig. 6** Features of synthetic ash of wood chips: (a) mineralogical composition of ashes from bulk and pure wood chips (Am: amorphous material, Cal: calcite, Akr-Gh: akermanite-gehlenite, Prt: portlandite, Per: periclase, Coe: coesite, Anh: anhydrite, Qtz: quartz, Syl: sylvite and Cris: cristobalite); (b) relict structure of the wood showing aligned calcium minerals and calcium sulfate polycrystals in a rhombohedral arrangement (SE-SEM).

### 3.3 BIOMASS BOTTOM ASH PRODUCED IN THE INDUSTRIAL FURNACE

The biomass bottom ashes (BBA) formed in slag consists of fine, low-density particles. The slag has a vesicular texture with rounded cavities and consists of fine to medium particles in a glassy matrix, which resembles the texture of volcanic rock (Fig. 7a).

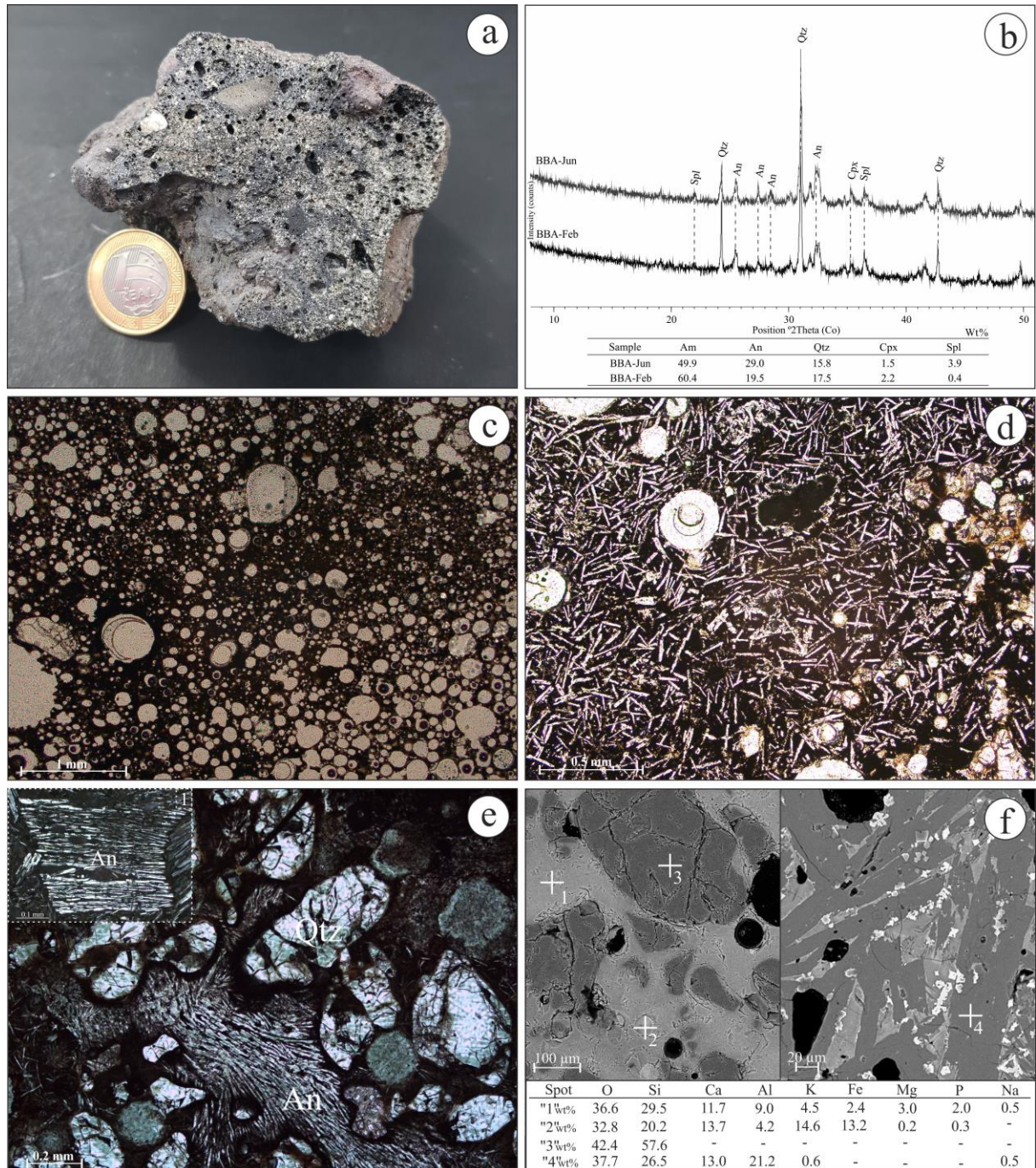
The BBA is similar to the synthetic ashes of the AS and WC in consisting primarily of amorphous materials (49.9% - 60.4%) (Fig. 7b). Anorthite (29.0% - 19.5%), quartz (15.8% - 17.5%), clinopyroxene (1.5% - 2.2%), and spinel (3.9% - 0.4%) are also found in the BBA, as in the synthetic AS ashes.

As in the case of the synthetic ashes, the BBA quartz grains may have a detrital origin and may have been incorporated into the biomasses during growth and management. Plagioclase, clinopyroxene, and spinel may have been produced during biomass combustion. Miles *et al.* (1995) and Vassilev *et al.* (2010, 2013a) have reported that these minerals have low solubility, and therefore, Al, even at relatively high concentrations in the BBA, may remain inert in the soil. However, the amorphous content may represent the most active fraction of the BBA in the soil and can release plant nutrients such as Ca, Mg, K, and P.

The BBA exhibits many microscopic textures that resemble those found in volcanic rocks, such as a vesicular texture formed by a glassy mass with spherical cavities or vesicles (Fig. 7c); an interseptal texture composed of crystals of anorthite and interstices filled by microcrystalline and amorphous material (Fig. 7d); and an inequigranular texture characterized by quartz grains and aligned plagioclase crystals, which may preserve the fibrous structure of the biomass (Fig. 7e).



Similar to the XRD results, the SEM/EDS results of the thin BBA sections revealed quartz and anorthite crystals in addition to spherical particles in a glassy matrix with high Si, Ca, Al, K, Mg, Fe, and P contents (Fig. 7f).



**Fig. 7** Features of the biomass bottom ashes: (a) bottom ash in slag form with vesicular texture; (b) mineralogical composition of the bottom ashes (Am: amorphous, An: anorthite, Qtz: quartz, Cpx: clinopyroxene, and Spl: spinel); (c) vesicular texture (// polars); (d) intersertal texture (X polars); (e) inequigranular texture, where inset "1" shows an aggregate of plagioclase crystals preserving the fibrous structure of the biomass (X polars); and (f) fractured quartz surrounded by glassy matrix and ripiform anorthite crystals (BSE-SEM).

Table 5 and the ternary diagram in Fig. 4 show a low compositional variability for the BBA collected at different times (June and February), which were classified as *type S* (sialic) with *high acidity*. The mineralogical and chemical analyses of the biomass feedstocks and the corresponding synthetic ashes were used to assign the *type S* classification primarily by the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, which are directly associated with soil traces in biomass feedstocks.

The fertilizer industry uses various proportions of biomass for heat generation. However, the chemical signature preserved in the BBA is that of the woody biomasses (Fig. 4) and is identified by the Ca and Mg contents determined by the chemical analysis of the synthetic WC ashes (Table 4) and the results of Vassilev *et al.* (2010). Etiegni *et al.* (1991) and Vassilev *et al.* (2013a) have reported that this trend may be attributed to the decomposition and volatilization of K that occurs when açai seeds are subjected to temperatures above 800 °C and the simultaneous accumulation of WC components, such as Ca, Si, Mg, Al, and Fe, in the bottom residue.

The ash classification diagram (Fig. 4) was used to classify the BBA samples as having *high acidity*. Note that this classification is based on the Si content and not the pH, because most biomass ash exhibits an alkaline to slightly acidic pH, as demonstrated by the pH analyses of the ashes studied herein (pH 12.2 for BBA-Jun and 11.9 for BBA-Feb) (Table 5).

Table 5 shows that the BBA contains, in addition to Si and Al, high levels of primary nutrients, such as N (1.4 and 2.1 g kg<sup>-1</sup>), P (12.7 and 18.4 g kg<sup>-1</sup>), and K (21.5 and 22.6 g kg<sup>-1</sup>); secondary nutrients, such as Ca (76.1 and 71.4 g kg<sup>-1</sup>), Mg (15.4 and 9.0 g kg<sup>-1</sup>) and S (1.8 and 0.7 g kg<sup>-1</sup>); and micronutrients, in particular, Fe (44706 and 31100 mg kg<sup>-1</sup>), Mn (922 and 1242 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (40 and 62 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (17 and 17 mg kg<sup>-1</sup>), Mo (13 and 23 mg kg<sup>-1</sup>), and B (9 and 9 mg kg<sup>-1</sup>). Some of these plant nutrients are similar to those reported in the literature for fly and bottom mixed ash (Maresca *et al.* 2019).

Furthermore, the BBA samples showed high levels of 2% citric acid-soluble P and K. The soluble P and K contents of the BBA-Jun sample were 81.1% and 40.5%, respectively, and were slightly lower for the BBA-Feb sample at 63.6% and 31.4%, respectively (Table 5).

The sustainable and integrative use of Amazonian biomass feedstocks could be furthered by recycling biomass ashes as fertilizer, soil remineralizer or liming material. Ash recycling could provide a viable alternative for the reduction or even elimination of environmental liabilities generated by the industry considered in this study because of the high levels of P, K, Ca, Mg levels in BBA (Table 5).

Considering the use of BBA as a fertilizer, the Si, Ca, and Mg levels in BBA (Table 5) could qualify BBA as a Ca-Mg silicate, which is registered in the Brazilian Ministry of Agriculture (MAPA 2018) as simple fertilizer, with minimum levels of 100, 70, and 10 g kg<sup>-1</sup> for Si, Ca, and Mg, respectively. BBA also meets the requirements for soil remineralizers, that is, a minimum percentage of 9% for a cumulative CaO, MgO, and K<sub>2</sub>O content, 4.4 g kg<sup>-1</sup> for P, and 8.3 g kg<sup>-1</sup> for K (MAPA 2016a).

Farmers could also use biomass ashes as a soil liming material (Vassilev *et al.* 2010, 2013b; Adotey *et al.* 2018). However, the ashes would need to meet Brazilian regulations for liming materials (MAPA 2006) that establish minimum levels for the total CaO and MgO and for the neutralizing value and the total neutralizing value.

Table 5 shows that the BBA samples do not meet the minimum requirements for agricultural limestone, which are 38%, 67%, and 45% for total CaO and MgO, the neutralizing value and the total neutralizing value, respectively. However, as previously mentioned, sieving biomass feedstocks can improve the postcombustion ash quality, because removal of detrital particles in the biomasses can decrease the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and consequently, increase the concentration of Ca, Mg, K, P, and S nutrients (Table 4). Thus, sieving could be used to realize BBA application as a liming material, because increasing Ca and Mg levels has been reported to increase the neutralizing value and the total neutralizing value (James *et al.* 2012).

Note that the heavy metal concentration, namely, those elements considered as toxic by Brazilian regulations for fertilizers and soil liming, such as As, Cd, Pb, Cr, and Hg (Table 6), are far below the MAPA (2016b) maximum limits. James *et al.* (2012) have attributed the low concentrations of heavy metals in the bottom ash primarily to the volatilization of these elements, which when present, are concentrated in the fly ash. Thus, the application of the ashes studied herein to soil does not appear to present problems in terms of the potential toxicity of heavy metals to flora or fauna.



**Table 5**

Chemical properties and total and soluble elements of Amazonian biomass bottom ashes, the minimum concentrations required for Ca-Mg silicates, soil remineralizer, and agricultural limestone according to Brazilian legislation, and the relevant literature data for minimum and maximum contents of the mixed biomass ashes.

Parameter/element (d.w.)	Units	BBA-Jun	BBA-Feb	Ca-Mg silicate	Soil remineralizer	Agricultural limestone	Literature <sup>a</sup>
pH <sub>(CaCl2)</sub>		12.2	11.9	-	-	-	-
	%						
LOI <sub>(1000 °C)</sub>		0	0.44	-	-	-	-
Reactivity		99.9	99.9	-	-	-	-
Neutralizing value		20.5	20.5	-	-	67	-
Total neutralizing value <sub>(CCE)</sub>		20.5	20.5	-	-	45	-
CaO + MgO + K <sub>2</sub> O		15.79	14.2	-	9	-	-
CaO + MgO		13.2	11.48	-	-	38	-
Organic matter		1.42	2.74	-	-	-	-
Moisture		1.85	2.93	-	-	-	-
C organic		0.3	0.3	-	-	-	-
	g kg <sup>-1</sup>						
N		1.4	2.1	-	-	-	-
P		12.66	18.37	-	4.4	-	3.2-21
P <sub>(2% citric acid soluble)</sub>		10.34	11.7	-	-	-	-
K		21.45	22.61	-	8.3	-	25-250
K <sub>(2% citric acid soluble)</sub>		8.72	7.06	-	-	-	-
Ca		76.06	71.37	70	-	-	24-340
Mg		15.43	8.98	10	-	-	16-80
S		1.8	0.72	-	-	-	1.3-52
Si		170.61	171.01	100	500	-	17-260
Al		79.45	63.36	-	-	-	1.7-40
	mg kg <sup>-1</sup>						
Fe		44706	31100	-	1000	-	1600-25000
Mn		922	1242	-	1000	-	3500-19000
Mn <sub>(NAC + H2O soluble)</sub>		200	300	-	-	-	-
Sr		6948	10824	-	-	-	320-1200
Ti		4053	4216	-	-	-	-
Na		3353	5118	-	-	-	500-3700
Cu		40	62	-	-	-	78-440
Zn		17	17	-	-	-	26-2800
Mo		13	23	-	-	-	1.2-120
B <sub>(2% citric acid soluble)</sub>		9	9	-	-	-	-
Ni		<4.00	5	-	-	-	12-500
Co		<4.00	<4.00	-	-	-	<3-77
Se		<4.00	<4.00	-	-	-	16-16

Note: dry weight basis (d.w.); (LOI) loss on ignition; (-) not determined; (CCE) calcium carbonate equivalence; <sup>a</sup> Maresca *et al.* (2019).

**Table 6**

Total concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of heavy metals in Amazonian biomass bottom ashes compared with Brazilian legislative limit for fertilizers.

Metals (d.w.)	BBA-Jun	BBA-Feb	Safety limits <sup>a</sup>
As	<4.0	<4.0	10
Cd	<4.0	<4.0	20
Pb	<4.0	<4.0	100
Cr	30.1	41.3	200
Hg	<0.1	<0.1	0.2

Note: dry weight basis (d.w.); <sup>a</sup>MAPA (2016b).

#### 4 CONCLUSIONS

The results of proximate analyses were used to estimate a production of ~4.7 to 9.9 tons per day of bottom ashes from the direct combustion of Amazonian biomass feedstocks (AS and WC) by the fertilizer industry. These ashes exhibit low compositional variation throughout the year and are mainly composed of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and  $\text{K}_2\text{O}$ . Mineralogically, the ashes are composed of amorphous materials, anorthite, quartz, clinopyroxene, and spinel. The  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  levels in the ashes are directly associated with the incorporation of soil components (quartz and kaolinite) into biomass. These minerals mainly occur in the fine fraction of both biomass feedstocks and can be partially removed by sieving. Removing detrital particles from biomass feedstocks before combustion could decrease ash residue production by approximately 34.3 to 38.8%. The residual ash quality would thereby be improved in terms of the contents of  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  (which are found in WC) and  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{K}_2\text{O}$  (which are found in AS). The plant nutrient concentrations of Amazonian BBA, even without processing, meet those required for a Ca-Mg silicate fertilizer and a soil remineralizer. The use of Amazonian BBA does not appear to present problems in terms of the potential toxicity of heavy metals to the environment.

Therefore, ash recycling is a soil management strategy for the intelligent, sustainable, and integrative use of Amazonian biomass feedstocks and could represent a viable and ecologically acceptable alternative for the final disposal of industrial waste. For this purpose and as a future research direction, experimental tests could be performed to determine the interactions among ashes, soil, and plants, thus obtaining the real availability of nutrients and evaluating changes in the soil properties.

## CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT

**Alan R.L. Albuquerque:** Conceptualization, Validation, Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing e original draft. **Rômulo S. Angélica:** Resources, Project administration, Funding acquisition, Writing e review & editing. **Agustín Merino:** Writing e review & editing. **Simone P.A. Paz:** Conceptualization, Resources, Supervision, Writing e review & editing.

## DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the “Phosfaz Fertilizantes” company for assistance with fieldwork and providing samples, the Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - UFPA for the use of laboratory space, collaborators from the LCM laboratory, and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for providing a Ph.D. scholarship for the first author. We also acknowledge the Brazilian agency CNPq for providing grants to the second author (305.392/2014-0) and the last author (429756/2018-6).

## REFERENCES

- Adotey N., Harrell D.L., Weatherford W.P. 2018. Characterization and liming effect of wood ash generated from a biomass-fueled commercial power plant. *Commun. Soil Sci. Plan.*, **49**: 1–12. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421643>
- ANEEL, 2008. Atlas de energia elétrica no Brasil (Brazilian atlas of electrical energy), 3rd ed, In Port. Brasília.
- ASTM, 2007. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. D 1762-84. ASTM International. United States. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07.2>
- Brazilian Forest Service. 2010. *A atividade madeireira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados* (The forest activity in the Brazilian Amazon: production, revenue, and trade), In Port. Belém, Pa.

Camargo J.M.O., Gallego-Ríos J.M., Neto, A.M.P, Antonio G.C., Modesto M., Leite J.T.C., 2020. Characterization of sugarcane straw and bagasse from dry cleaning system of sugarcane for cogeneration system. *Renew. Energ.*, 158: 500–508. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.107>.

Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. 2019. Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. *Resour. Conserv. Recycl.*, **150**: 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>.

Danish M., Naqvi M., Farooq U., Naqvi S. 2015. Characterization of South Asian agricultural residues for potential utilization in future “energy mix.”. *Energy Procedia*, **75**: 2974–2980. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.604>.

Etiegni L., Campbell A.G., Mahler R.L. 1991. Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. Potential as a soil additive and liming agent. *Commun. Soil Sci. Plan.*, **22**: 243–256. <https://doi.org/10.1080/00103629109368412>.

Henne R.A., Brand M.A., Schein V.A.S., Pereira E.R., Schweitzer B. 2020. Characterization of ashes from forest biomass combustion in boilers: A systemic view of potential applications. *Floresta*, **50**: 1073–1082. <https://doi.org/10.5380/ufv.v50i1.61229>.

IBGE - Brazilian Institute of Geography and Statistics, 2018. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/16/12705?ano=2018>.

Inayat M., Sulaiman S.A., Naz M.Y. 2018. Thermochemical characterization of oil palm fronds, coconut Shells, and wood as a fuel for heat and power generation. *In: MATEC Web of Conferences* 225. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822501008>

James A.K., Thring R.W., Helle S., Ghuman H.S. 2012. Ash management review-applications of biomass bottom ash. *Energies*, **5**: 3856–3873. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.

Joshua O., Olusola K.O., Busari A.A., Omuh I.O., Ogunde A.O., Amusan L.M., Ezenduka C.J. 2018. Data on the pozzolanic activity in coconut shell ash (CSA) for use in sustainable construction. *Data in Brief*, **18**: 1142–1145. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.125>.

MAPA, 2006. Instrução Normativa N° 35, 4 de julho de 2006, in Port. (Normative Instruction No. 35, July 4, 2006).

MAPA, 2016a. Instrução Normativa N° 5, 10 de março de 2016, in Port. (Normative Instruction No. 5, March 10, 2016).

MAPA, 2016b. Instrução Normativa N° 27, 05 de junho de 2006. Alterada pela IN N° 7, 12 de abril de 2016, In Port. (Normative Instruction No. 27, June 5, 2006. Modified by IN No. 7, April 12, 2016)

MAPA, 2017. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizante e corretivos, in Port. (Official manual of analytical methods for fertilizers and liming). Brasília.

MAPA, 2018. Instrução Normativa N° 39, 8 de agosto de 2018, in Port. (Normative Instruction No. 39, August 8, 2018).

Maresca A., Krüger O., Herzel H., Adam C., Kalbe U., Astrup T.F. 2019. Influence of wood ash pre-treatment on leaching behaviour , liming and fertilising potential. *Wast Management*, **83**: 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.003>

Miles T.R., Miles J.T.R., Baxter L.L., Bryers R. W., Jenkins B.M. 1995. *Alkali deposits found in biomass power plants: a preliminary investigation of their extend and nature*. Golden, CO, USA. v.1.

Neiva D.M., Araújo S., Gominho J., Carneiro A. de C., Pereira H. 2018. Potential of *Eucalyptus globulus* industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. *Indu. Crop. Prod.* **123**, 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.070>.

Nunes L.J.R., Godina R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S. 2019. Evaluation of the utilization of woodchips as fuel for industrial boilers. *J. Clean. Prod.*, **223**: 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.165>.

Pesonen J., Kuokkanen T., Rautio P., Lassi U. 2017. Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation. *Biomass and Bioenergy*, **100**: 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.019>.

Rambo M.K.D., Schmidt F.L., Ferreira M.M.C. 2015. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, **144**: 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>.

Rodríguez J.L., Alvarez X., Valero E., Ortiz L., Torre-Rodríguez N., Acuña-Alonso C. 2021. Influence of ashes in the use of forest biomass as source of energy. *Fuel*, **283**: 119256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119256>.

Silva C., Cruz N.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues M., Santiago D. 2019. Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: Critical review of the existing regulatory framework. *J. Clean. Prod.*, **214**: 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.268>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2010a. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, **89**: 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013a. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, **105**: 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013b. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, **105**: 19–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>.

Vidal A.C.F. & Hora A.B. 2011. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. *In*: BNDS Setorial. *Papel e celulose*. Brasília,DF, p. 261–314.

Voshell S., Mäkelä M., Dahl O. 2018. A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **96**: 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>.

Zhang W., Huang S., Wu S., Wu Y., Gao J. 2020. Ash fusion characteristics and gasification activity during biomasses co-gasification process. *Renewable Energy* **147**: 1584–1594. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.058>.

### 3.2 EFEITOS DE CINZA DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DE LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO

Alan R. L. Albuquerque, Rômulo S. Angélica, Simone P. A. Paz

alanleal@ufpa.br, angelica@ufpa.br, paz@ufpa.br

Laboratório de Caracterização Mineral-LCM, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará-UFPA, Belém, Pará, Brasil.

#### RESUMO

O uso crescente de biomassas vegetais como fonte renovável de energia tem gerado grandes quantidades de resíduos minerais sob a forma de cinzas e tem contribuído para o aumento da demanda por fertilizantes. O reaproveitamento dessas cinzas como fonte de nutrientes para cultivos agrícolas e florestais tem se mostrado como uma alternativa viável para o manejo sustentável de resíduos e para a reposição de nutrientes no solo. No entanto, para tais aplicações alguns cuidados são necessários, uma vez que variações composicionais das cinzas, em conjunto com as propriedades do solo, podem interferir na sua eficiência agrônômica. Nesse contexto, tendo como uns dos grandes desafios da região amazônica o manejo sustentável de resíduos e a crescente demanda por fertilizante para atender à expansão da fronteira agrícola e à produção de florestas energéticas, buscou-se, nesse trabalho, investigar os efeitos da cinza de biomassas amazônicas nos atributos químicos de Latossolo Amarelo distrófico. Para isso, foi realizado um experimento de incubação com solo, utilizando cinco dosagens crescentes de cinza (0, 8,75, 17,5, 35 e 70 t ha<sup>-1</sup>), duas testemunhas positivas (13 t ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico e 2 t ha<sup>-1</sup> de fertilizante fosfático) e três tempos (20, 40 e 60 dias). O experimento foi conduzido em copos de polietileno de 500 mL, os quais receberam 400 cm<sup>3</sup> de solo devidamente misturado com seus respectivos tratamentos. Após cada período de incubação foram determinados os valores de pH, conteúdos de matéria orgânica (MO), nutrientes extraíveis (P, K, Ca, Mg e S), Al trocável, acidez potencial e demais atributos químicos do solo, tais como: capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases (SB) e saturação por bases (V) e por Al (m) da CTC a pH 7,0. Os resultados revelaram que os valores de pH e as concentrações dos cátions trocáveis (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) apresentaram respostas quadráticas positivas ao incremento das doses crescentes de cinza e as concentrações dos nutrientes de P e K apresentaram respostas lineares. O aporte desses nutrientes no solo e o aumento moderado do pH contribuíram diretamente para a elevação da saturação por bases e, como consequência, reduziram a concentração e saturação de Al e a acidez potencial. Os efeitos mais positivos nas propriedades químicas do solo foram obtidos ora com 20 dias ora com 40 dias de incubação, apresentando uma ligeira redução aos 60 dias. As aplicações de cinza apresentaram

teores de Ca + Mg, P e K adequados para os solos da região, porém os níveis de P e Ca + Mg foram inferiores aos níveis obtidos nos tratamentos de fertilizante de fosfato calcinado e calcário dolomítico, respectivamente. Com relação à MO, S e CTC as aplicações de cinza não promoveram efeitos significativos sobre esses atributos, os quais mantiveram-se constantes a levemente superiores. Portanto, a reciclagem da cinza vegetal na agricultura ou silvicultura pode representar uma alternativa sustentável e integradora, pois ao mesmo tempo que pode contribuir para mitigar os problemas ocasionados pela produção de resíduos industriais também pode colaborar para a melhoria da fertilidade dos solos ácidos e deficientes em nutrientes da região amazônica.

Palavras-chave: Cinza de biomassas amazônica, Latossolo Amarelo, fertilidade do solo, incubação com solo.

## 1 INTRODUÇÃO

A expansão da fronteira agrícola e a ampliação de plantações de florestas energéticas na região amazônica tem se deparado com solos ácidos e com baixos níveis de nutrientes. Além disso, a crescente demanda e baixa produção de fertilizantes tem tornado o acesso à insumos agrícolas cada vez mais caro e escasso. Esses fatores representam uns dos principais obstáculos e desafios para estabelecer e manter um sistema agroindustrial produtivo e ao mesmo tempo sustentável para a região.

O acesso restrito a fertilizantes e a expansão da produção agrícola e florestal têm contribuído de forma crescente e intensiva para a extração de grandes quantidades de nutrientes e matéria orgânica do solo. Como consequência, os solos produtivos da região amazônica têm se tornado cada vez mais lixiviados e erodidos, o que tem comprometido a capacidade do solo em reter nutrientes e água (Brasil *et al.* 2020, Petter *et al.* 2017).

O aumento e a necessidade da produção agrícola em larga escala, decorrentes, principalmente, do crescimento populacional, também têm contribuído para a geração de grandes quantidades de biomassas residuais, tais como: resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos. Devido a carência de um sistema de gestão de resíduos adequado, esse passivo ambiental tem se tornado um problema cada vez mais frequente na região amazônica. Por exemplo, no ano de 2018, a região amazônica produziu ~ 1,7 milhões de toneladas do fruto de açaí (*Euterpe oleracea*) e nos últimos dez anos, o estado do Pará, o maior produtor brasileiro, apresentou um crescimento de ~ 15.000% na exportação de produtos derivados desse fruto, passando de 41 toneladas exportadas em 2011 para 5.937 toneladas em 2020 (Federação das Indústrias do Estado do Pará - FIEFA 2021). Dessa forma, a produção de açaí



representa umas das principais atividades econômicas da região amazônica, no entanto, mais da metade da produção é destinada ao descarte, uma vez que 85% da massa do fruto não é aproveitada (Ferreira *et al.* 2021).

Do ponto de vista ambiental, os resíduos agroindústrias podem ser uma potencial fonte para a produção de bioenergia, uma vez que são matérias-primas renováveis, abundantes e não competem, diretamente, com a segurança alimentar. Portanto, podem desempenhar um papel estratégico frente ao desafio de reduzir a dependência por combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases do efeito estufa derivados do ciclo longo do carbono (Ferreira *et al.* 2021, Vassilev *et al.* 2013, Vassilev & Vassileva 2020).

Na região amazônica a principal rota de conversão e produção de bioenergia se dá pela combustão direta de resíduos de biomassas. Tal como ocorre nas indústrias Votorantim Cimentos e Phosfaz Fertilizantes, ambas localizadas no nordeste do estado do Pará. Em 2020, a Votorantim Cimentos atingiu 50% da substituição térmica de coque de petróleo por caroços de açaí fornecidos por produtores da região, representando, portanto, um reaproveitamento 150 mil toneladas de caroços de açaí (Conexão Mineral 2020). E a Phosfaz Fertilizantes, desde a sua implantação em 2014, utiliza resíduos de madeiras tropicais e caroços de açaí como principais fontes de energia para a produção do fertilizante de fosfato calcinado. Esses resíduos têm como principais fornecedores as indústrias e produtores da região. Estima-se que essa indústria reutilize ~ 55 mil toneladas de biomassas residuais por ano (Albuquerque *et al.* 2021).

Um dos grandes desafios para o manejo sustentável de resíduos de biomassas como fonte de energia renovável é a produção de grandes quantidades de cinzas, as quais são gerados a medida que ocorre a combustão direta do vegetal (Vassilev *et al.* 2013). As cinzas vegetais são constituídas predominantemente por compostos inorgânicos e, por vezes, por compostos orgânicos quando não há a combustão completa da biomassa. As cinzas apresentam, normalmente, caráter alcalino (pH 11-13), boa capacidade de neutralização da acidez do solo e elevada habilidade em fornecer P extraível e cátions básicos, como  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Baseado nessas características, as cinzas vegetais têm sido empregadas como fonte alternativa de nutrientes para solos agrícolas e florestais, principalmente em países ou regiões com escassez ou acesso restrito a fertilizantes (Adotey *et al.* 2018, Pesonen *et al.* 2017, Silva *et al.* 2019).

Embora seja de conhecimento comum os benefícios das cinzas no solo, a sua aplicação requer cuidado, uma vez que elevadas dosagens podem provocar toxicidade por metais pesados, aumentar a salinidade e comprometer a aeração do solo. Além disso, a quantidade e a

disponibilidade de nutrientes da cinza podem variar de acordo com suas características químicas e mineralógicas, bem como com as propriedades físicas e químicas do solo (Hansen *et al.* 2018, James *et al.* 2012, Khan *et al.* 2009, Saarsalmi *et al.* 2001, Vamvuka 2009, Voshell *et al.* 2018).

Com o propósito de contribuir com a recirculação/reposição de nutrientes no solo, bem como colaborar com o manejo sustentável de resíduos de biomassas e suas cinzas, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar os efeitos da aplicação da cinza de biomassas amazônicas na fertilidade de um solo ácido e deficiente em nutrientes da região nordeste do estado do Pará. Para atingir esses objetivos amostras de Latossolo Amarelo foram incubados com dosagens crescentes de cinza coproduzida pela indústria de fertilizante de fosfato calcinado (Phosfaz Fertilizantes).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 PROPRIEDADES DA CINZA VEGETAL, FERTILIZANTE FOSFÁTICO E CALCÁRIO DOLOMÍTICO**

O material usado nessa pesquisa compreende à cinza de biomassas amazônicas e, como critério de comparação, também foi utilizado fertilizante de fosfato calcinado e calcário dolomítico.

As amostras de cinza de biomassas amazônicas e fertilizante fosfático foram coletadas em fevereiro de 2019 em uma indústria de fertilizante de fosfato calcinado (*Phosfaz Fertilizantes*), a qual está localizada em Bonito, no nordeste do estado do Pará (Fig. 1), Brasil (coordenadas: 1°23'35"S e 47°24'40"W).

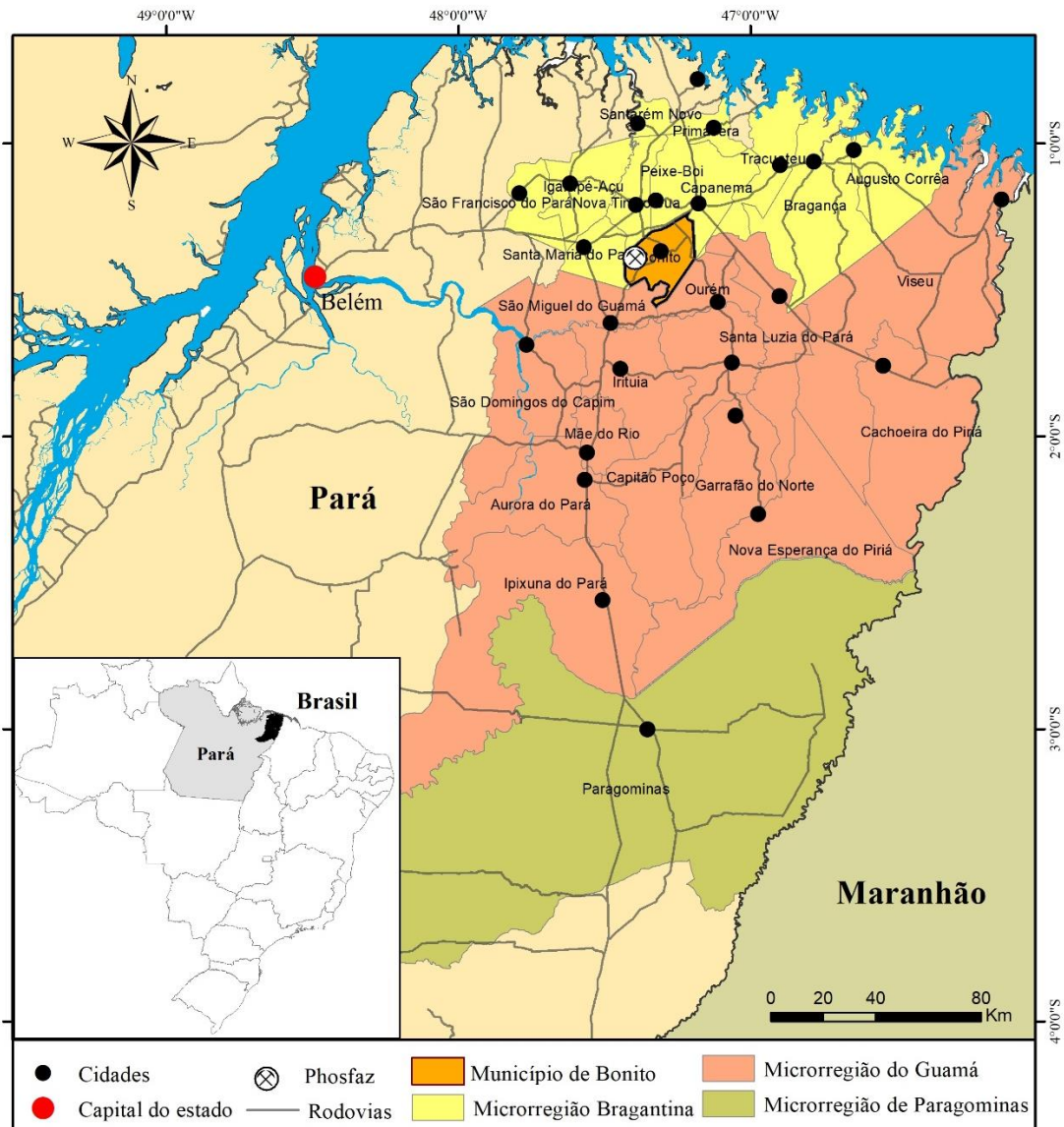


Fig. 1 – Localização da indústria de fertilizante de fosfato calcinado Phosfaz Fertilizantes.

A cinza vegetal corresponde ao resíduo mineral coproduzido pela combustão direta da mistura de biomassas residuais agrícolas e florestais, tais como caroços de açaí sem polpa (*Euterpe oleracea* Mart.) e cavacos de madeiras tropicais, respectivamente. Esse resíduo mineral corresponde ao material depositado na base da fornalha de combustão e ocorre sob a forma de escória. Dentre as principais características da cinza, destacam-se: caráter alcalino; concentrações moderadas de nutrientes totais e extraíveis; e baixos teores de metais pesados (Tab. 1). Para o ensaio de incubação, a cinza escorificada foi submetida aos processos de britagem e moagem para a homogeneização de tamanho (< 0,3 mm).

O fertilizante comercial de fosfato calcinado foi coletado em forma de pó (< 0,3 mm) e tem como propriedades mais importantes seu teor de  $P_2O_5$  total de 23%,  $P_2O_5$  solúvel em

citrato neutro de amônia mais água de 20% e Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) de 6,7%.

O calcário dolomítico comercial (Chaves S.A. Mineração e Indústria), com PRNT de 92,4%, Ca 240 g kg<sup>-1</sup> e Mg 83 g kg<sup>-1</sup>.

Tab. 1 – Componentes químicos da cinza vegetal.

Componentes	Total	Componentes	Total
pH (CaCl <sub>2</sub> )	12	----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
----- % -----		B	39,98
PRNT	20,5	Co	<4,0
MO	2,08	Cu	51,0
C	0,30	Mn	1082,0
N	0,17	Fe	37903,0
----- g kg <sup>-1</sup> -----		Na	4235,5
P <sub>total</sub>	15,51	Ni	5,0
P solúvel em ácido cítrico 2%	11,02	Zn	17,0
K <sub>total</sub>	22,03	Mo	18,0
K solúvel em ácido cítrico 2%	7,89	Sr	8886,0
Ca	73,71	Cr	35,7
Mg	12,20	As	<4,0
S	1,26	Cd	<0,00
Si	170,81	Hg	<0,01
Al	71,40	Pb	0,75

Nota: PRNT, Poder Relativo de Neutralização Total; MO, Matéria Orgânica.

## 2.2 AMOSTRAGEM, PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LATOSSOLO AMARELO

A amostra de solo utilizado nesse estudo foi coletada em fevereiro de 2020 em uma área florestal da Universidade Federal Rural da Amazônia-UFRA, no município de Belém, Pará, Brasil (coordenadas: 1°27'07"S e 48°26'22"W). Essa amostra compreende a camada superficial (0-20 cm) de Latossolo Amarelo distrófico (Fig. 2a) com textura arenosa (*Oxisol* pela *USDA Soil Taxonomy*). Esse solo é constituído de 74,7% de quartzo, 15,1% de caulinita, 4,8% de matéria orgânica e 5,4% de componentes que podem incluir compostos amorfos e minerais traços (Fig. 2b). Dentre as principais características químicas do Latossolo Amarelo destacam-se: caráter ácido; baixos teores de nutrientes extraíveis; baixa capacidade de troca catiônica; e elevados teores de Al e H+Al (Tab. 2). Para o ensaio de incubação o solo foi seco ao ar e classificado em peneira de 4 mm.

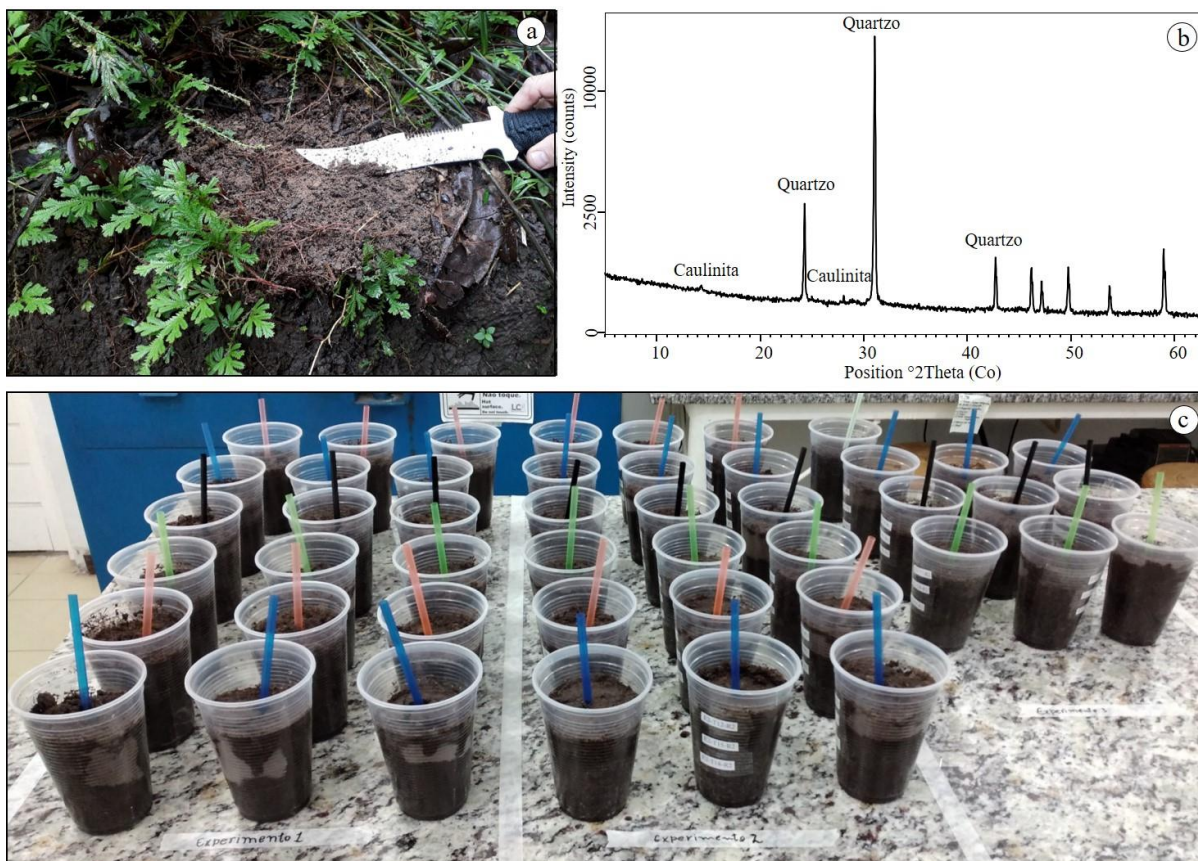


Fig. 2 – Horizonte superficial do Latossolo Amarelo (a) juntamente com seus constituintes mineralógicos (b) e sua incubação com cinza vegetal, calcário e fertilizante fosfático (c).

Tab. 2 – Propriedades químicas e físicas do Latossolo Amarelo.

Atr.	pH*	pH <sup>+</sup>	MO	P	K	S	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	m	V	Ar	Si	Ag
			g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>						%				
	3,9	3,0	48	8	28	9	0,2	0,1	2	12	0,4	13	87	2,5	82	5	13

Nota: Atr., atributos; (\*) medida de pH em H<sub>2</sub>O; (+) medida de pH em CaCl<sub>2</sub>; SB, soma de bases; CTC, capacidade de troca catiônica a pH 7; m, saturação por Al da CTC a pH 7; V, saturação por bases da CTC a pH 7,0; Ar, areia; Si, silte; Ag, argila.

### 2.3 DESIGN E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para avaliar os efeitos químicos da cinza de biomassas amazônicas no Latossolo Amarelo foi realizado um experimento de incubação com solo (Fig. 2c), empregando delineamento experimental em bloco casualizado e com esquema fatorial 5+2x3, sendo cinco doses crescentes de cinza (0, 8,7, 17,5, 35, 70 t ha<sup>-1</sup>), duas testemunhas positivas (13 t ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico e 2 t ha<sup>-1</sup> de fertilizante fosfático) e três tempos de incubação (20, 40 e 60 dias). As respostas do experimento foram as seguintes: pH em H<sub>2</sub>O e em CaCl<sub>2</sub>; conteúdo de matéria orgânica (MO); concentrações de P, K, Ca, S e Al; soma de bases (SB); saturação por bases (V) e por Al (m) da CTC a pH 7,0; acidez potencial (H+Al); e capacidade de troca

catiônica (CTC). As dosagens de cinza e calcário foram definidas para elevar para 60% a saturação de Ca da CTC a pH 7,0 do solo e a definição da dosagem do fertilizante fosfático foi estabelecida para aumentar o teor de  $P_2O_5$  no solo para  $0,4 \text{ t ha}^{-1}$ . O experimento foi realizado em 3 repetições e cada parcela experimental foi representada por copos de polietileno de 500 mL, os quais receberam  $400 \text{ cm}^3$  de solo misturado com seus respectivos tratamentos. A manutenção da umidade foi realizada a cada 2 ou 3 dias e de acordo com 80% da capacidade de campo do solo, utilizando-se água destilada.

#### 2.4 PREPARAÇÃO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SOLO APÓS INCUBAÇÃO

Após cada período, alíquotas de solos incubados foram secas a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e submetidas às análises químicas pelo laboratório comercial do Departamento de Ciências do solo, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP. As análises foram executadas conforme os métodos propostos pelo “Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes” (Embrapa, 2009).

Os valores de pH foram obtidos em solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com auxílio de pHmetro. O conteúdo de MO foi extraído em dicromato e determinado por colorimetria. As concentrações de P e K foram tomadas em reativo Mehlich 1 e medidas por fotolorimetria e fotometria de chama, respectivamente. O Ca, Mg e Al foram extraídos em solução de  $\text{KCl}$   $\text{mol L}^{-1}$  e determinados por espectrofotometria de absorção atômica. O H+Al foi tomado em reativo de acetato de cálcio a pH 7,0 e medido por titulação alcalimétrica. O S foi extraído em solução de fosfato de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e determinado por espectrofotometria. Deve-se ressaltar que os valores CTC, SB, V e m foram determinados indiretamente a partir das medidas dos outros componentes do solo.

Tab. 3 – Delineamento experimental empregado no ensaio de incubação de Latossolo Amarelo com cinza vegetal, calcário dolomítico e fertilizante fosfático.

Tratamentos		Quantidade de CaO	Quantidade de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Doses dos tratamentos		Tempo
		t ha <sup>-1</sup>	t ha <sup>-1</sup>	%	t ha <sup>-1</sup>	dias
T1	Testemunha	0	-	0	0	20
T2	Cinza	1	-	25	8,75	20
T3	Cinza	2	-	50	17,5	20
T4	Cinza	4	-	100	35	20
T5	Cinza	8	-	200	70	20
T6	Testemunha	0	-	0	0	40
T7	Cinza	1	-	25	8,75	40
T8	Cinza	2	-	50	17,5	40
T9	Cinza	4	-	100	35	40
T10	Cinza	8	-	200	70	40
T11	Testemunha	0	-	0	0	60
T12	Cinza	1	-	25	8,75	60
T13	Cinza	2	-	50	17,5	60
T14	Cinza	4	-	100	35	60
T15	Cinza	8	-	200	70	60
T16	Calcário	4	-	100	13	20
T17	Calcário	4	-	100	13	40
T18	Calcário	4	-	100	13	60
T19	Fosfato	-	0,4	100	2	20
T20	Fosfato	-	0,4	100	2	40
T21	Fosfato	-	0,4	100	2	60

## 2.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise de variância unilateral (ANOVA) foi usada para determinar se houve diferenças significativas entre os tratamentos e as respostas. Os dados foram avaliados quanto à homogeneidade e normalidade. Uma vez que diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) foram observadas, o teste HSD de Tukey foi usado para avaliar as diferenças nas médias das respostas de cada tratamento. Correlações de Pearson também foram usadas para avaliar as interações entre os tratamentos e as respostas. Além disso análises de regressão também foram empregadas. Toda a análise de dados foi realizada no programa STATISTICA 7.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas efetuadas nos solos após incubação revelaram que as doses crescentes da cinza vegetal (0, 8,75, 17,5, 35 e 70 t ha<sup>-1</sup>) promoveram mudanças significativas e positivas ( $p < 0,05$ ) nos atributos do Latossolo Amarelo distrófico, tais como elevações nos

valores de pH e nos teores de P, K, Ca e Mg. Como consequência, esses incrementos provocaram aumentos na saturação por bases do solo e atuaram na redução dos níveis de Al e acidez potencial.

As dosagens crescentes de cinza conferiram efeitos significativas nos valores de pH em água ( $r > 0,85$ ) e pH em  $\text{CaCl}_2$  ( $r > 0,88$ ) nos três momentos de incubação do solo (Tab. 4). As aplicações de 35 e 70  $\text{t ha}^{-1}$  de cinza foram os tratamentos que mais contribuíram para a elevação do pH do solo, com aumentos entre 1,17 e 1,60 em unidades de pH quando comparados ao solo que não recebeu aporte de cinza. Nos três momentos de incubação, esses dois tratamentos não apresentaram diferenças significativas entre si, o que provocou uma redução na linearidade entre o aporte crescente de cinza e o aumento dos valores de pH. Dessa forma, o modelo de regressão polinomial quadrático ajustou-se adequadamente aos resultados (Fig. 3a e b). Para os valores de pH em  $\text{H}_2\text{O}$  obteve-se as equações de 1 a 3 (Fig. 3a) e para os valores de pH em  $\text{CaCl}_2$  obteve-se as equações de 4 a 6 (Fig. 3b). Os maiores acréscimos de pH, conferidos pelas aplicações de cinza, foram obtidos aos 40 dias de incubação (Fig. 3a e b) e, a partir das equações 2 e 5, foi determinado o ponto de máxima neutralização da acidez do solo, o qual se deu com 58  $\text{t ha}^{-1}$  de cinza, com pH em  $\text{H}_2\text{O}$  de 5,71 e pH em  $\text{CaCl}_2$  de 4,84. É importante ressaltar que, embora as aplicações de cinza tenham provocado efeitos positivos no pH dos solos, as variações nos valores de pH entre os tratamentos foram baixas, com coeficientes de varrições menores que 15,7% (Tab. 4).

O aumento do pH do solo, provocado pela aplicação da cinza vegetal, foi atribuído, possivelmente, à elevada quantidade de componentes amorfos nesse material (>50%) (Albuquerque *et al.* 2021). Esses componentes, provavelmente, hospedam os óxidos Ca, Mg e K, os quais, em contato com água, dissociam-se em  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HCO}_3^-$  e em seus íons constituintes de Ca, Mg e K. O íon de  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HCO}_3^-$ , por sua vez, neutraliza o íon  $\text{H}^+$  na solução do solo (Adotey *et al.* 2018).



Tab. 4 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nas propriedades químicas de Latossolo Amarelo. Valores médios e desvio padrão do pH e cátions trocáveis aportados após os três tempos de incubação.

Tratamentos	pH H <sub>2</sub> O			pH CaCl <sub>2</sub>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	4,10 ± 0,14 a	4,13 ± 0,12 a	4,07 ± 0,17 a	3,13 ± 0,05 a	3,07 ± 0,05 a	3,07 ± 0,09 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	4,53 ± 0,05 ab	4,93 ± 0,12 b	4,4 ± 0,08 a	3,57 ± 0,05 ab	3,77 ± 0,05 b	3,43 ± 0,05 a
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	4,83 ± 0,12 bc	5,03 ± 0,12 b	5,07 ± 0,12 b	3,77 ± 0,05 b	3,97 ± 0,09 bc	3,93 ± 0,05 b
C 35 t ha <sup>-1</sup>	5,3 ± 0,00 c	5,50 ± 0,08 bc	5,43 ± 0,12 b	4,33 ± 0,12 c	4,37 ± 0,05 c	4,23 ± 0,05 bc
C 70 t ha <sup>-1</sup>	5,37 ± 0,12 c	5,73 ± 0,05 c	5,63 ± 0,29 b	4,67 ± 0,33 c	4,67 ± 0,05 c	4,43 ± 0,17 c
CV	11,01%	12,18%	13,61%	15,69%	15,44%	14,79%
r	0,86	0,86	0,85	0,91	0,90	0,88
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	6,03 ± 0,05 d	6,60 ± 0,14 d	6,10 ± 0,50 c	5,57 ± 0,12 d	5,87 ± 0,12 d	5,43 ± 0,26 d
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	4,13 ± 0,05 a	4,23 ± 0,12 a	4,00 ± 0,08 a	3,17 ± 0,05 a	3,23 ± 0,05 a	3,17 ± 0,05 a

Tratamentos	Ca cmolc dm <sup>-3</sup>			Mg cmolc dm <sup>-3</sup>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	0,33 ± 0,05 a	0,20 ± 0,00 a	0,20 ± 0,00 a	0,20 ± 0,00 a	0,20 ± 0,00 a	0,20 ± 0,00 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	1,53 ± 0,05 b	1,27 ± 0,05 b	0,90 ± 0,00 b	0,53 ± 0,05 b	0,50 ± 0,00 b	0,50 ± 0,00 b
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	2,23 ± 0,05 c	1,87 ± 0,05 c	1,53 ± 0,05 c	0,73 ± 0,05 b	0,70 ± 0,00 bc	0,70 ± 0,00 bc
C 35 t ha <sup>-1</sup>	3,37 ± 0,05 d	2,50 ± 0,08 d	1,97 ± 0,05 c	1,10 ± 0,00 c	0,97 ± 0,05 c	0,97 ± 0,05 c
C 70 t ha <sup>-1</sup>	4,17 ± 0,24 e	3,17 ± 0,19 e	2,70 ± 0,00 d	1,40 ± 0,08 d	1,30 ± 0,00 d	1,37 ± 0,05 d
CV	64,75%	63,38%	65,88%	59,30%	57,68%	59,69%
r	0,94	0,92	0,95	0,95	0,96	0,97
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	5,73 ± 0,25 f	4,03 ± 0,12 f	3,50 ± 0,14 e	4,03 ± 0,21 e	3,87 ± 0,05 e	5,03 ± 0,25 e
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	0,67 ± 0,24 a	0,37 ± 0,05 a	0,37 ± 0,05 a	0,20 ± 0,00 a	0,20 ± 0,00 a	0,10 ± 0,00 a

Nota: média e desvio padrão de três replicatas; CV%, coeficiente de variação entre os tratamentos com cinza; r, coeficiente de correlação entre os tratamentos com cinza; Letras diferentes denotam diferenças significativas (a < b < c < d < e < f) a um nível de  $p < 0,05$ .

Os tratamentos com cinza, mesmo em elevadas quantidades, não demonstraram semelhanças significativas com o tratamento de calcário dolomítico. No entanto, a menor dosagem de cinza (8,75 t ha<sup>-1</sup>) foi superior aos valores de pH obtidos no tratamento com fertilizante fosfático (Tab. 4 e Fig. 3c). Como esperado, os maiores valores de pH obtidos com a aplicação de calcário dolomítico devem-se ao seu elevado poder relativo de neutralização total (PRNT, 92,4%) e maior concentração de carbonatos de Ca e Mg. Enquanto que a cinza e o fosfato calcinado apresentam baixos valores de PRNT (20,5% e 6,7%, respectivamente) e menores concentrações de carbonatos.

Saarsalmi *et al.* (2001), em estudo de aplicação de cinza de madeira em solo com cultivo de pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris* L.), também demonstraram que o aporte de cinza é capaz de reduzir da acidez do solo e elevar os teores de cátions trocáveis (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>), além disso, eles também comprovaram que esses efeitos persistiram mesmo após 16

anos da aplicação da cinza. Hansen *et al.* (2018), em pesquisa com aplicação da mistura de cinza de fundo e cinza volante, também revelaram que o uso de cinza mesmo em elevada dosagem ( $30 \text{ t ha}^{-1}$ ) não provocam toxicidade de metais pesados no solo.

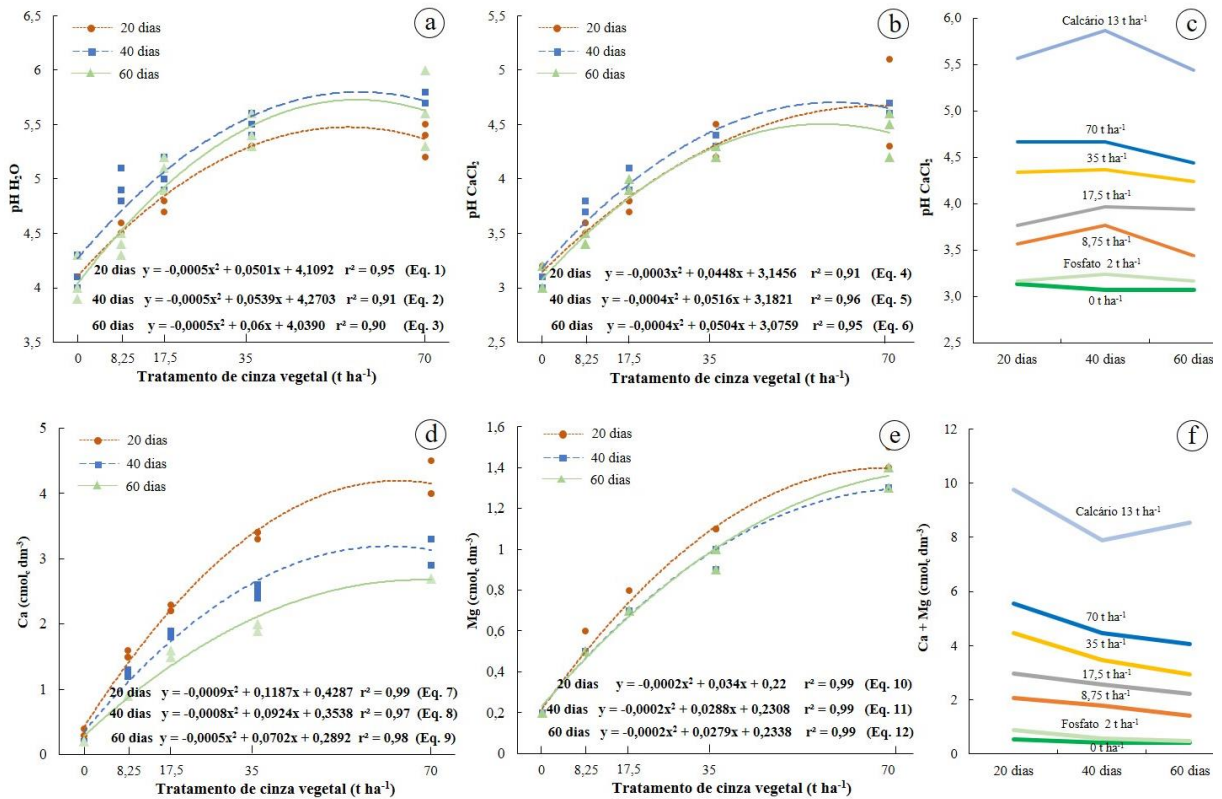


Fig. 3 – Atributos químicos do solo: pH em H<sub>2</sub>O (a), pH em CaCl<sub>2</sub> (b), teores de Ca (d) e Mg (e) em função das doses de cinza em diferentes tempos de incubação; evolução do pH CaCl<sub>2</sub> (c) e teores de Ca + Mg (f) nos três tempos de incubação do solo tratado com diferentes dosagens de cinza e com calcário e fertilizante fosfático.

Os incrementos nos valores do pH dos solos foram conduzidos, essencialmente, pelas elevações nas concentrações de cátions trocáveis, como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. E, como demonstrado na Fig. 3 e Tab. 4, o aumento nos teores desses nutrientes foram provocados pelo aporte crescente de cinza no solo, com coeficientes de correlação significativos e positivos ( $r > 0,92$ ).

Os níveis de Ca e Mg apresentaram diferenças significativas e positivas entre os tratamentos com cinza e demonstraram coeficientes de variação moderados (entre 57,7 e 65,9%). As maiores concentrações desses cátions foram obtidas com 20 dias de incubação e, como esperado, no tratamento com  $70 \text{ t ha}^{-1}$  de cinza (Fig. 3d e e). Nesse tratamento foram determinados teores moderados a altos de Ca ( $2,70 - 4,17 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e Mg ( $1,30 - 1,40 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), enquanto que a concentração desses nutrientes no solo sem tratamento era de apenas  $0,33$  e  $0,20 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , respectivamente. O modelo de regressão polinomial foi o que mais se ajustou a esses resultados, obtendo-se, a partir das equações 7 e 10 (Fig. 3d e e), os teores

máximos de Ca ( $4,34 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e Mg ( $1,62 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) com 64 e 69  $\text{t ha}^{-1}$  de cinza, respectivamente. De acordo com as recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará (Embrapa 2020), as somas dos teores de Ca e Mg, obtidas pelas aplicações de cinza, enquadraram-se nos valores médios ( $2\text{-}5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e altos ( $> 5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) requeridos para os solos da região. Vale notar que níveis moderados de Ca + Mg foram obtidos desde a menor dosagem de cinza ( $8,75 \text{ t ha}^{-1}$ ).

Os valores de Ca e Mg, determinados nos tratamentos com cinza, não apresentaram semelhanças com valores obtidos no tratamento de calcário dolomítico (Fig. 3f), mantendo-se sempre inferiores. Esse efeito era esperado, uma vez que o calcário apresenta concentrações de Ca e Mg de 240 e 83  $\text{g dm}^{-3}$ , respectivamente, enquanto que a cinza contém 74  $\text{g dm}^{-3}$  de Ca e 12  $\text{g dm}^{-3}$  de Mg. Vale ressaltar que a menor dosagem de cinza ( $8,75 \text{ t ha}^{-1}$ ) apresentou teores de Ca + Mg superiores aos valores obtidos no tratamento com fertilizante fosfático (Tab. 4 e Fig. 3f).

As dosagens crescentes de cinza também produziram efeitos positivos nos níveis de  $\text{K}^+$  trocável no solo. As concentrações desse nutriente apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, com coeficientes de variação acima de 88,5% (Tab. 5). Como pode ser observado na Fig. 4a e Tab. 5, os três tempos de incubação apresentaram relações lineares entre as dosagens de cinza e os teores de K trocável no solo, demonstrando um elevado coeficiente de correlação entre essas variáveis ( $r > 0,99$ ). As maiores concentrações de K foram obtidas no tempo de incubação de 40 dias e, assim como os demais cátions, a dosagem de 70  $\text{t ha}^{-1}$  de cinza foi responsável pelo maior aporte desse nutriente ( $531,7 \text{ g dm}^{-3}$ ). De acordo com as recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará (Embrapa 2020), esse teor é considerado como um nível muito alto para os solos da região. É importante ressaltar que a menor dosagem de cinza ( $8,75 \text{ t ha}^{-1}$ ) também foi capaz de elevar os baixos teores de K do solo, inicialmente de  $\sim 33,7 \text{ g dm}^{-3}$ , para níveis altos, com 80 a 98,7  $\text{g dm}^{-3}$ . Como pode ser observado na Fig. 4b, os teores de K obtidos nos tratamentos com cinza foram superiores e, de modo geral, apresentaram diferenças significativas com os tratamentos com calcário e fertilizante fosfático.

Segundo Etiegni & Campbell (1991) e Demeyer *et al.* (2001), o aumento na concentração de cátions trocáveis ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) no solo tratado com cinza deve-se ao fato desses elementos estarem presentes na estrutura de óxidos e/ou hidróxidos de alta reatividade, tornando o K, Ca e Mg os elementos mais solúveis do material.

Semelhante ao K, o P extraível foi um outro nutriente que aumentou linearmente com as dosagens crescentes de cinza (Fig. 4c), exibindo um elevado coeficiente de correlação entre

essas duas variáveis ( $r > 0,99$ ) (Tab.5). As concentrações desse nutriente no solo também apresentaram mudanças significativas entre os tratamentos com cinza, conferindo um coeficiente de variação acima de 95%. Os maiores níveis de P foram obtidos com 40 dias de incubação e na dosagem de 70 t ha<sup>-1</sup> de cinza. O teor médio obtido nesse tratamento foi de 529 g dm<sup>-3</sup>, o que é considerado uma concentração muito alta para os solos da região (Embrapa 2020). É importante ressaltar que a menor dosagem de cinza (8,75 t ha<sup>-1</sup>) também proporcionou níveis muito altos de P disponível no solo (84,4 g dm<sup>-3</sup>). Além disso, os teores de P obtidos no tratamento com 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza (228,07 - 266,50 mg dm<sup>-3</sup>) demonstraram semelhanças significativas com os valores obtidos no tratamento com fertilizante fosfático com 2 t ha<sup>-1</sup> (231,23 - 318,20 mg dm<sup>-3</sup>) (Tab. 5 e Fig. 4d).

Um outro fator importante que também pode ter contribuído para o aumento da disponibilidade do P no solo tratado com cinza foi a redução na concentração do Al<sup>3+</sup> trocável, uma vez que esse elemento é um dos principais vilões na imobilização e precipitação de P nos solos ácidos da região amazônica (Brasil *et al.* 2020).

Tab. 5 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nas propriedades químicas do solo. Valores médios e desvio padrão dos nutrientes de K e P disponíveis após os três tempos de incubação.

Tratamentos	K mg dm <sup>-3</sup>			P mg dm <sup>-3</sup>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	29,7 ± 1,9 a	33,7 ± 1,7 a	30,0 ± 1,4 a	12,7 ± 0,5 a	11,1 ± 0,6 a	12,1 ± 0,4 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	82,3 ± 3,4 ab	98,7 ± 3,1 b	80,0 ± 4,2 a	72,3 ± 2,9 ab	84,4 ± 8,4 ab	62,1 ± 1,3 ab
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	126,0 ± 10,8 b	154,0 ± 7,8 b	139,7 ± 6,5 b	152,5 ± 12,7 b	142,7 ± 3,8 b	147,1 ± 9,2 bc
C 35 t ha <sup>-1</sup>	241,3 ± 23,2 c	263,3 ± 27,8 c	266,6 ± 6,2 c	266,5 ± 36,3 c	251,0 ± 34,5 c	228,1 ± 9,2 c
C 70 t ha <sup>-1</sup>	438,7 ± 32,7 d	531,7 ± 27,8 d	475,0 ± 35,6 d	512,9 ± 29,8 d	529,0 ± 21,3 d	447,3 ± 19,2 d
CV	88,52%	90,36%	89,87%	97,08%	99,15%	95,33%
r	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	29,7 ± 1,2 a	36,0 ± 2,9 a	28,3 ± 1,2 a	13,6 ± 0,3 a	16,7 ± 0,9 a	14,5 ± 0,4 a
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	28,3 ± 1,2 a	30,0 ± 1,6 a	28,7 ± 0,9 a	318,2 ± 94,7 c	231,2 ± 94,8 c	259,7 ± 26,9 c

Nota: média e desvio padrão de três replicatas; CV%, coeficiente de variação entre os tratamentos com cinza; r, coeficiente de correlação entre os tratamentos com cinza. Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c < d$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

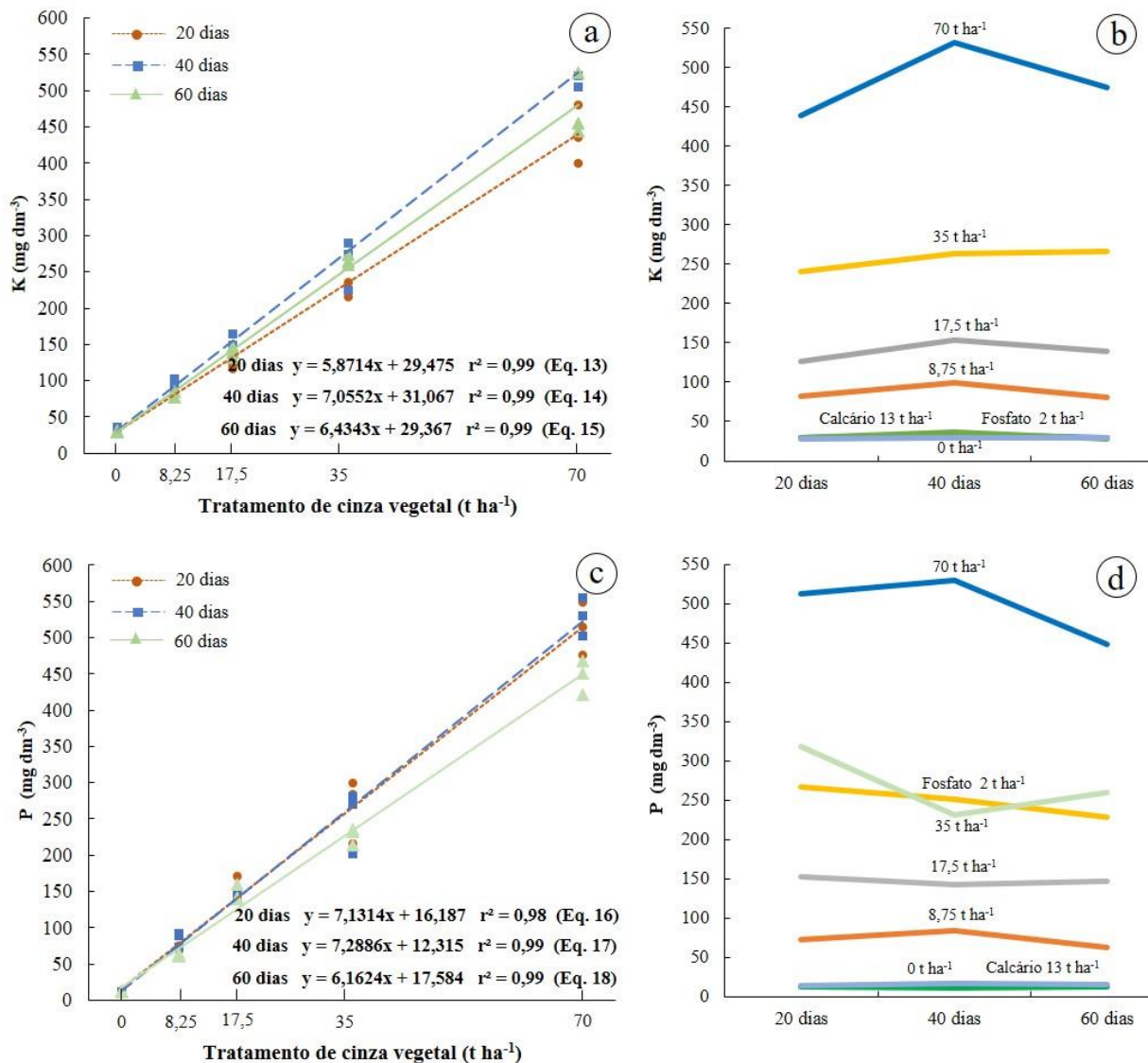


Fig. 4 – Atributos químicos do solo: K (a) e P (c) em função das doses de cinza em diferentes tempos de incubação; evolução dos teores de K (b) e P (d) nos três tempos de incubação do solo tratado com diferentes dosagens de cinza e com calcário e fertilizante fosfático.

Como esperado, as elevações nas concentrações dos cátions trocáveis no solo ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), conferidas pelos incrementos nas doses de cinza, produziram efeitos positivos sobre a saturação por bases da CTC a pH 7,0 (V) do solo (Tab. 6 e Fig. 5a). Como consequência, esse fator contribuiu significativamente para redução da saturação por alumínio da CTC (m), obtendo-se, portanto, uma relação inversamente proporcional entre esses dois atributos (Fig. 5b). Como pode ser observado na Fig. 5b, a saturação por bases (V) em torno de 20%, obtido com  $17,5 \text{ t ha}^{-1}$ , reduziu a saturação por alumínio (m) para menos de 4% aos 40 e 60 dias de incubação, o que é considerado um nível adequado para a maioria dos cultivos vegetais (Embrapa 2020).

As aplicações de cinza no solo, mesmo em grandes quantidades, não elevaram as concentrações de  $Al^+$  trocável (Fig. 5c), tampouco aumentou a acidez potencial (H+Al) do solo (Fig. 5d). Como pode ser observado na Fig. 5 (c e d), as dosagens crescentes de cinza provocaram reduções significativas nos teores desses componentes, apresentando correlações negativas entre as dosagens de cinza e os teores de  $Al^+$  e H+Al ( $r > -0,69$ ). A menor concentração de  $Al^+$  trocável resultou das reações com os cátions trocáveis ou do efeito no pH na solubilidade desse elemento ou, ainda, da combinação de ambos os fatores (Demeyer *et al.* 2001).

Tab. 6 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nos atributos do solo. Valores médios e desvio padrão da saturação por bases (V%) e por Al (m%) da CTC, teor de Al e acidez potencial (H+Al) obtidos após os três tempos de incubação.

Tratamentos	V%			m%		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	4,62 ± 0,37 a	3,11 ± 0,54 a	3,20 ± 0,17 a	80,21 ± 0,92 a	82,34 ± 0,30 a	82,39 ± 0,58 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	16,04 ± 1,01 b	15,13 ± 0,54 b	10,80 ± 0,41 b	39,06 ± 2,70 b	33,86 ± 1,60 b	48,78 ± 1,85 b
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	22,25 ± 0,99 c	21,30 ± 1,44 c	17,90 ± 0,65 c	23,90 ± 0,42 c	3,27 ± 0,07 c	3,72 ± 0,05 c
C 35 t ha <sup>-1</sup>	33,86 ± 0,57 d	31,16 ± 0,77 d	26,52 ± 1,17 d	1,93 ± 0,04 d	2,36 ± 0,11 c	2,69 ± 0,08 c
C 70 t ha <sup>-1</sup>	43,19 ± 1,49 e	41,57 ± 1,26 e	34,97 ± 3,49 e	1,48 ± 0,08 d	1,69 ± 0,06 c	1,86 ± 0,04 c
CV	62,78%	65,71%	67,14%	111,06%	141,59%	130,56%
r	0,95	0,95	0,95	-0,81	-0,69	-0,73
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	65,11 ± 1,67 f	69,21 ± 2,98 f	66,57 ± 3,06 f	1,01 ± 0,05 d	1,24 ± 0,03 c	1,15 ± 0,04 c
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	7,46 ± 1,50 a	4,75 ± 0,46 a	4,04 ± 0,42 a	70,44 ± 5,04 a	75,01 ± 1,62 a	79,80 ± 1,80 a

Tratamentos	Al cmolc dm <sup>-3</sup>			H+Al cmolc dm <sup>-3</sup>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	2,47 ± 0,12 a	2,27 ± 0,05 a	2,23 ± 0,09 a	12,60 ± 0,75 a	15,70 ± 3,11 a	14,47 ± 0,78 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	1,47 ± 0,17 b	1,03 ± 0,05 b	1,53 ± 0,12 b	11,97 ± 0,8 ab	11,33 ± 0,21 b	13,47 ± 0,5 ab
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	1,03 ± 0,05 c	0,10 ± 0,00 c	0,10 ± 0,00 c	11,53 ± 0,9 ab	11,00 ± 0,94 b	11,90 ± 0,4 ab
C 35 t ha <sup>-1</sup>	0,10 ± 0,00 d	0,10 ± 0,00 c	0,10 ± 0,00 c	9,93 ± 0,19 ab	9,17 ± 0,69 b	10,03 ± 0,46 b
C 70 t ha <sup>-1</sup>	0,10 ± 0,00 d	0,10 ± 0,00 c	0,10 ± 0,00 c	8,80 ± 0,50 b	8,20 ± 0,51 b	9,93 ± 1,23 b
CV	96,59%	132,56%	123,89%	14,24%	26,07%	16,68%
r	-0,85	-0,69	-0,72	-0,88	-0,72	-0,81
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	0,10 ± 0,00 d	0,10 ± 0,00 c	0,10 ± 0,00 c	5,27 ± 0,17 c	3,57 ± 0,42 c	4,37 ± 0,71 c
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	2,20 ± 0,08 a	1,93 ± 0,12 a	2,13 ± 0,05 a	11,53 ± 0,34 a	12,93 ± 0,52 a	12,83 ± 0,26 a

Nota: média e desvio padrão de três replicatas; CV%, coeficiente de variação entre os tratamentos com cinza; r, coeficiente de correlação entre os tratamentos com cinza. Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c < d < e < f$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

Com relação aos teores de matéria orgânica (MO), S e capacidade de troca catiônica (CTC), a aplicação de cinza não produziu efeitos significativos sobre esses componentes no solo. Esse efeito era esperado, uma vez que o conteúdo de MO e S são oxidados e transformados em constituintes gasosos durante a combustão da biomassa (Demeyer *et al.*

2001, Vassilev *et al.* 2013). No que diz respeito à CTC, os baixos valores estão associados à ausência de argilominerais e às concentrações reduzidas de MO na cinza.

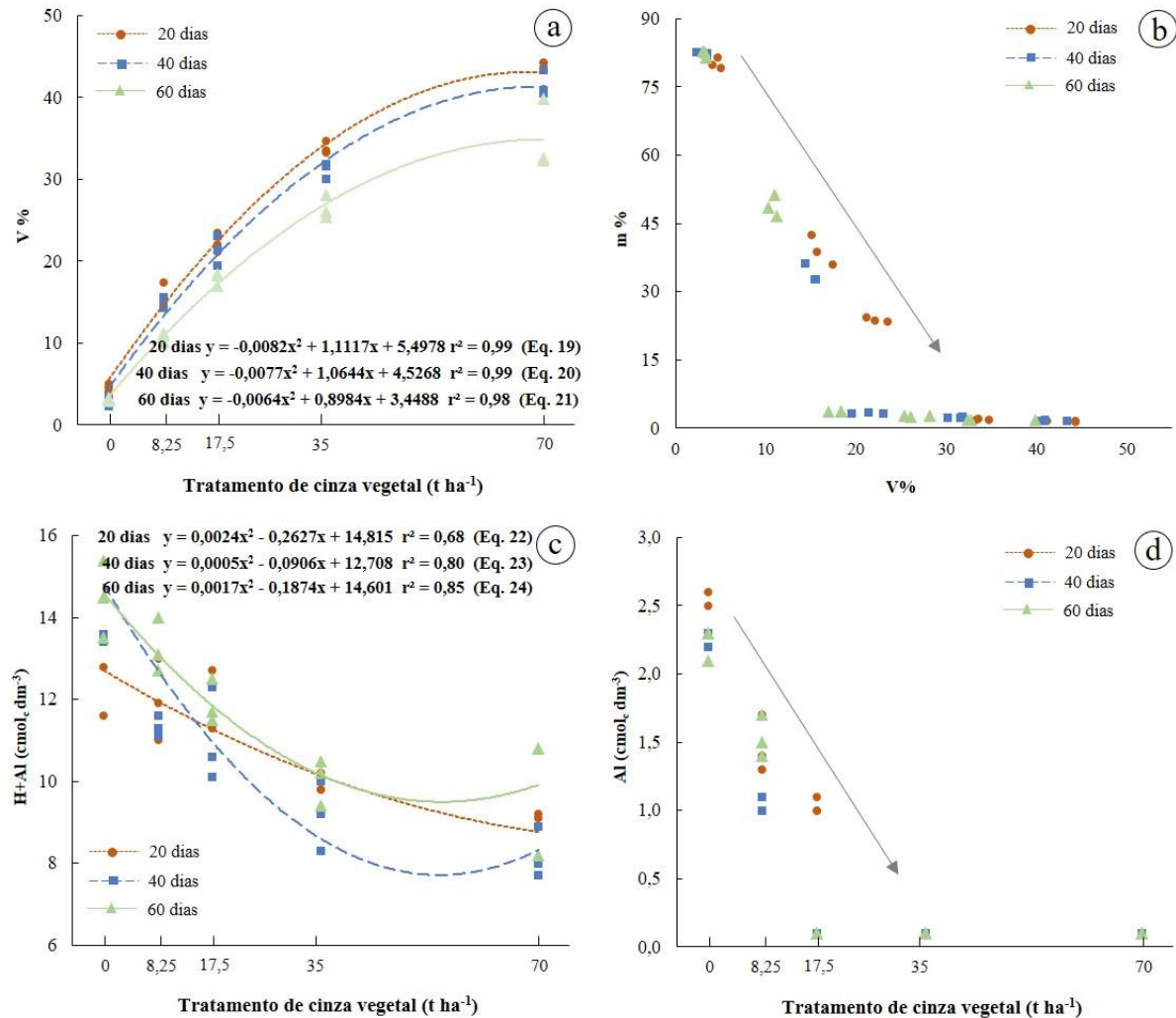


Fig. 5 – Atributos químicos do solo: V (a), Al (b) e H + Al (c) em função das doses de cinza em diferentes tempos de incubação; saturação por Al (m) em função da saturação por bases (V) da CTC a pH 7,0 obtidos nos solos com diferentes dosagens de cinza e em diferentes tempos de incubação (d).

Os benefícios da cinza vegetal na fertilidade do solo, como redução da acidez e aporte de nutrientes também foram demonstrados por Omil *et al.* (2011), Quirantes *et al.* (2016), Hansen *et al.* (2018) e entre outros estudos. Porém, a sua aplicação no solo requer atenção, uma vez que elevadas dosagens podem contribuir para a salinidade extra do solo, promover toxicidade por micronutrientes e metais pesados e comprometer a aeração do solo (Hansen *et al.* 2018, James *et al.* 2012, Khan *et al.* 2009, Vassilev *et al.* 2013, Voshell *et al.* 2018).

Portanto, devido a elevada quantidade de cinza necessária para promover o aumento do pH e elevar a disponibilidade de P e cátions trocáveis, o reaproveitamento do resíduo mineral aqui estudado talvez seja mais adequado no cultivo de espécies agrícolas pouco exigentes ou para fins de silvicultura (Pandey & Singh 2010). Uma outra alternativa seria o

seu reaproveitamento como aditivo/suplemento nutricional para o próprio fertilizante de fosfato calcinado. Pois, além de representar uma solução para o problema do descarte dos resíduos produzidos na indústria, também poderia melhorar a eficiência agrônômica desse fertilizante, visto que a cinza é capaz de elevar o pH do solo, aumentar a disponibilidade de P, K, Ca e Mg, bem como reduzir a toxicidade do Al trocável.

Tab. 7 – Efeitos da cinza de biomassas amazônicas, calcário e fertilizante fosfático nos atributos do solo. Valores médios e desvio padrão do conteúdo de matéria orgânica (MO), S, capacidade de troca catiônica (CTC) e soma de bases (SB) obtidos após os três tempos de incubação.

Tratamentos	MO g dm <sup>-3</sup>			S mg dm <sup>-3</sup>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	47,67 ± 1,25 a	51,67 ± 2,49 a	48,67 ± 3,86 a	9,00 ± 0,00 a	13,00 ± 1,4 a	10,67 ± 2,0 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	53,00 ± 3,56 a	46,00 ± 1,41 a	53,00 ± 2,45 a	11,00 ± 0,82 a	13,67 ± 0,8 a	10,67 ± 0,9 a
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	53,67 ± 4,03 a	58,67 ± 2,62 a	59,33 ± 3,30 a	13,00 ± 0,82 a	15,00 ± 1,4 a	11,67 ± 2,0 a
C 35 t ha <sup>-1</sup>	57,00 ± 2,45 a	49,67 ± 2,05 a	55,67 ± 4,99 a	14,33 ± 4,7 ab	13,67 ± 2,0 a	12,33 ± 4,0 a
C 70 t ha <sup>-1</sup>	51,33 ± 5,19 a	48,33 ± 1,25 a	52,67 ± 6,60 a	14,67 ± 2,0 ab	14,37 ± 0,9 a	13,00 ± 1,6 a
CV	6,50%	9,48%	7,33%	19,23%	5,83%	8,81%
r	0,17	-0,21	0,10	0,57	0,25	0,34
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	52,00 ± 1,41 a	45,33 ± 3,86 a	49,33 ± 1,89 a	21,00 ± 2,16 b	26,33 ± 2,3 a	17,67 ± 1,7 a
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	49,00 ± 1,41 a	49,67 ± 3,68 a	46,00 ± 3,56 a	13,33 ± 0,5 ab	16,33 ± 1,7 a	14,33 ± 2,6 a

Tratamentos	CTC cmolc dm <sup>-3</sup>			SB cmolc dm <sup>-3</sup>		
	20 dias	40 dias	60 dias	20 dias	40 dias	60 dias
T 0 t ha <sup>-1</sup>	13,21 ± 0,76 a	16,19 ± 3,11 a	14,94 ± 0,78 a	0,61 ± 0,05 a	0,49 ± 0,00 a	0,48 ± 0,00 a
C 8,75 t ha <sup>-1</sup>	14,24 ± 0,81 a	13,35 ± 0,16 ab	14,87 ± 0,54 a	2,28 ± 0,05 b	2,02 ± 0,05 b	1,66 ± 0,01 b
C 17,5 t ha <sup>-1</sup>	14,82 ± 0,94 a	13,96 ± 0,95 ab	14,49 ± 0,41 a	3,29 ± 0,08 c	2,96 ± 0,06 c	2,59 ± 0,03 c
C 35 t ha <sup>-1</sup>	15,02 ± 0,23 a	13,31 ± 0,87 ab	13,63 ± 0,46 a	5,08 ± 0,10 b	4,14 ± 0,19 d	3,62 ± 0,11 d
C 70 t ha <sup>-1</sup>	15,49 ± 0,74 a	14,03 ± 0,66 ab	15,22 ± 1,11 a	6,69 ± 0,38 e	5,83 ± 0,22 e	5,28 ± 0,12 e
CV	6,01%	8,31%	4,16%	66,12%	65,87%	68,09%
r	0,63	-0,22	0,05	0,96	0,96	0,97
Calcário 13 t ha <sup>-1</sup>	15,11 ± 0,34 a	11,56 ± 0,26 b	12,97 ± 1,00 a	9,84 ± 0,45 f	7,99 ± 0,17 f	8,61 ± 0,31 f
Fosfato 2 t ha <sup>-1</sup>	12,47 ± 0,57 a	13,58 ± 0,50 a	13,37 ± 0,22 a	0,94 ± 0,24 a	0,64 ± 0,05 a	0,54 ± 0,05 a

Nota: média e desvio padrão de três replicatas; CV%, coeficiente de variação entre os tratamentos com cinza; r, coeficiente de correlação entre os tratamentos com cinza. Letras diferentes denotam diferenças significativas (a < b < c < d < e < f) a um nível de  $p < 0,05$ .

#### 4 CONCLUSÕES

A aplicação da cinza de biomassas amazônicas em Latossolo Amarelo ácido e deficiente em nutrientes demonstrou que esse resíduo mineral é capaz de elevar moderadamente o pH do solo e promover aumentos na disponibilidade de nutrientes essenciais para as plantas, tais como: P, K, Ca e Mg. A aplicação de cinza também demonstrou ser é uma grande aliada na redução da acidez potencial e toxicidade do Al<sup>3+</sup>



trocável. Além disso, os efeitos da cinza nos atributos químicos do solo mantiveram-se positivos e significativos durante os dois meses de incubação do solo.

Portanto, a reciclagem da cinza de biomassas amazônicas no solo, seja de forma pura ou como aditivo a outros fertilizantes, pode ser uma alternativa de devolver para o solo os nutrientes uma vez extraídos pela produção agrícola e florestal. Para atender a esse propósito e como direcionamento às pesquisas futuras, testes agronômicos em campo com cultivos agrícolas ou florestais devem ser realizados para avaliar os efeitos a curto e a longo prazo da cinza no sistema solo-planta.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à empresa “Phosfaz Fertilizantes” pela assistência na coleta e fornecimento de amostras; ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - UFPA pela utilização do espaço dos laboratórios; aos colaboradores do laboratório LCM; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado para o primeiro autor. Agradecemos também ao CNPq pelo subsídio ao segundo autor (305.392 / 2014-0) e ao último autor (429756 / 2018-6).

## REFERÊNCIAS

Adotey N., Harrell D.L., Weatherford W.P. 2018a. Characterization and liming effect of wood ash generated from a biomass-fueled commercial power plant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **49**: 38–49. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421643>.

Albuquerque A.R.L., Angélica R.S., Merino A., Paz S.P.A. 2021. Chemical and mineralogical characterization and potential use of ash from Amazonian biomasses as an agricultural fertilizer and for soil amendment. *Journal of Cleaner Production*, **295**: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126472>.

Brasil E.C., Dantas R.C.R., Silva Júnior M.L. da, Gama M.A.P. 2020. Phosphorus fraction in a yellow latosol cropped under no-tillage system in the Brazilian Amazon. *Journal of Agricultural Studies*, **8**: 484. <https://doi.org/10.5296/jas.v8i3.16668>.

Conexão mineral. 2020. <https://www.conexaomineral.com.br/noticia/1846/fabrica-da-votorantim-cimentos-utiliza-95-de-combustivel-de-subprodutos-da-madeira.html>. Acessado em: 21 de janeiro de 2021.

Demeyer A., Voundi Nkana J.C., Verloo M.G. 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: An overview. *Bioresource Technology*, **77**: 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2).

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. 2009. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2nd ed. Brasília, DF, Embrapa Informação Tecnológica. Embrapa Informação Tecnológica.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. 2020. *Recomendação de calagem e adubação para o cupuaçuzeiro*. [S.l.], Embrapa Amazônia Oriental Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Recomendações.

Etiegni L., Campbell A.G. 1991. Physical and chemical characteristics of wood Ash. *Bioresource Technology*, **37**: 173–178. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z).

Ferreira S.F., Buller L.S., Maciel-Silva F.W., Sganzerla W.G., Berni M.D., Forster-Carneiro T. 2021. Waste management and bioenergy recovery from açaí processing in the Brazilian Amazonian region: a perspective for a circular economy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **15**: 37–46. <https://doi.org/10.1002/bbb.2147>.

Federação das Indústrias do Estado do Pará - FIEFA. 2021. Notícias. <https://www.fiepa.org.br/>. Acesso em: 13 de abril de 2021.

Hansen M., Kepfer-Rojas S., Bjerager P.E.R., Holm P.E., Skov S., Ingerslev M. 2018. Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. *Forest Ecology and Management*, **424**: 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005>.

James A.K., Thring R.W., Helle S., Ghuman H.S. 2012. Ash management review-applications of biomass Bottom Ash. *Energies*, **5**: 3856–3873. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.

Khan A.A., Jong W. de, Jansens P.J., Spliethoff H. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, **90**: 21–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>.

Omil B., Sánchez-Rodríguez F., Merino A. 2011. Effects of ash applications on soil status, nutrition, and growth of pinus radiata D. Don Plantations. In: Insam H. & Knapp B. A. (ed.). *Recycling of biomass Ashes*. Berlin, Heidelberg, Springer, p. 69-86. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19354-5>.

Pandey V.C., Singh N. 2010. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **136**: 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.11.013>.

Pesonen J., Kuokkanen T., Rautio P., Lassi U. 2017. Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation. *Biomass and Bioenergy*, **100**: 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.019>.

Petter F.A., Lima L.B. de, Morais L.A. de, Tavanti R.F.R., Nunes M.E., Silva Freddi O. da, Marimon B.H. 2017. Carbon stocks in oxisols under agriculture and forest in the southern Amazon of Brazil. *Geoderma Regional*, **11**: 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2017.09.001>.

Quirantes M., Calvo F., Romero E., Nogales R. 2016. Soil-nutrient availability affected by different biomass-ash applications. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **16**: 159–163. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162016005000012>.

Saarsalmi A., Mälkönen E., Piirainen S. 2001. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica*, **35**: 355–368. <https://doi.org/10.14214/sf.590>.

Silva C., Cruz N.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues M., Santiago D. 2019. Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: critical review of the existing regulatory framework. *Journal of Cleaner Production*, **214**: 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.268>.

Vamvuka D. 2009. Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behaviour and environmental impact of olive kernel ash. *Renewable Energy*, **34**: 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.032>.

Vassilev S. V. & Vassileva C.G. 2020. Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes. *Fuel*, **262**: 116525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116525>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, **105**: 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

Voshell S., Mäkelä M., Dahl O. 2018. A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **96**: 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>

### 3.3 EFEITO DE CINZA DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS NAS PROPRIEDADES DE SOLOS ÁCIDOS, FERTILIDADE DE FÓSFORO E NUTRIÇÃO DE *Avena sativa*

Alan R. L. Albuquerque<sup>a</sup>, Agustín Merino<sup>b</sup>, Rômulo S. Angélica<sup>a</sup>, Simone P. A. Paz<sup>a</sup>  
alanleal@ufpa.br, angelica@ufpa.br, agustin.merino@usc.es, paz@ufpa.br

<sup>a</sup> Laboratório de Caracterização Mineral-LCM, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará-UFPA, Belém, Pará, Brasil

<sup>b</sup> Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Santiago de Compostela, Lugo, Espanha

#### RESUMO

A substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia, com o propósito de mitigar as mudanças climáticas e aumentar a segurança energética, tem intensificado o uso de biomassas e resíduos de biomassas como fonte de bioenergia no Brasil. O uso crescente dessas matérias-primas tem contribuído diretamente para a remoção e exaustão de nutrientes do solo e para a produção de grandes quantidades de cinza. Uma possível estratégia para contribuir com o aproveitamento sustentável das grandes quantidades de cinzas e para melhorar a fertilidade dos solos, seria reaproveitar esse resíduo mineral como material de calagem ou fertilizante em solos ácidos e deficientes em nutrientes, como é o caso dos solos da região amazônica. Embora seja de conhecimento comum a capacidade das cinzas vegetais de aportar nutrientes e corrigir acidez de solos, o entendimento dos seus efeitos e interações em solos e plantas são imprescindíveis, pois variações químicas e mineralógicas nesses resíduos podem interferir diretamente na solubilidade, disponibilidade e absorção de nutrientes. Além disso, a resposta da capacidade fertilizante da cinza depende das propriedades do solo, especialmente do pH, textura e teor de matéria orgânica. Dessa forma, tendo como grande necessidade do País e da região amazônica a busca por fertilizantes alternativos para melhorar a produtividade dos seus solos ácidos e degradados, assim como a urgente necessidade de manejo sustentável de resíduos, a pesquisa teve como objetivo fazer uma primeira avaliação dos efeitos da cinza de biomassas amazônicas na fertilidade de solos ácidos, prestando-se especial atenção à dinâmica do P e à nutrição e produção vegetal. Para isso, foi cultivado *Avena sativa* em três solos ácidos com mesma textura e diferentes teores de matéria orgânica, os quais foram tratados com três dosagens de fertilização mineral, sendo elas: 2 t ha<sup>-1</sup> de fertilizante de fosfato calcinado; 35 t ha<sup>-1</sup> cinza vegetal; e a mistura das 2 e 35 t ha<sup>-1</sup> de fosfato e cinza, respectivamente. Solos testemunhas sem tratamentos também foram incluídos. O experimento foi conduzido em vasos de polietileno, mantidos por 60 dias sob condições controladas em fitotron. Para avaliar a solubilidade dos elementos, amostras das soluções lixiviadas dos solos foram tomadas e analisadas a cada 20 dias e, ao final do experimento, foram

determinados os teores de nutrientes e metais pesados extraíveis dos solos, as diferentes formas de P, bem como a produção e estado nutricional dos vegetais. A aplicação de cinza de biomassas amazônicas promoveu aumentos moderados nos valores de pH dos solos ácidos e elevou a disponibilidade de macronutrientes (P, Ca, Mg e K) e micronutrientes (B, Cu, Fe e Mo). Nos solos ricos em matéria orgânica, a aplicação de cinza favoreceu a transformação de P inorgânico em P orgânico e afetou positivamente a produção e nutrição das plantas. Mesmo em elevada dosagem, a aplicação de cinza vegetal não elevou a salinidade das águas lixiviadas dos solos, tampouco ofereceu riscos de toxicidade por Al e Mn, e contaminação por As, Cd, Cr, Hg e Pb dos solos, água e plantas. Dessa forma, a reciclagem de cinza de biomassas amazônicas apresenta-se como uma alternativa sustentável e estratégica para o manejo de resíduos industriais e para a manutenção da fertilidade dos solos distróficos da região amazônica, a qual vem sofrendo com a expansão de uma agricultura de larga escala, porém de baixa produção. Além disso, a aplicação de cinzas vegetais pode ser uma grande aliada na redução das perdas por precipitação de P em solos ácidos.

Palavras-chave: Cinza de biomassa amazônica, fertilidade do solo, *Avena sativa*, nutrição vegetal, dinâmica de fósforo,  $^{31}\text{P}$  RMN.

## 1 INTRODUÇÃO

A combustão de resíduos de biomassas para fins energéticos tem se expandido em todo mundo, especialmente em países com metas concretas de redução da emissão de  $\text{CO}_2$  e diminuição da dependência de combustíveis fósseis (Adotey *et al.* 2018, Hansen *et al.* 2018, Maresca *et al.* 2019, Vassilev *et al.* 2010). Para atender a essas metas, o Brasil vem investindo na obtenção moderna de biocombustíveis, principalmente no aproveitamento de resíduos de biomassas e plantações de florestas energéticas em larga escala (Vidal & Hora 2011). O uso dessas fontes de biocombustíveis tem dissociado-se dos problemas ocasionados pela competição por produtos agro alimentícios, não interferindo diretamente na segurança alimentar do país. No entanto, o uso crescente de biomassa, principalmente por combustão direta, tem esbarrado em outros dois problemas. O primeiro está diretamente associado à geração de grandes quantidades de cinzas e, conseqüentemente, à dificuldades na destinação final desses resíduos (Adotey *et al.* 2018, Albuquerque *et al.* 2021, Maresca *et al.* 2018, 2019). E, o segundo está relacionado à intensa extração e baixa manutenção de nutrientes do solo por florestas energéticas, o que têm provocado redução na concentração de cátions, aumentando a acidez dos solos e, por conseguinte, elevada necessidade de fertilizantes, agravando assim a dependência do país por insumos agrícolas (Almeida *et al.* 2015, Costa & Silva 2012, Hansen *et al.* 2018).

Ao invés do descarte, as aplicações de cinzas vegetais em solos agrícolas e florestais tem representado uma das soluções mais viáveis e sustentáveis para a destinação final desses resíduos, podendo contribuir para mitigação de problemas de escassez de fertilizantes e melhorar a qualidade de solos ácidos e degradados (Adotey *et al.* 2018, Albuquerque *et al.* 2021, Hansen *et al.* 2018, Maresca *et al.* 2019, Omil *et al.* 2011). Dessa forma, a reciclagem de cinzas além de reduzir os problemas ambientais ocasionados por sua disposição em aterros, também favorece a recirculação de macro e micronutrientes quando esses estão presentes nesses materiais (Maresca *et al.* 2018).

A aplicação de cinzas vegetais tem chamado atenção por conferir efeitos positivos em solos ácidos e empobrecidos em nutrientes, demonstrando um grande potencial como material de calagem e uma excelente fonte alternativa de Ca, Mg, K, P e outros nutrientes importantes para as plantas (Augusto *et al.* 2008, Adotey *et al.* 2018, Hansen *et al.* 2018, Etiegni & Campbell 1991, Maresca *et al.* 2019). Por outro lado, a variabilidade composicional das cinzas e os seus diferentes efeitos e interações nos solos e plantas também tem ganhando destaque, pois, qualquer mudança na composição química e mineralógica das cinzas pode interferir diretamente na solubilidade, disponibilidade e absorção de nutrientes e metais pesados (Adotey *et al.* 2018, Hansen *et al.* 2018, Maresca *et al.* 2018, 2019). Além disso, esses efeitos não só dependem das propriedades das cinzas como também são influenciados pelas próprias características físicas e químicas dos solos, especialmente do pH, textura e conteúdo de MO (Demeyer *et al.* 2001, Quirantes *et al.* 2016).

Segundo Demeyer *et al.* (2001) e Quirantes *et al.* (2016), a reciclagem de cinza vegetal pode ser uma importante aliada para a manutenção da fertilidade de P; porém, a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, os quais são comuns nos solos ácidos amazônicos, podem interferir diretamente na disponibilidade desse nutriente, pois o Al e Fe, em condições ácidas do solo, são capazes de capturar e imobilizar o P, tornando-o indisponível. Dessa forma, condições adequadas de acidez do solo são imprescindíveis para elevar a eficiência do P e, por conseguinte, melhorar a produtividade agrícola. A nível global, a preocupação com a perda de P disponível no solo tem crescido, pois estima-se que, a partir de 2035, a produção de P diminua em decorrência do esgotamento das reservas dos Estados Unidos, China e Marrocos (Koppelaar & Weikard, 2013).

De acordo com Cade-Menun (2017), Merino *et al.* (2019) e Oliveira *et al.* (2015) a biodisponibilidade de P também está fortemente ligada às propriedades de matéria orgânica (MO) no solo e a ciclagem de C, pois esses fatores podem interferir na quantidade e transformação de P inorgânico (ortofosfato e pirofosfato) pouco disponível, em P orgânico de

rápida (P-diester) e moderada (P-monoesteres) absorção. Dessa forma, compreender a dinâmica das diferentes frações de P é essencial para o estabelecimento de um manejo adequado das matérias-primas fertilizantes e solos a fim de garantir o aumento na disponibilidade de nutrientes no sistema solo-planta.

Portanto, a aplicabilidade de cinzas vegetais em solos ácidos e com baixos teores de MO requer uma avaliação química, mineralógica e agronômica sistemática, principalmente naqueles resíduos de espécies de biomassas pouco conhecidas, como por exemplo os resíduos coproduzidos pela combustão de espécies de biomassas amazônicas, o qual vem ganhando destaque por sua ampla disponibilidade e crescente produção (Albuquerque *et al.* 2021).

A grande necessidade do País e da região amazônica em melhorar a nutrição de seus solos ácidos e degradados, e a urgente necessidade de manejo sustentável de biomassas e seus resíduos, tem contribuído para a busca por fontes alternativas de fertilizantes, principalmente a partir do reaproveitamento de resíduos minerais. Nesse sentido, a pesquisa teve como objetivo fazer uma primeira avaliação dos efeitos da aplicação de cinza de biomassas amazônicas na fertilidade de solos ácidos e na nutrição agrícola. Para isso, foi realizado um experimento em condições controladas, utilizando a *Avena sativa* como cultura. Para atender a esses objetivos foram avaliados os efeitos na disponibilidade de nutrientes, com a determinação dos nutrientes extraíveis e lixiviados dos solos, bem como os nutrientes assimilados pelas plantas. Pela carência nos sistemas agrícolas e a necessidade de fazer um uso eficiente, especial atenção prestou-se também à dinâmica do P, avaliando suas diferentes formas orgânicas e inorgânicas no solo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 PROPRIEDADES DA CINZA VEGETAL E FERTILIZANTE FOSFÁTICO

Os materiais empregados como condicionador/fertilizante de solos nessa pesquisa compreendem à cinza de biomassa vegetal e o fertilizante comercial de fosfato calcinado.

Ambos materiais foram coletados em fevereiro de 2019 em uma indústria de fertilizante de fosfato calcinado (*Phosfaz Fertilizantes*), a qual tem como principal fonte de energia a combustão de resíduos de biomassas. Essa indústria está localizada em Bonito, nordeste do estado do Pará, Brasil (coordenadas: 1°23'35"S e 47°24'40"W). A cinza vegetal corresponde ao resíduo coproduzido pela combustão direta da mistura de caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e cavacos de madeiras tropicais. Essa cinza é depositada na base da fornalha de combustão e ocorre sob a forma de escória. De acordo com Albuquerque *et al.*

(2021), dentre suas principais características, destacam-se: caráter alcalino ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \sim 12$ ); conteúdo de matéria orgânica 2,1%; poder relativo de neutralização de ácido total 20,5%; C orgânico 0,3%; N 0,17%; teores de P e K solúveis em ácido cítrico de 11 e 8 g  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente; Ca 74 g  $\text{kg}^{-1}$ ; Mg 12 g  $\text{kg}^{-1}$ ; S 1 g  $\text{kg}^{-1}$ ; e baixos teores de metais pesados (As < 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Cd < 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Pb < 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$ , Cr 35,7 < 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$  e Hg < 1,0 mg  $\text{kg}^{-1}$ ). Para os testes empregados nessa pesquisa, a cinza escorificada foi submetida aos processos de britagem e moagem para homogeneização de tamanho (< 0,3 mm).

O fertilizante comercial de fosfato calcinado foi coletado em forma de pó (< 0,3 mm) e tem como propriedades mais importantes seu teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total de 23% e  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em citrato neutro de amônia mais água de 20%.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS SELECIONADOS

Para esse estudo foram selecionados três solos com diferentes concentrações de carbono orgânico, sendo solo com ~ 1% (SOC1), com ~ 3% (SOC3) e com ~ 8% (SOC8) de C (Tab. 1).

Esses solos foram coletados em novembro de 2020, em Lugo – Espanha e suas coordenadas são: SOC1 - 43°00'56"N e 7°35'29"W; SOC3 - 43°00'59"N e 7°35'28"W; e SOC8 - 43°01'46"N e 7°35'30"W. Os dois primeiros solos foram coletados em área de prado e o terceiro em a área florestal. Esses solos compreendem a camada superficial (0-10 cm) de Cambissolo dístrico desenvolvido sobre xisto da Série Villalba. Dentre suas propriedades químicas e físicas mais importantes destacam-se: caráter ácido, baixa concentração de nutrientes extraíveis e textura franco arenosa a areia franca (Tab. 1). Como constituintes mineralógicos (ver em Fig. S1 em material suplementar), destaca-se a presença dominante de quartzo e muscovita, seguido por clorita e sepiolita. Também foi possível identificar diferentes tipos de feldspatos, tais como: o plagioclásio sódico (possivelmente albita), plagioclásio mais cálcico e o feldspato potássico (ortoclásio/microclínio). Como minerais traços, também foi identificado anfibólio, piroxênio e caulinita, sendo esse último, aparentemente, o único mineral “intempérico”, demonstrando o caráter pouco maduro dos solos, com a predominância de minerais primários da rocha mãe pouco alterados.



Tab. 1 – Composição inicial dos três solos usados na pesquisa.

Solos	C <sub>org</sub>	N <sub>tot</sub>	pH <sub>KCl</sub>	P <sub>ext</sub>	K <sub>ext</sub>	Ca <sub>ext</sub>	Mg <sub>ext</sub>	S <sub>ext</sub>	Areia	Silte	Argila
	%			mg kg <sup>-1</sup>						%	
SOC1	1,1	0,13	3,78	108,9	157,2	165,5	23,2	10,4	64,3	25,2	10,5
SOC3	2,7	0,27	4,74	28,8	138,4	1045,9	164,3	15,9	70,0	26,6	3,4
SOC8	8,4	0,58	3,76	12,9	109,5	114,6	74,8	13,9	77,4	21,6	1,0

### 2.3 DESIGN E CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO

Para avaliar os efeitos químicos da cinza foi realizado um experimento de incubação com solo e cultivo de *Avena sativa*, empregando um delineamento experimental em bloco casualizado e com esquema fatorial 4x3. O experimento consistiu na incubação dos três solos, os quais receberam quatro tratamentos. As dosagens dos tratamentos foram as seguintes: 2 t ha<sup>-1</sup> de fosfato calcinado (F); 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza (C); a combinação de ambos materiais (F+C); e testemunhas sem adição de fertilizante (T). As respostas experimentais foram as seguintes: macronutrientes, micronutrientes e metais pesados extraíveis dos solos, dissolvidos nas soluções lixiviantes e acumulados na parte aérea vegetal; P extraível em NaOH+EDTA; e formas de P orgânico e inorgânico. O experimento foi realizado com 3 repetições e cada parcela experimental foi representada por vasos de polietileno de 13 cm de diâmetro e 11 cm de profundidade. Cada vaso recebeu 1300 cm<sup>3</sup> de solo seco ao ar e 40 sementes de *Avena sativa*, variedade KEEL (~ 1,2 g). O experimento foi conduzido em câmara climática de crescimento, tipo fitotron, com duração de 60 dias após a semeadura (Fig. 1). As condições programadas foram as seguintes: temperaturas de 20 °C durante o dia e 14 °C durante a noite; e humidade relativa do ar ~ 75%. A manutenção da umidade foi realizada a cada 2 ou 3 dias e de acordo com 90% da capacidade de campo. Além disso, a cada 20 dias foram tomadas amostras das soluções lixiviadas dos solos, as quais foram acumuladas no fundo dos vasos por ação da gravidade. Sabendo dos baixos teores de N na cinza e fertilizante fosfático, foi usada 0,6 t ha<sup>-1</sup> de ureia 46%, a qual foi aplicada com 45 dias de experimento.

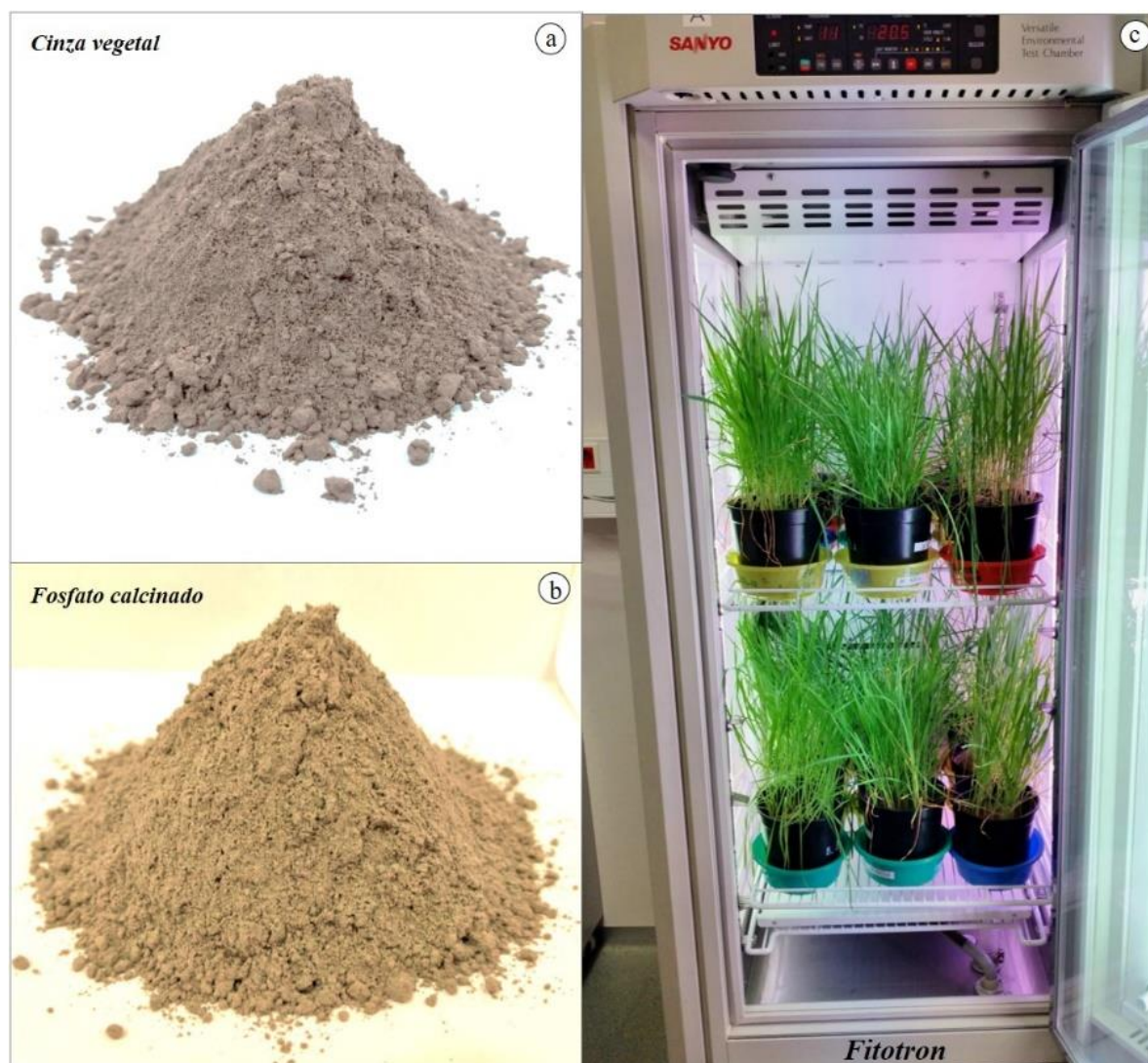


Fig. 1 – Tratamentos e câmara de crescimento com condições controladas. (a) cinza vegetal; (b) fertilizante de fosfato calcinado; (c) Fitotron com cultivo de *Avena sativa*.

## 2.4 PREPARAÇÃO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SOLOS, SOLUÇÕES LIXIVIADAS E VEGETAÇÃO

### 2.4.1 Solos

Para a realização do experimento agrônômico, os solos foram secos a 40 °C e classificados em peneiras de 8 mm. Para as análises químicas anteriores e posteriores ao experimento agrônômico, os solos também foram secos a 40 °C e classificados em peneiras de 2 mm.

As concentrações totais de C e N dos solos foram determinadas por combustão em um analisador elementar Leco, modelo TruSpec CHNS. Os valores de pH dos solos foram obtidos em solução de KCl 0,1 M, com auxílio de pHmetro. As medidas dos elementos

extraíveis dos solos, como P, K, Ca, Mg, S, B, Co, Cu, Zn, Cu, Mn, Mo, Ni, Al, As, Cd, Cr, Hg e Pb consistiu na extração de 3 g de amostra em 30 ml de reativo Mehlich 3. Esse material foi agitado por 5 min, centrifugado a 2300 rpm por 10 min, filtrado e analisado por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, Agilent 7700x).

Para as medidas das diferentes formas de P, assim como seu teor total extraível, foi empregado o método de extração proposto por Cheesman *et al.* (2010) com modificações de Noack *et al.* (2012). Resumidamente, 1 g de cada amostra foi agitada por 16 horas em 30 mL de solução contendo 0,25 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e 50 mmol L<sup>-1</sup> de EDTA. Após essa extração, os extratos foram centrifugados a 6500 rpm por 10 min. Para as análises de P extraível em NaOH+EDTA foram tomados 10 mL de cada extrato e analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4600 DV). Para as medidas das formas de P foram adicionados 50 mg L<sup>-1</sup> de padrão interno de ácido metileno difosfônico (MDPA) em 10 mL de cada extrato, os quais foram então congelados e liofilizados. 120 mg de cada extrato liofilizado foi redissolvido em 0,3 mL de água deuterada (D<sub>2</sub>O) e 2,7 mL de solução contendo 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de EDTA. Essas soluções foram transferidas para tubos de RMN e submetidas à análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (<sup>31</sup>P-RMN, Varian VNMR5-500-WB), em uma frequência de <sup>31</sup>P de 202,294 MHz. O processamento dos espectros de RMN foi realizado com o auxílio do *software* MestReNova, versão 8.1.0.

#### 2.4.2 Soluções lixiviadas dos solos

As alíquotas das soluções lixiviadas dos solos foram coletadas com 20, 40 e 60 dias após a semeadura da *Avena sativa*. Nessas amostras foram tomadas medidas diretas de pH com auxílio de pHmetro e, após filtragem, foram medidas as concentrações dos elementos solúveis nas soluções coletadas com 40 dias por ICP-MS (Agilent 7700x).

#### 2.4.3 Vegetação

Ao final dos 60 dias de cultivo da *Avena sativa*, a parte aérea dos vegetais foram removidas e secas a 65 °C, o que possibilitou a determinação da produção de matéria seca. Após esses processos, as amostras foram moídas a < 0,4 mm e submetidas a análises de C e N em um analisador elementar Leco e à análises dos elementos assimilados pelos vegetais por ICP-MS, como: P, K, Ca, Mg, S, B, Ba, Zn, Cu, Fe, Si, Mn, Mo, Co, Ni, Na, Al, Pb, Cd, Cr e Hg. A preparação dos extratos para as análises dos elementos assimilados pelas plantas

consistiu na digestão de 0,5 g de amostra em 3 mL de  $\text{NO}_2\text{H}$  69% + 2 mL de água milli-Q. O processo de digestão foi realizado em micro-ondas (Milestone, Ultrawave) a 260 °C, 1500 W e 110 bar por 35 min. Após digestão, os extratos tiveram seus volumes completados até 50 mL com água milli-Q e então foram submetidos a análises por ICP-MS.

É importante ressaltar que para critério de comparação dos micronutrientes e metais pesados extraíveis e lixiviados dos solos foram utilizados os valores orientadores para solo agrícolas e águas subterrâneas (Tab. 2) estabelecidos pela Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2009).

Tab. 2 – Valores orientadores para solos e águas subterrâneas estabelecidos pelo CONAMA (2009).

Elementos	Solo agrícola ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Água Subterrânea ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
	Prevenção	Investigação	Investigação
Al	-	-	3.500
As	15	35	10
Ba	150	300	700
B	-	-	500
Cd	1,3	3	5
Pb	72	180	10
Co	25	35	70
Cu	60	200	2.000
Cr	75	150	50
Fe	-	-	2.450
Mn	-	-	400
Hg	0,5	12	1
Mo	30	50	70
Ni	30	70	20
N	-	-	10.000
Se	5	-	10
Zn	300	450	1.050

## 2.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise de variância unilateral (ANOVA) foi usada para determinar se houve diferenças significativas entre os tratamentos e as respostas obtidas. Os dados foram avaliados quanto à homogeneidade e normalidade. Uma vez que diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) foram observadas, o teste HSD de Tukey foi aplicado para avaliar as diferenças nas médias das respostas de cada tratamento. Correlações de Pearson também foram usadas para avaliar as correlações entre as respostas dos solos, plantas e soluções lixiviadas. Toda a análise de dados foi realizada no programa STATISTICA 7.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 EFEITOS DOS TRATAMENTOS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS SOLOS

As análises químicas efetuadas nos solos após os 60 dias de cultivo de *Avena sativa* (ver Tab. S1 em material suplementar e Fig. 2a) revelaram que os dois tipos de aplicações de cinza vegetal, seja de forma pura (tratamento C) ou misturada com fosfato calcinado (tratamento F+C), influenciaram positivamente no pH dos solos de caráter ácido (pH entre 3,7 e 4,7) e não demonstraram diferenças significativas entre si. Ambos os tratamentos provocaram ligeiras elevações nos valores de pH dos solos, com aumentos entre 0,25 a 0,51 unidades de pH comparados aos solos testemunhas (tratamento T). Com relação ao tratamento de fosfato calcinado (tratamento F), de modo geral, ele não promoveu mudanças significativas nos valores de pH quando comparado aos solos testemunhas (Fig. 2a).

Os solos estudados apresentaram concentrações altas (SOC1) e moderadas a baixas (SOC3 e SOC8) de P extraível. Como pode ser observado na Fig. 2b, quando comparadas aos tratamentos testemunhas (T), as aplicações de cinza pura (C) e cinza com fosfato (F+C) afetaram positivamente a concentração de P extraível nos solos. O solo SOC8, quando tratado com fosfato calcinado (F), foi o único que não apresentou mudanças significativas na extração de P, porém sofreu um leve aumento em seu teor. É importante destacar que todos os solos tratados com cinza pura apresentaram concentrações de P extraível equivalentes aos teores obtidos nos solos que receberam fosfato calcinado. E, como esperado, a combinação do fosfato com cinza (F+C) foi a que apresentou maiores concentrações desse nutriente nos solos.

Os teores de K extraível nos solos foram baixos (Fig. 2c), porém foi possível observar efeitos positivos naqueles solos que receberam aplicações de cinzas pura (C) e cinza misturada com fosfato (F+C). A disponibilidade desse nutriente foi significativamente maior nos solos SOC1 e SOC3, os quais apresentaram um aumento em média de 37%, enquanto que o solo SOC8 exibiu um aumento mais discreto com uma média de 18%.

Os níveis de Ca nos solos foram baixos (SOC1 e SOC8) a altos (SOC3) e de Mg foram baixos a moderados no solo SOC1, altos no solo SCO3 e moderados a altos no solo SOC8 (Fig 2d e e). As incorporações de cinza pura e misturada com fosfato também foram os tratamentos que promoveram os maiores efeitos na quantidade desses cátions extraíveis nos solos. Esses efeitos foram mais evidentes nos solos SOC1 e SOC8, os quais apresentaram um acréscimo em média de 236% na disponibilidade de Ca e 155% em média na disponibilidade de Mg.

Os teores de S extraível (Fig. 2f), assim como de C e N totais (ver em Fig. S2 em material suplementar) foram baixos e não apresentaram mudanças significativas entre os tratamentos.

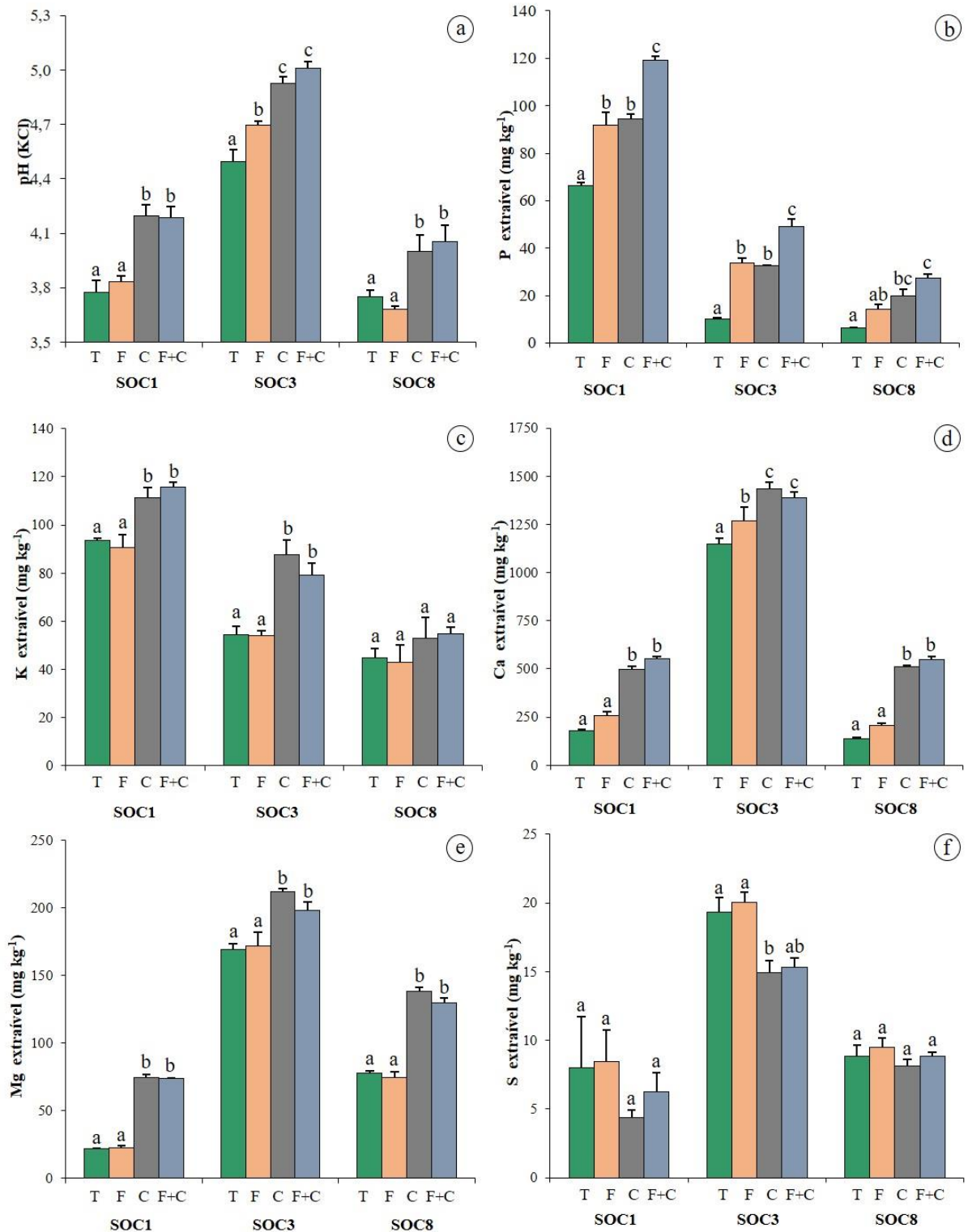


Fig. 2 – pH (a) e concentrações dos macronutrientes P (b), K (c), Ca (d), Mg (e) e s (f) extraíveis nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

Como pode ser observado na Fig. 3, de modo geral, os teores de micronutrientes nos solos foram baixos e não apresentaram diferenças significativas. No entanto, o B, Cu, Fe e Mo apresentaram níveis ligeiramente superiores nos solos que receberam aporte de cinza (C) e cinza com fosfato (F+C), enquanto o Co, Mn, Ni e Zn extraíveis sofreram ligeiras reduções em seus teores (ver em Fig. S3 em material complementar).

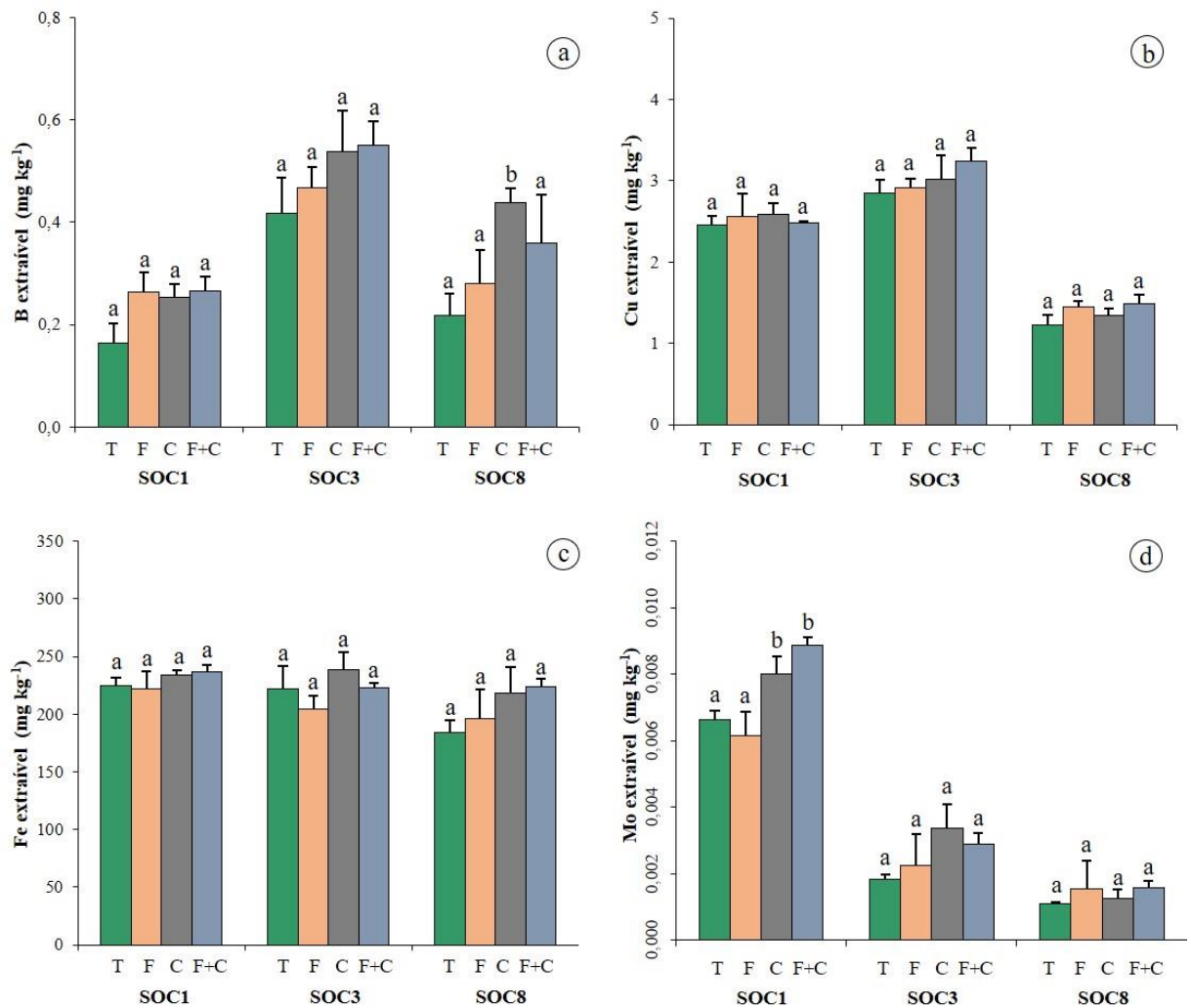


Fig. 3 – Concentrações dos micronutrientes B (a), Cu (b), Fe (c) e Mo (d) extraíveis nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas (a < b < c) a um nível de  $p < 0,05$ .

As concentrações de metais pesados nos solos também foram baixas (Fig. 4) e, de modo geral, não exibiram diferenças significativas. Porém, foi possível notar que o Cd, Hg e Pb sofreram ligeiras reduções em suas concentrações, enquanto o As e Cr apresentaram-se ligeiramente superiores quando comparados os solos controles com os solos que receberam tratamentos minerais. A disponibilidade de As e Cr, embora apresente-se levemente superior, seus níveis são inferiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA (2009) (Tab. 2).



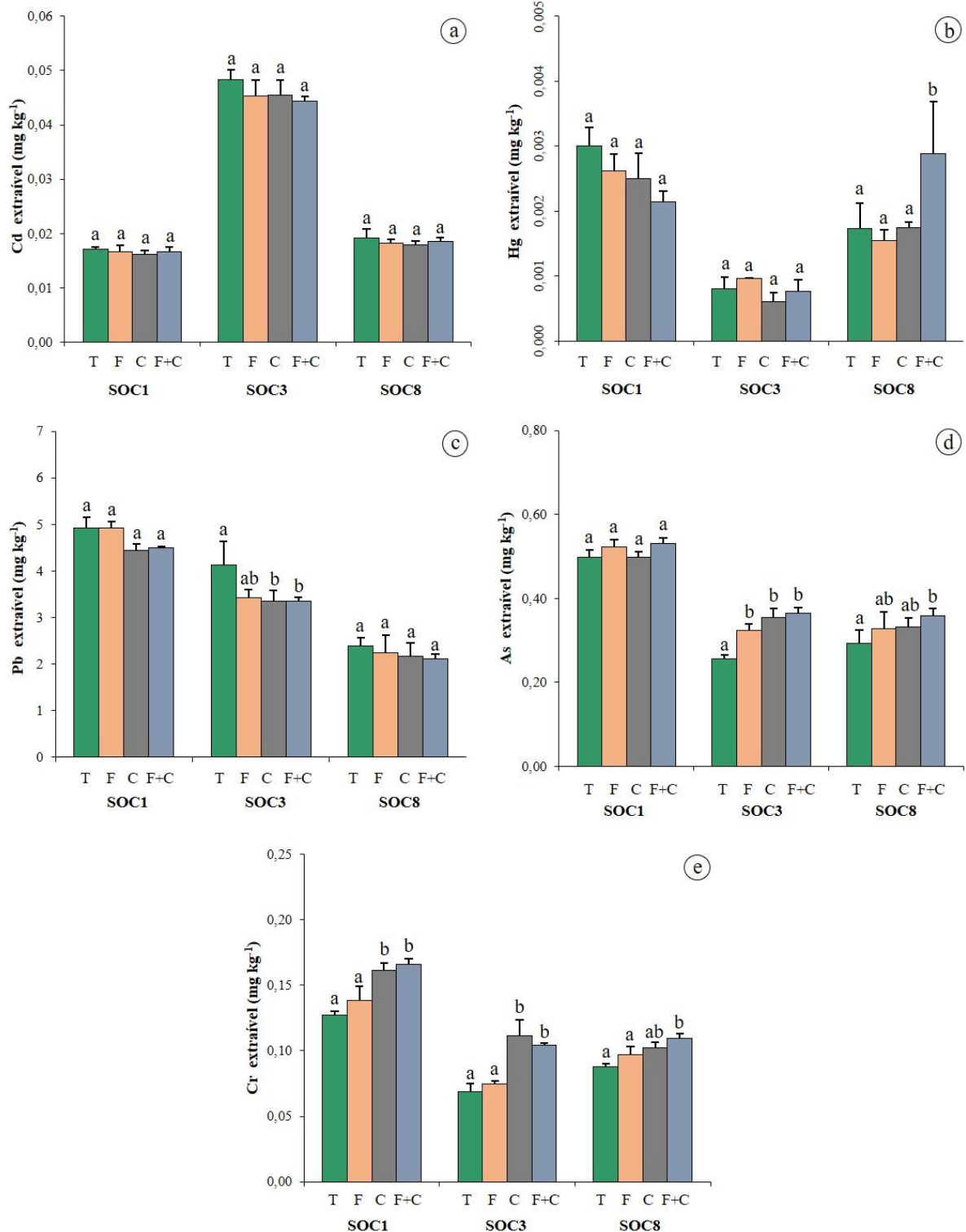


Fig. 4 – Concentrações dos metais Cd (a), Hg (b), Pb (c), As (d) e Cr (e) extraíveis nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p \leq 0,05$ .

### 3.1.2 Fósforo extraível em NaOH+EDTA e formas de fósforo nos solos

Tal como ocorre com o P extraível em Mehlich 3, a concentração de P extraível em NaOH+EDTA nos solos aumentaram com as aplicações dos tratamentos minerais (Fig. 5 e



Tab. S2 em material suplementar), obtendo-se maiores teores nos solos que receberam aporte de fosfato misturado com cinza (F+C), seguido pelos tratamentos de fosfato (F) e cinza (C).

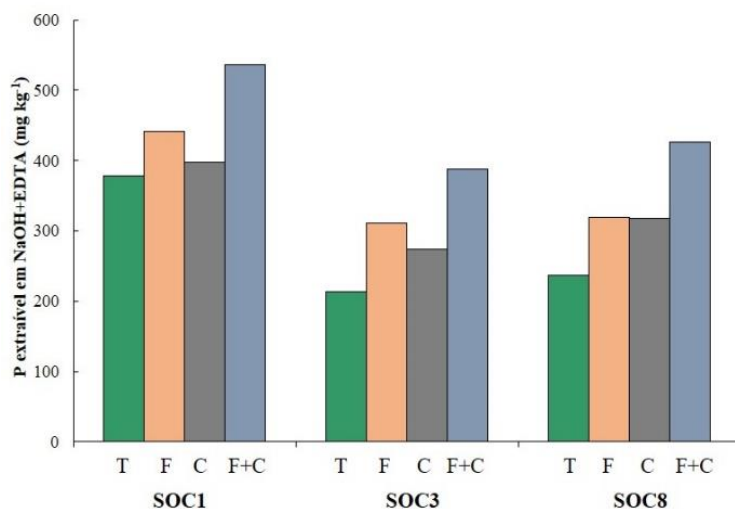


Fig. 5 – Concentrações de P extraível em NaOH+EDTA dos três solos testemunhas (T) e seus respectivos tratamentos com fosfato (F), cinza (C) e a mistura de fosfato com cinza (F+C).

Na Fig. 6 pode ser observado o espectro de <sup>31</sup>P RMN do P extraível em NaOH+EDTA nas amostras de solo, bem como a distribuição das formas de P e P-monoésteres.

Nos três solos a maior parte do P encontrado foi em forma orgânica, aumentando seu percentual de acordo com o conteúdo de carbono orgânico no solo (SOC1 71%, SOC3 80% e SOC8 81%). Nos três solos a principal forma orgânica de P foram os P-monoésteres. Além disso, um outro aspecto importante foi o aumento do P-diéster conforme a elevação no teor de carbono orgânico (desde < 1% no SOC1 até 25% no SOC8). A maior parte do P inorgânico (> 90%) se encontraram como P-ortofosfato; visto que os valores de P-pirofosfato foram muito baixos nos três solos.

Como pode ser observado na Fig. 6, no solo SOC1, os aportes de P pelo fertilizante fosfático e pela cinza vegetal se converteram, majoritariamente, no aumento das concentrações de P-ortofosfato (P inorgânico). Por outro lado, nos solos com maiores teores de carbono orgânico (SOC2 e SOC3) esse aporte provocou maiores quantidades de P-monoésteres e P-diéster.

Com relação aos tipos de P-monoésteres, a principal forma encontrada foi o mio-inositol, com percentual decrescente à medida que aumenta o teor de carbono orgânico (SOC1 59-69%, SOC3 49-58% e SOC8 44-54%). As outras formas de P-monoésteres encontradas foi o cilo-inositol, ácido fosfórico e β-glicerofosfato, os quais apresentaram quantidades muito semelhantes nos diferentes solos.

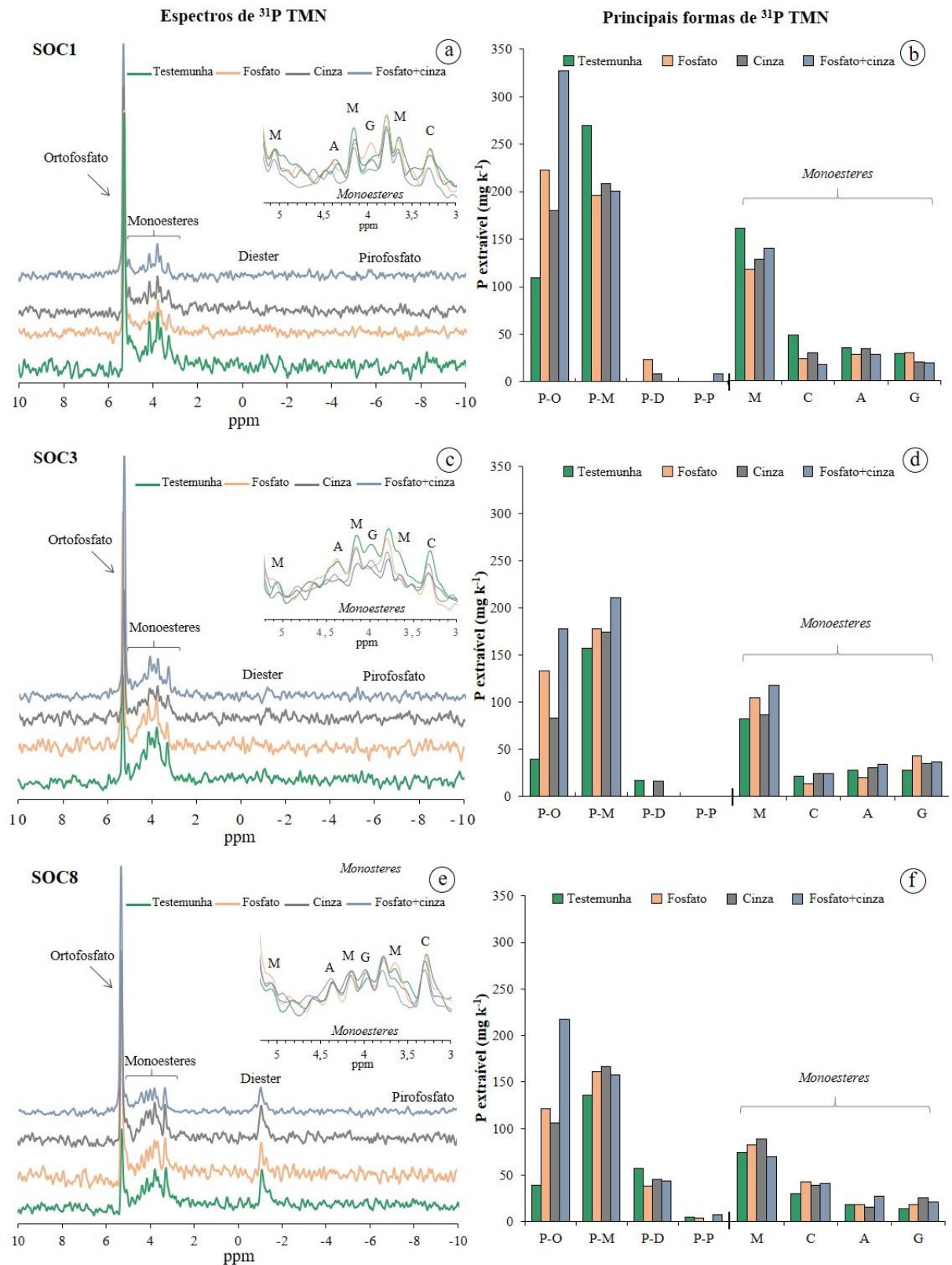


Fig. 6 – Espectros de  $^{31}\text{P}$  RMN (a, c e e) e distribuição das principais frações de P e formas de P-monoesteres presentes nos três solos testemunhas e nos solos tratados com fosfato, cinza e fosfato com cinza (b, d e f). Frações de P: P-O, P-ortofosfato; P-M, P-monoesteres; P-D, P-diester; e P-P, P-pirofosfato. Formas de P-monoesteres: M, mio-inositol; C, cilo-inositol; A, ácido fosfórico; e G,  $\beta$ -glicerofosfato.

### 3.2 EFEITO DOS TRATAMENTOS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES LIXIVIADAS DOS SOLOS

As análises químicas das soluções lixiviadas dos solos (ver em Tab. S3 em material suplementar e Fig. 7), as quais foram tomadas com 20, 40 e 60 dias de cultivo de *Avena sativa*, revelaram que as aplicações de cinza vegetal, seja de forma pura ou misturada com fosfato, promoveram as maiores elevações nos valores de pH das soluções lixiviadas dos solos. Quando comparado ao solo testemunha, a aplicação de cinza pura foi o tratamento que conferiu maiores aumentos nos valores de pH. No solo SOC1 esse aumento foi de 0,2 a 0,5 unidades de pH, no solo SOC3 foi de 0,1 a 0,5 e no solo SOC8 foi de 0,6 a 0,8. De modo geral, as mudanças nos valores de pH ocorreram de forma crescente ao longo do tempo, porém com aumento baixo a moderado entre o dia 20 e 40 e moderado a alto entre o dia 40 e 60 (Fig. 7).

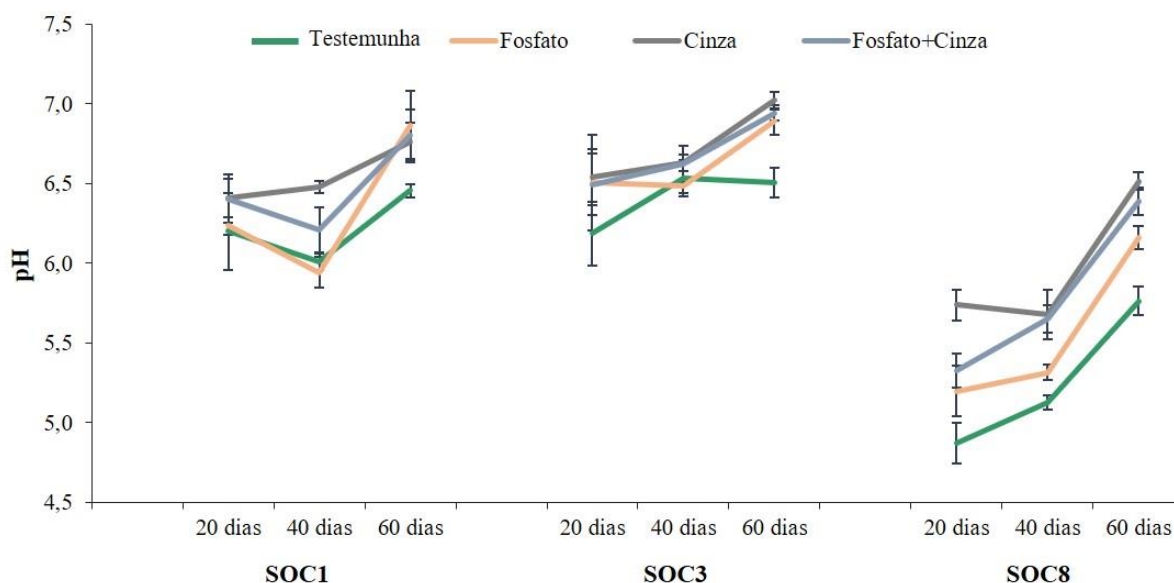


Fig. 7 – Evolução do pH das soluções lixiviadas dos solos testemunhas e solos tratados com fertilização mineral obtido com 20, 40 e 60 dias de experimento.

Com relação aos cátions dissolvidos nas soluções lixiviadas dos solos, o  $\text{Ca}^+$  foi o que apresentou maiores concentrações e com diferenças mais significativas nos tratamentos de cinza pura e fosfato com cinza (Fig. 8a). O solo SOC3 foi o solo com maiores teores de Ca lixiviado, com concentrações médias seguindo a seguinte ordem: mistura de fosfato com cinza, F+C ( $30,51 \text{ mg L}^{-1}$ ) > cinza pura, C ( $26,35 \text{ mg L}^{-1}$ ) > fosfato puro, F ( $14,29 \text{ mg L}^{-1}$ ) > tratamento testemunha, T ( $13,42 \text{ mg L}^{-1}$ ). No solo SOC1, os teores médios de Ca lixiviado seguiram a seguinte tendência decrescente: F+C ( $11,48 \text{ mg L}^{-1}$ ); C ( $6,91 \text{ mg L}^{-1}$ ); F ( $4,21 \text{ mg L}^{-1}$ ).

L<sup>-1</sup>); e T (1,26 mg L<sup>-1</sup>). Os teores médios de Ca lixiviado no solo SOC8 não seguiram a ordem encontrada nos demais solos e, tampouco, apresentaram grandes diferenças entre tratamentos, porém, seus teores mantiveram-se maiores naqueles tratamentos que receberam cinza, dessa forma ficou C (6,04 mg L<sup>-1</sup>) > F+C (4,43 mg L<sup>-1</sup>) > T (3,56 mg L<sup>-1</sup>) > F (3,56 mg L<sup>-1</sup>).

O Mg<sup>2+</sup> foi o segundo cátion com maior concentração nas soluções lixiviadas dos solos (Fig. 8b). Ele seguiu a mesma tendência do Ca<sup>+</sup>, apresentando teores mais significativos nos tratamentos com cinza (C e F+C) e maiores concentrações no solo SOC3. A concentração de Mg nesse solo seguiu a seguinte tendência: F+C (10,38 mg L<sup>-1</sup>) > C (8,88 mg L<sup>-1</sup>) > F (4,43 mg L<sup>-1</sup>) > T (3,47 mg L<sup>-1</sup>). O solo SOC1 também seguiu a mesma ordem: F+C (3,21 mg L<sup>-1</sup>) > C (1,86 mg L<sup>-1</sup>) > F (0,67 mg L<sup>-1</sup>) > T (0,24 mg L<sup>-1</sup>). No solo SOC8, não houve diferenças significativas entre tratamentos, porém, a concentração de Mg foi levemente superior no tratamento C (4,17 mg L<sup>-1</sup>), seguido pelos tratamentos F (3,73 mg L<sup>-1</sup>), F+C (3,14 mg L<sup>-1</sup>) e T (3,53 mg L<sup>-1</sup>).

A concentração do cátion K<sup>+</sup> não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos (Fig.8c), no entanto, de modo geral, os tratamentos com cinza (C e F+C) exibiram níveis ligeiramente superior aos demais tratamentos (F e T). Os teores mínimos e máximos de K obtidos para cada tratamento foram: C, 1,31 e 1,80 mg L<sup>-1</sup>; F+C, 1,32 e 1,63 mg L<sup>-1</sup>; F, 1,14 e 1,71 mg L<sup>-1</sup>; e T, 0,94 e 1,19 mg L<sup>-1</sup>.

Os teores de P lixiviado dos solos foram baixos (<0,10 mg L<sup>-1</sup>). Suas concentrações foram levemente superiores nos solos SOC1 e SOC3 (Fig. 8d). Nesses solos, os teores médios de P apresentaram-se maiores ora nos tratamentos com cinza ora no tratamento com fosfato, exibindo diferenças significativas apenas com os tratamentos testemunhas. Os níveis médios de P no solo SOC1 exibiu a seguinte ordem: F+C (0,10 mg L<sup>-1</sup>) > C (0,10 mg L<sup>-1</sup>) > F (0,08 mg L<sup>-1</sup>) > T (0,06 mg L<sup>-1</sup>). Enquanto o solo SOC3 apresentou uma tendência um pouco diferente: F (0,09 mg L<sup>-1</sup>) > F+C (0,08 mg L<sup>-1</sup>) > C (0,06 mg L<sup>-1</sup>) > T (0,04 mg L<sup>-1</sup>). O solo SOC8 apresentou os menores níveis de P lixiviado, com teor médio de 0,01 mg L<sup>-1</sup> no tratamento T, 0,05 e 0,06 mg L<sup>-1</sup> nos tratamentos com cinza (C e C+F, respectivamente) e 0,06 mg L<sup>-1</sup>.

O S, assim como o Ca e Mg, também apresentaram maiores concentrações nas soluções lixiviadas do solo SOC3 (Fig. 8e) e, de modo geral, maiores teores nos tratamentos com cinza (C e C+F). No solo SOC3, as diferenças mais significativas nas concentrações de S foram obtidas nos tratamentos F+C (38,14 mg L<sup>-1</sup>) e C (29,29 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que os tratamentos T e F foram estatisticamente semelhantes, com teores de S de 23,09 mg L<sup>-1</sup> e C 20,17 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. No solo SOC1, as concentrações médias de S seguiram a

seguinte tendência: F+C (21,47 mg L<sup>-1</sup>) > F (17,65 mg L<sup>-1</sup>) > C (11,80 mg L<sup>-1</sup>) > T (9,95 mg L<sup>-1</sup>). No solo SOC8, as maiores concentrações de S foram obtidas do solo testemunha (12,71 mg L<sup>-1</sup>), seguidas pelos tratamentos com cinza (C, 8,40 mg L<sup>-1</sup> e F+C, 8,25 mg L<sup>-1</sup>) e com fosfato (6,73 mg L<sup>-1</sup>).

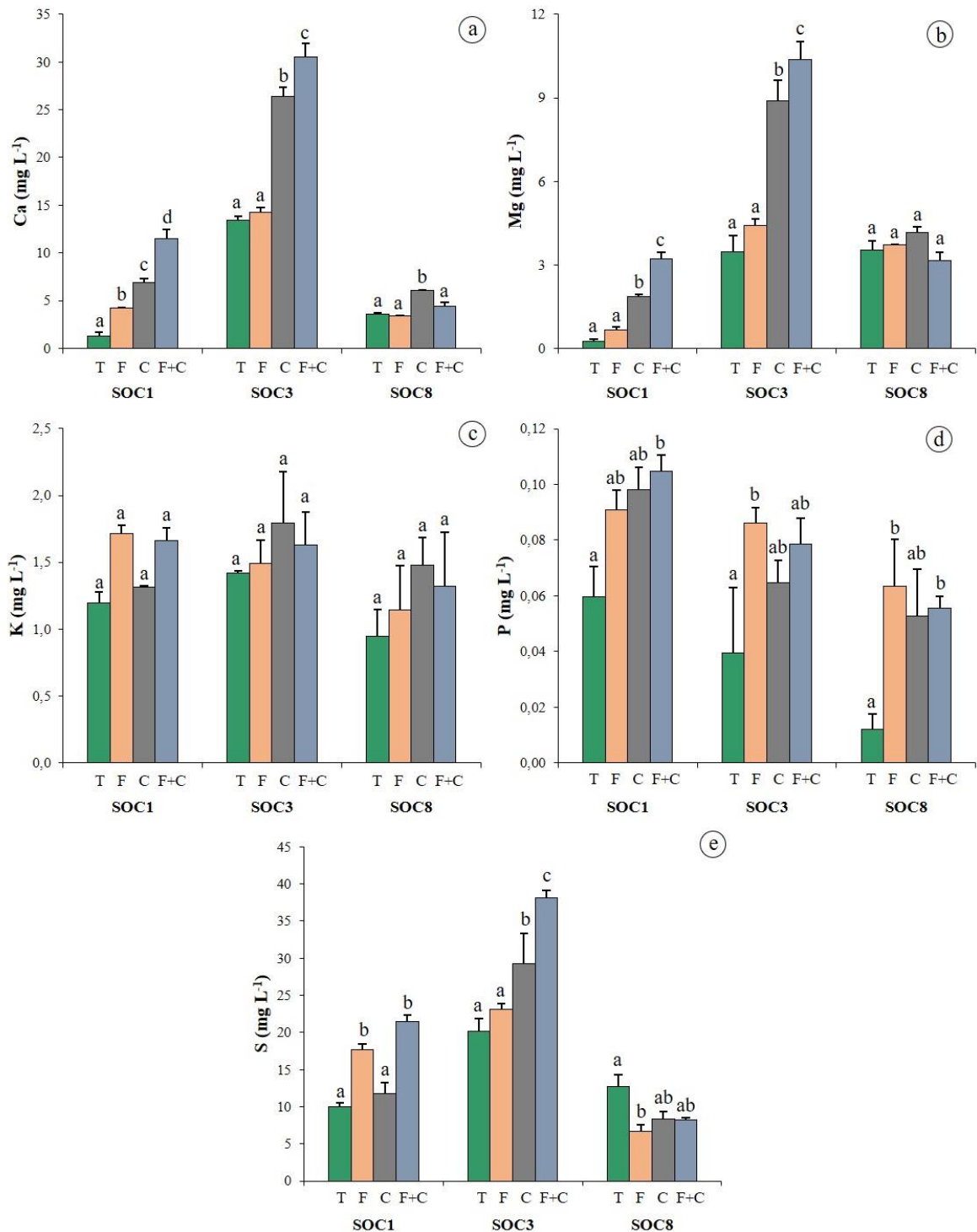
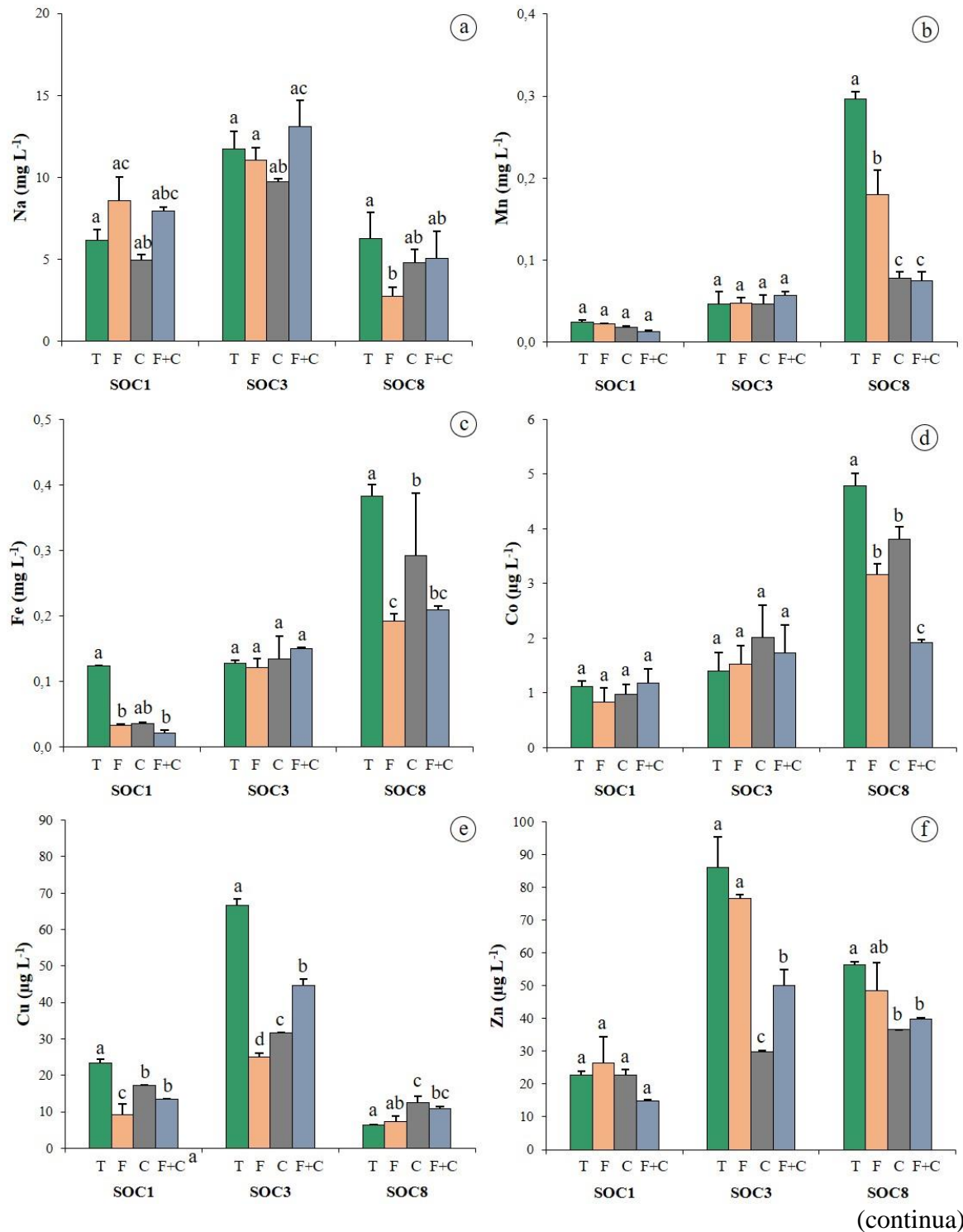


Fig. 8 – Concentrações dos macronutrientes Ca (a), Mg (b), K (c), P (d) e S (e) dissolvidos nas soluções lixiviadas obtidas com 40 dias de cultivo de *Avena sativa*. Tratamentos: solos testemunha (T); 2 t ha<sup>-1</sup> de fosfato calcinado (F); 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza vegetal (C); e mistura de fosfato (2 t ha<sup>-1</sup>) e cinza (35 t ha<sup>-1</sup>) (F+C). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre tratamentos (a < b < c; p < 0,05).

Como pode ser observado na Fig. 9, as concentrações de micronutrientes dissolvidos nas soluções lixiviadas dos solos, como Na, Mn, Fe, Co, Cu e Zn, foram baixas e, de modo geral, não apresentaram diferenças significativas entre tratamentos e foram inferiores nos tratamentos com fosfato, cinza e cinza com fosfato. Com relação aos micronutrientes B, Ba, Ni e Mo, esses apresentaram concentrações com diferenças significativas entre os tratamentos utilizando cinza (C e F+C) e os tratamentos testemunhas e de fosfato com cinza.



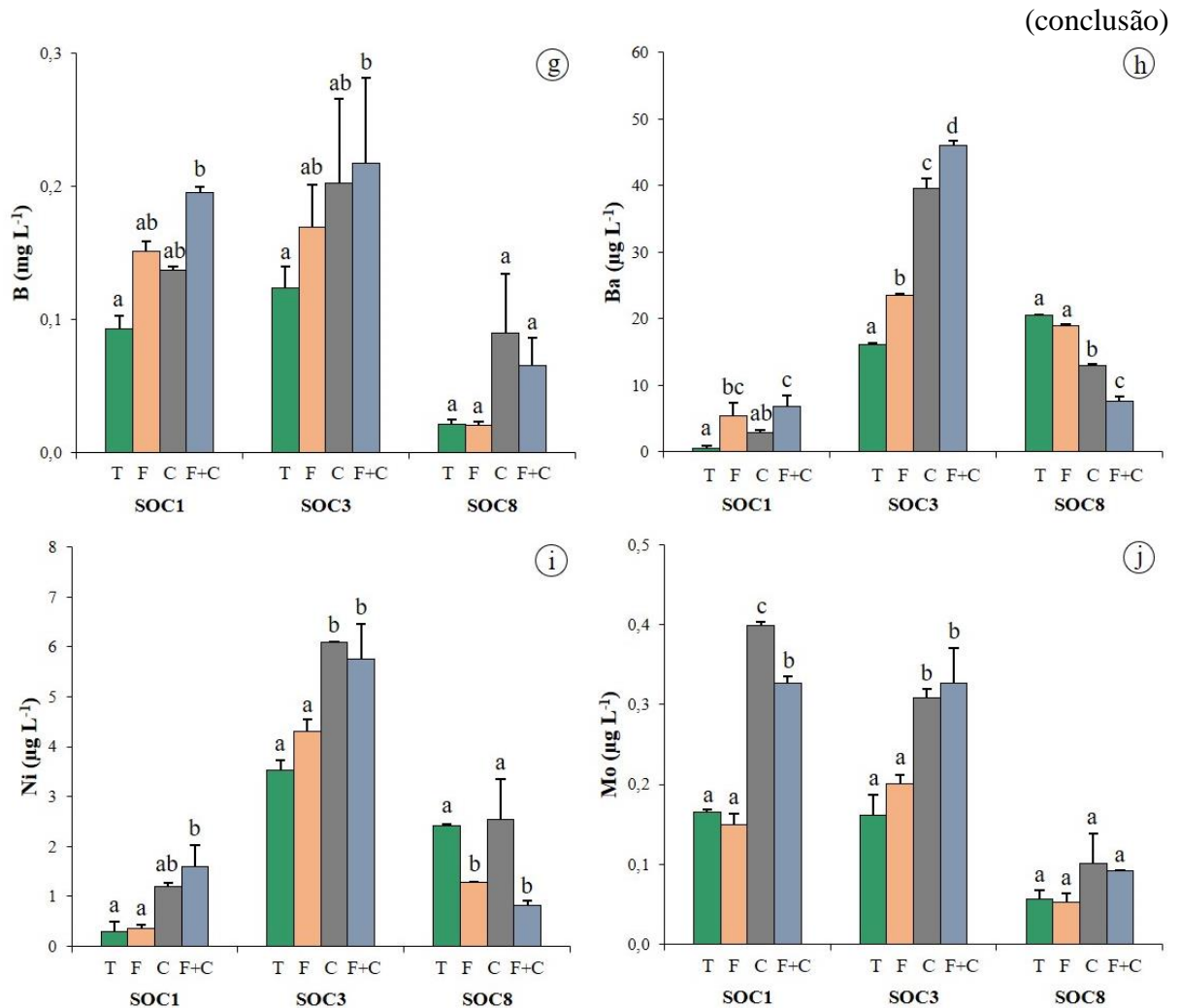


Fig. 9 – Concentrações dos micronutrientes Na (a), Mn (b), Fe (c), Co (d), Cu (e), Zn (f), B (g), Ba (h), Ni (i) e Mo (j), dissolvidos nas soluções lixiviadas obtidas com 40 dias de cultivo de *Avena sativa*. Tratamentos: solos testemunha (T); 2 t ha<sup>-1</sup> de fosfato calcinado (F); 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza vegetal (C); e mistura de fosfato (2 t ha<sup>-1</sup>) e cinza (35 t ha<sup>-1</sup>) (F+C). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre tratamentos (a < b < c; p < 0,05).

Como mostra a Fig. 10, o Al, juntamente com os metais pesados Cr, Hg e Pb apresentaram teores baixos e exibiram concentrações estatísticas semelhantes entre as soluções lixiviadas dos tratamentos de fosfato (F), fosfato com cinza (F+C) e cinza (C). Quando comparado aos solos testemunhas, esses tratamentos minerais demonstraram reduções nos teores de Al e dos metais pesados citados. O As e Cd também apresentaram teores baixos, porém, o As apresentou um ligeiro aumento nas soluções lixiviadas dos tratamentos usando cinza (C e F+C), enquanto o Cd não seguiu uma tendência, com maiores concentrações ora no tratamento de fosfato com cinza ora no solo testemunha. Todos esses metais apresentaram concentrações inferiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA (2009) (Tab. 2).



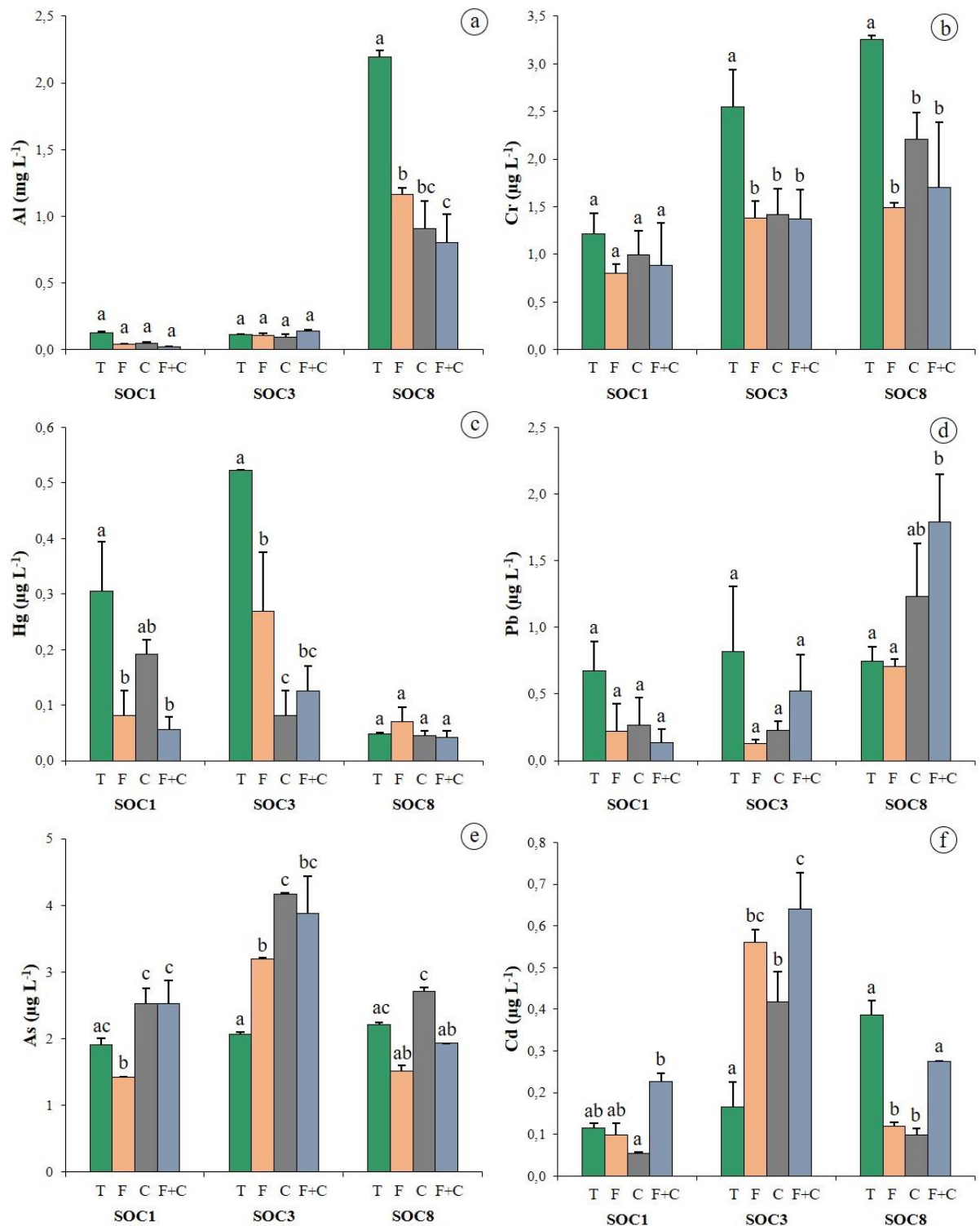


Fig. 10 – Concentrações de metais Al (a), Cr (b), Hg (c), Pb (d), As (e) e Cd (f), dissolvidos nas soluções lixiviadas obtidas com 40 dias de cultivo de *Avena sativa*. Tratamentos: solos testemunha (T); 2 t ha<sup>-1</sup> de fosfato calcinado (F); 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza vegetal (C); e mistura de fosfato (2 t ha<sup>-1</sup>) e cinza (35 t ha<sup>-1</sup>) (F+C). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre tratamentos (a < b < c; p < 0,05).



### 3.3 EFEITO DOS TRATAMENTOS NA PRODUÇÃO E NUTRIÇÃO VEGETAL

#### 3.3.1 Rendimento de matéria seca

Como pode ser observado na Fig. 11, os tratamentos de fosfato (F), cinza (C) e a de mistura fosfato com cinza (F+C) promoveram um maior rendimento de matéria seca de *Avena sativa* quando comparado aos solos testemunhas (T). Esse efeito foi estatisticamente significativo nos solos SOC3 e SOC8, com aumento em média de 69, 71 e 78% na produção de matéria seca nos solos tratados com fosfato, cinza e fosfato com cinza, respectivamente. Como pode ser notado, os tratamentos minerais quando comparados entre si não apresentaram mudanças significativas, porém, o rendimento de matéria seca nos solos tratados com cinza, seja de forma pura ou misturada com fosfato, foi levemente superior ao obtido nos solos tratados somente com fosfato.

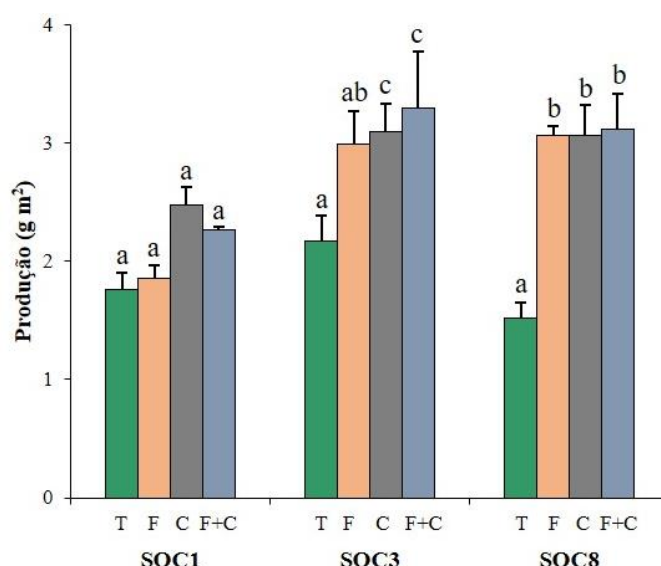


Fig. 11 – Produção de matéria seca de biomassa de *Avena sativa* nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (cinza) e fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

#### 3.3.2 Nutrientes assimilados pelas plantas

As análises químicas da parte aérea seca da *Avena sativa* (ver em Tab. S3 em material complementar e Fig. 12) revelaram que as aplicações de fosfato (F), cinza (C) e fosfato com cinza (F+C) nos três solos não provocaram mudanças significativas na produção de C e N (Fig. 12a). Porém, os aportes de cinza (C e F+C), quando comparados aos tratamentos testemunhas (T) e com fosfato (F), promoveram efeitos significativos na assimilação de P pela planta (Fig. 12b). Além disso, esses tratamentos com cinza também foram os únicos a assegurar o nível adequado de P nos vegetais cultivados nos três solos, mantendo-se entre 2 e

5 g kg<sup>-1</sup> (ver em Tab. S3 em material suplementar). De modo geral, a concentração de P assimilado pelas plantas seguiu a seguinte tendência: F+C ≥ C ≥ F ≥ T. Vale ressaltar que os maiores teores de P em matéria seca de *Avena sativa* foram obtidos no solo SOC1, com uma concentração média de ambos os tratamentos utilizando cinza (C e F+C) de 11,8 mg.m<sup>2</sup> (Fig. 12b).

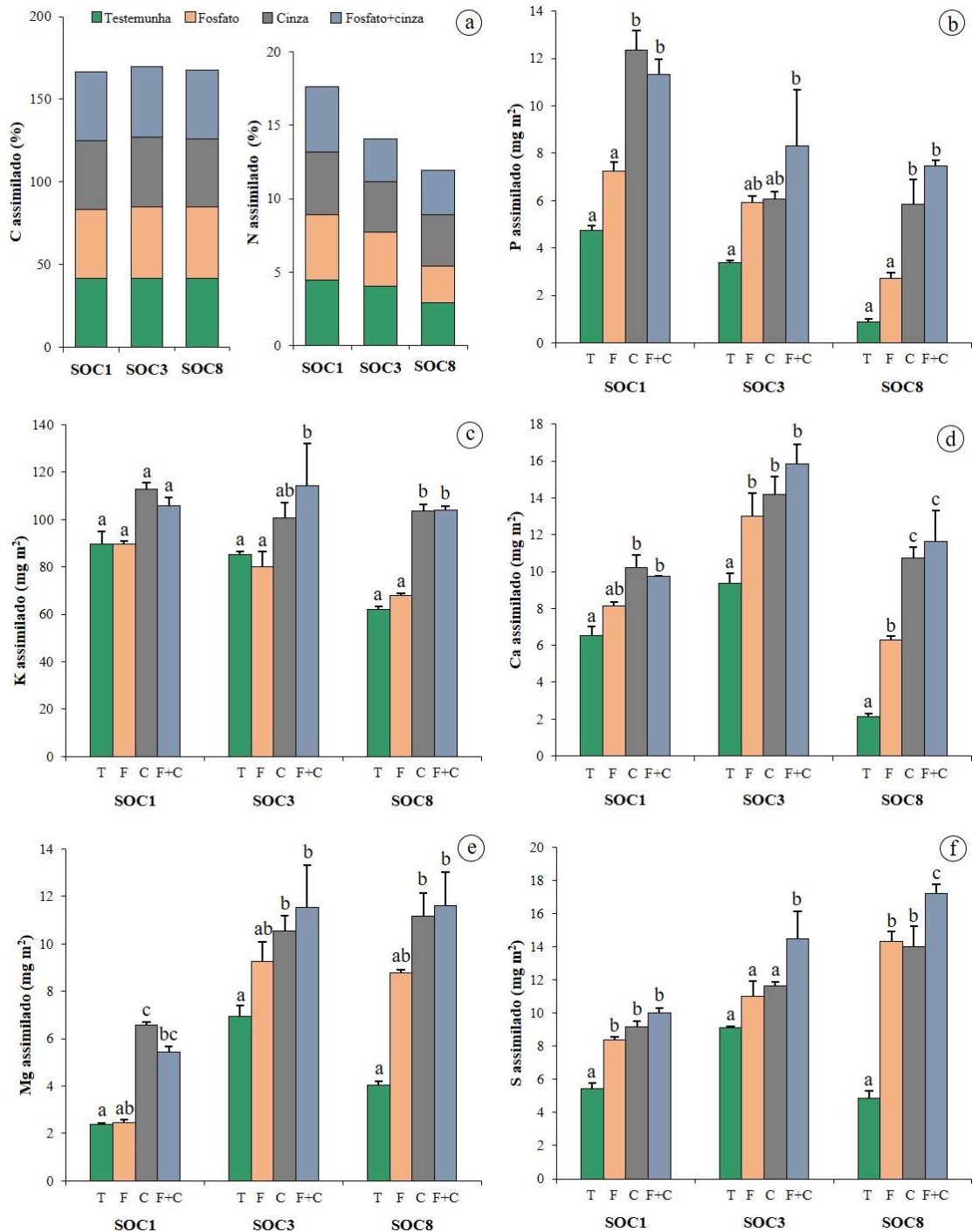
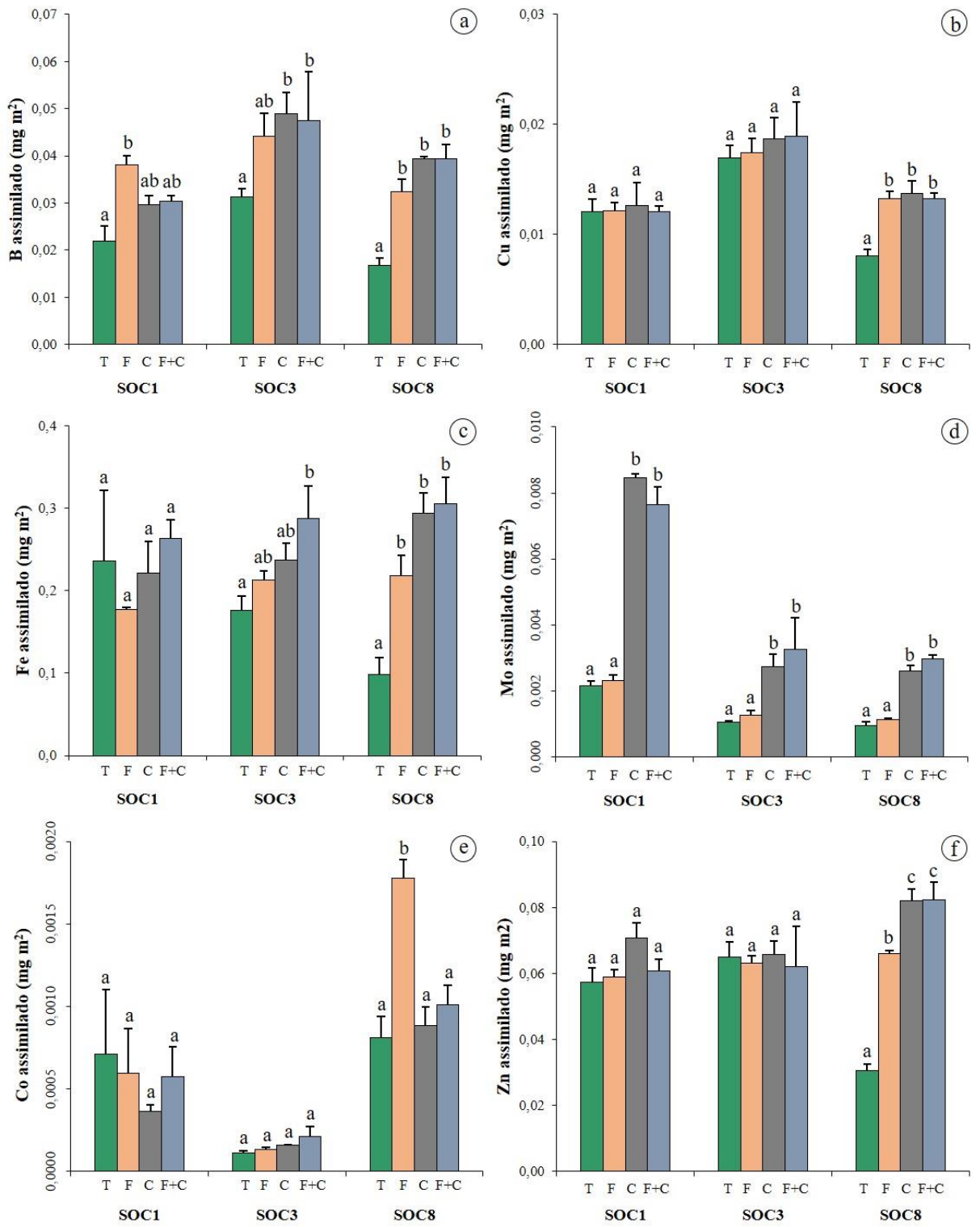


Fig. 12 – Teores totais de C e N (a) e concentrações dos macronutrientes P (b), K (c), Ca (d), Mg (e) e S (f) assimilados pela parte aérea de *Avena sativa* cultivada nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fósforo (F), cinza (C) e mistura de fósforo com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas (a < b < c) a um nível de  $p < 0,05$ .

As concentrações de K assimilado em matéria seca de *Avena sativa* (Fig. 12c) apresentaram-se todos dentro do nível adequado, com valores entre 22 e 51 g kg<sup>-1</sup> (ver em Tab. S3 em material suplementar). Quando comparado aos tratamentos T e F, os níveis de K assimilável foram maiores nos vegetais cultivados nos solos que receberam aporte de cinza (C e F+C). Além disso, os teores de K exibiram diferenças mais significativas nos solos SOC3 e SOC8, os quais apresentaram teores médios nos tratamentos utilizando cinza de 107,5 e 103,6 mg m<sup>2</sup>, respectivamente.

As incorporações de cinza, seja de forma pura ou misturada com fosfato, também foram os tratamentos que produziram os efeitos mais significativos na absorção de Ca, Mg e S pelas plantas (Fig. 12d, e e f). De modo geral, os maiores níveis desses nutrientes e as diferenças mais significativas entre tratamentos foram obtidos no solo SOC8, seguido pelo solo SOC3 e solo SOC1.

Com relação a absorção de micronutrientes pelas plantas (Fig. 13), o B, Cu, Fe, Mo, Co, Zn, Ni e Na apresentaram, em geral, efeitos positivos e significativos quando comparados os solos que receberam fertilização mineral (F, C e F+C) com aqueles que não sofreram tratamento (T). Com exceção do Mo, as concentrações dos micronutrientes anteriormente citados não apresentaram mudanças significativas entre os tratamentos minerais, porém, os teores desses elementos foram ligeiramente superiores ora no tratamento F+C ora no tratamento C. Nos solos SOC1 e SOC3, os teores dos micronutrientes Ba e Mn reduziram ou mantiveram-se constantes com os tratamentos minerais, enquanto que no solo SOC8, eles apresentaram aumentos significativos, principalmente no solo com aplicação de fosfato calcinado.



(continua)

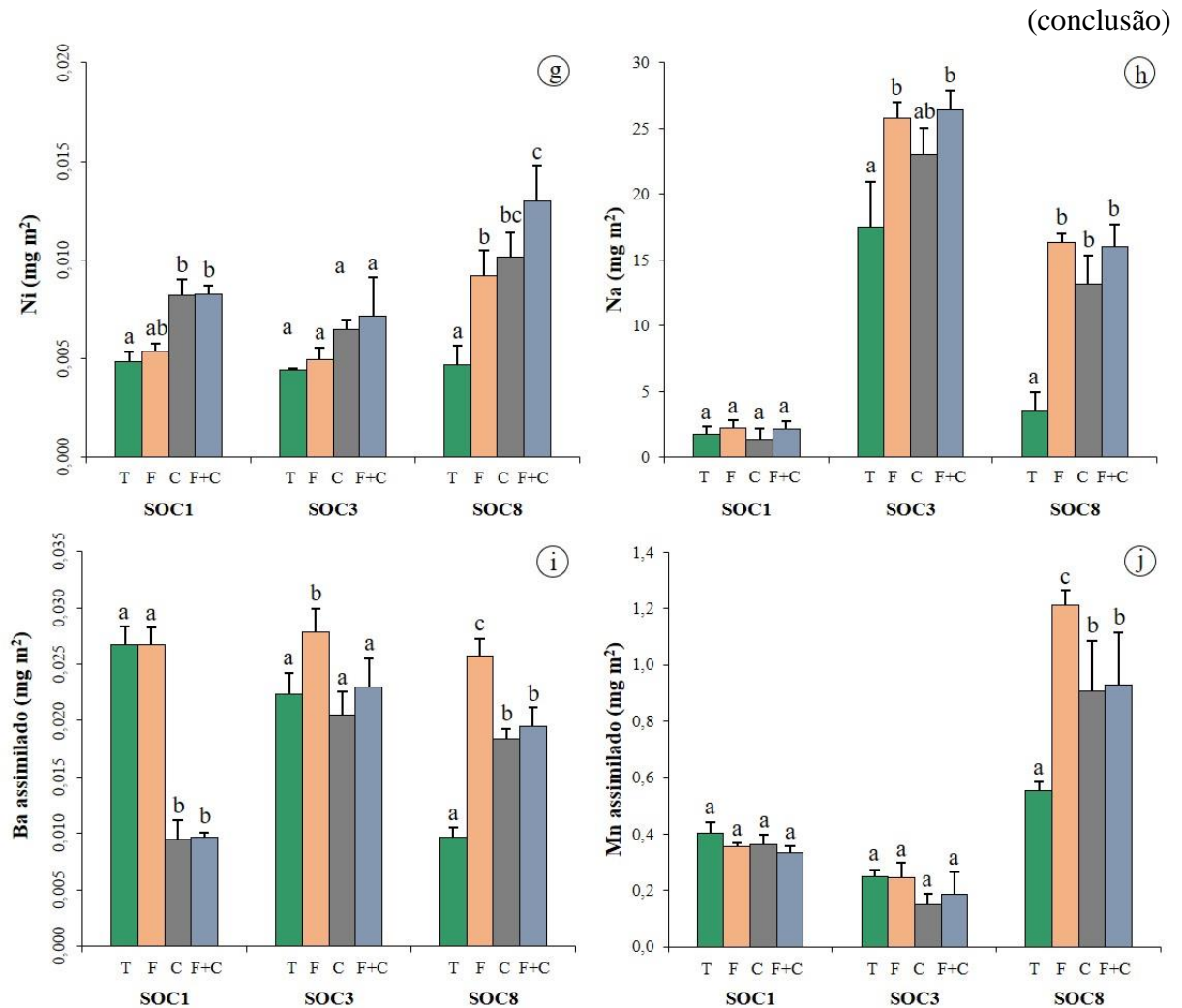


Fig. 13 – Concentrações dos micronutrientes B (a), Cu (b), Fe (c), Mo (d), Co (e), Zn (f), Ni (g), Na (h), Ba (i) e Mn (j) assimilados pela parte aérea de aveia cultivada nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

Como pode ser observado na Fig. 14, as concentrações de Al, assim como de Cd na matéria seca de *Avena sativa*, de modo geral, apresentaram ligeiras reduções ou mantiveram-se constantes quando os solos receberam fertilização mineral (F, C e F+C). Os demais elementos tóxicos acumulados na matéria seca de *Avena sativa*, como As, Cr, Hg e Pb, apresentaram níveis levemente superiores nos solos tratados com F, C e F+C, porém, mantiveram-se com valores muito baixos.

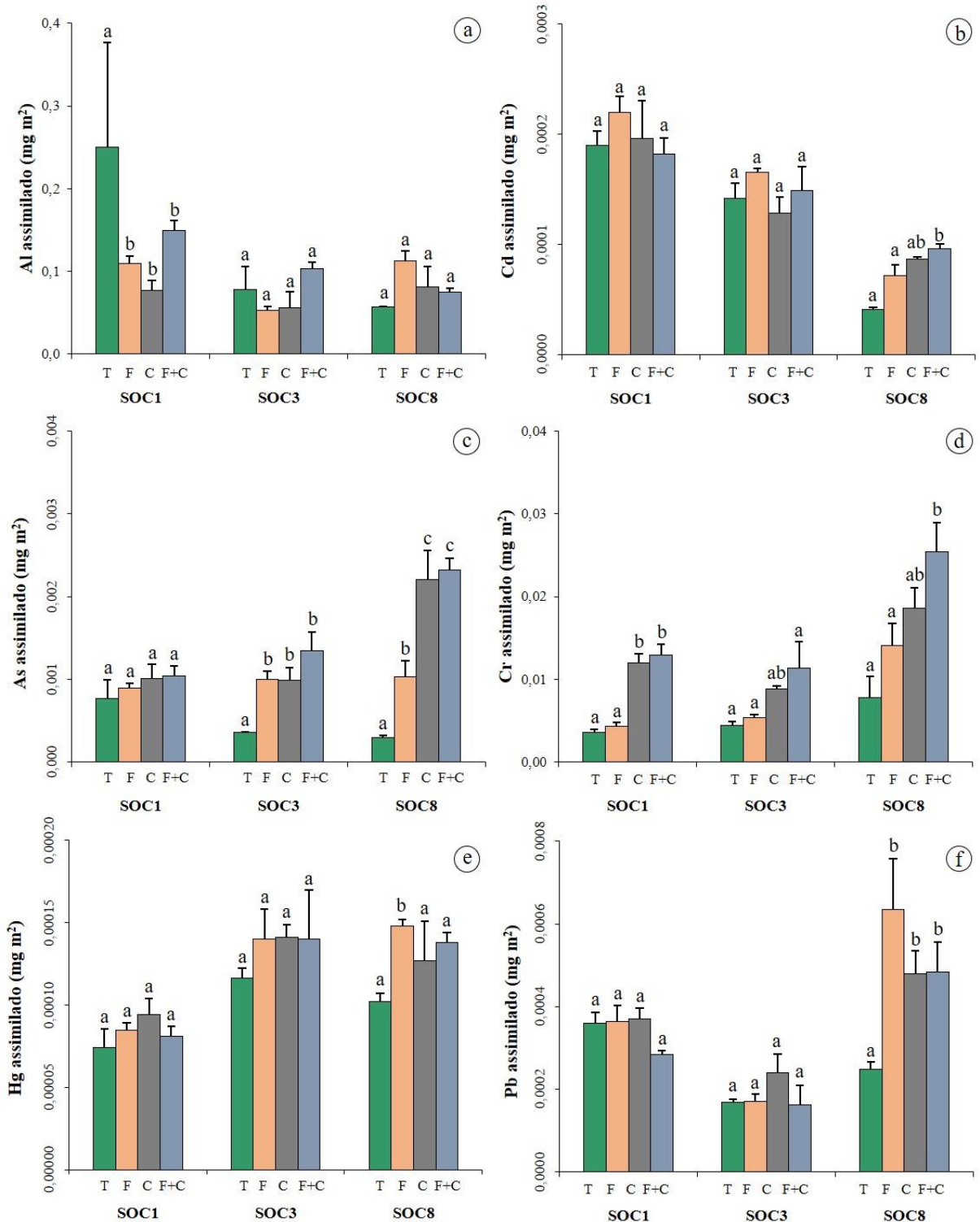


Fig. 14 – Concentrações dos metais Al (a), Cd (b), As (c), Cr (d), Hg (e) e Pb (f) assimilados pela parte aérea de *Avena sativa* cultivada nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas (a < b < c) a um nível de  $p < 0,05$ .

### 3.4 CORRELAÇÃO ENTRE DADOS

Como pode ser observado na Tab. 3, o aporte e aumento dos teores de nutrientes extraíveis dos solos, como Ca, Mg, P e K, conferiram correlações positivas e significativas

com os nutrientes assimilados pela parte aérea das plantas de *Avena sativa*. Com relação aos nutrientes lixiviados dos solos, de modo geral, essa correlação foi moderada a ligeiramente alta, com exceção do K no solo SOC1 e do Mg no solo SOC8, os quais apresentaram correções desprezíveis com o aporte de nutrientes nos solos.

Tab. 3 – Coeficientes de correlação entre a quantidade de nutrientes extraíveis dos solos e a concentração de nutrientes na parte aérea vegetal e quantidade de nutrientes lixiviados pelas soluções químicas.

Nutrientes	Nutrientes assimilados pela planta			Nutrientes lixiviados do solo		
	SOC1	SOC3	SOC8	SOC1	SOC3	SOC8
N	-0,19	-0,33	0,25	-	-	-
P	0,77*	0,80*	0,95*	0,82*	0,70*	0,69 <sup>+</sup>
K	0,81*	0,62 <sup>+</sup>	0,56 <sup>+</sup>	0,08	0,65 <sup>+</sup>	0,50 <sup>+</sup>
Ca	0,91*	0,84*	0,94*	0,90*	0,80*	0,76*
Mg	0,98*	0,73*	0,75*	0,89*	0,84*	0,11
S	-0,36	0,07	-0,04	0,10	-0,81*	0,01

Nota: \* coeficiente de correlação forte e significativo ao nível de  $p < 0,05$ ; <sup>+</sup> coeficiente de correlação moderado e significativo ao nível de  $p < 0,05$ .

Como pode ser observado na Tab. 4, no solo SOC1, os rendimentos de matéria seca de *Avena sativa* apresentaram correlações altas a ligeiramente moderadas com os valores de pH dos solos e com as concentrações Mg, Ca, K e P extraíveis. No solo SOC3 as correlações entre a produção de matéria seca de *Avena sativa* e as propriedades químicas do solo foram fortes a levemente moderadas para pH, P e Ca, e ligeiramente fracas para Mg e K. No solo SOC8, essas correlações foram moderadas a levemente fortes para P, Ca e Mg, e fraca para pH e K.

De modo geral, as concentrações de N e S extraíveis nos solos não apresentaram correlações significativas com as quantidades assimiladas pelas plantas, tampouco com a produção de matéria seca (Tab. 3 e 4).

Tab. 4 – Coeficiente de correlação entre os componentes químicos dos solos e o rendimento de matéria seca de *Avena sativa*.

Componentes	pH	N	P	K	Ca	Mg	S
SOC1	0,89*	-0,03	0,61 <sup>+</sup>	0,78*	0,86*	0,89*	-0,49
SOC3	0,74*	-0,03	0,72*	0,42	0,63 <sup>+</sup>	0,46	-0,55 <sup>+</sup>
SOC8	0,36	-0,13	0,73*	0,3	0,66 <sup>+</sup>	0,52 <sup>+</sup>	0

Nota: \* coeficiente de correlação forte e significativo ao nível de  $p < 0,05$ ; <sup>+</sup> coeficiente de correlação moderado e significativo ao nível de  $p < 0,05$ .

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS MINERAIS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS SOLOS E DE SUAS SOLUÇÕES LIXIVIADAS

As análises químicas dos solos e das soluções lixiviadas demonstraram que o aporte de cinza, seja de forma pura ou mistura com fosfato calcinado, conferiu efeitos positivos nos níveis de cátions trocáveis, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  e, conseqüentemente, provocou uma redução moderada na acidez dos solos e suas soluções químicas (Fig. 2 e 7). Segundo Demeyer *et al.* (2001) e Quirantes *et al.* (2016), a elevada alcalinidade e capacidade moderada de neutralização da cinza vegetal se deve, majoritariamente, à presença desses metais alcalinos e alcalinos terrosos na forma de óxidos, hidróxidos e carbonatos de elevada solubilidade.

Como descrito em estudo anterior de Albuquerque *et al.* (2021), a temperatura de formação da cinza utilizada nessa pesquisa não promoveu a produção direta de carbonatos e bicarbonatos, uma vez que essa cinza consiste de resíduos minerais formados em altas temperaturas ( $\sim 1000$  °C). Por outro lado, a elevada temperatura favoreceu a formação de compostos amorfos ( $> 50\%$ ), os quais, provavelmente, hospedam os óxidos de Ca, Mg e K. Esses óxidos, quando em contato com a atmosfera, podem ter sofrido hidratação para formar hidróxidos e, subsequentemente, reagido com  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos (Etiegni & Campbell 1991).

Segundo Demeyer *et al.* (2001), o K, Ca e Mg representam os elementos mais solúveis das cinzas vegetais e se dissolvem mais rápido do que o Ca e Mg contido em calcário, logo, as cinzas provocam maiores efeitos no pH a curto prazo e o calcário a longo prazo. Porém, de acordo com os resultados obtidos nessa pesquisa, o efeito crescente e prolongado no pH das soluções lixiviadas dos solos tratados com cinza indicam que o aumento no pH pode ser mantido após 8 semanas, tal como demonstrado por Adotey *et al.* (2018).

Um outro fator importante que influenciou a redução da acidez dos solos e das soluções lixiviadas foi a neutralização e a baixa disponibilidade de Al e Mn nos solos tratados com cinza (Fig. 9 e 10). De acordo com Demeyer *et al.* (2001), esses elementos são os componentes menos solúveis das cinzas, pois, provavelmente, constituem os compostos estruturais desses materiais, estando presentes, normalmente, como silicatos.

Os teores extraíveis de P nos solos tratados com a cinza de biomassas amazônicas foram semelhantes aos obtidos nos solos tratados com fertilizante fosfático (Fig. 2). No entanto, para disponibilizar o mesmo teor de P fornecido pelas  $2 \text{ t ha}^{-1}$  de fertilizante fosfático,



bem como elevar moderadamente o pH dos solos, foram necessárias 35 t ha<sup>-1</sup> de cinza, o que é considerado uma dosagem elevada e muito superior a outros produtos de calagem (3-6 t ha<sup>-1</sup>).

De acordo com Demeyer *et al.* (2001), a superdosagem de cinzas pode oferecer riscos de insolubilidade e imobilidade de nutrientes, bem como contribuir com o aumento na concentração de Na no solo. No entanto, com mencionado anteriormente, a aplicação de cinza vegetal nos três solos contribuiu positivamente para a disponibilidade de P e de cátions trocáveis, como Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> (Fig. 2). E, com relação à disponibilidade de Na, nessa pesquisa não foi avaliado o seu teor extraível no solo, porém, as quantidades de Na dissolvido nas soluções lixiviadas dos solos tratados com cinza pura (Fig. 9), bem como o teores extraídos pelas plantas cultivadas nesse tratamento (Fig. 13) foram inferiores aos níveis de Na dissolvido e assimilado dos solos tratados com fosfato calcinado. Os baixos teores de Na lixiviado dos solos e extraídos pelas plantas cultivadas nos tratamentos com cinza devem-se à baixa concentração desse elemento na matéria-prima (Na ~ 4,2 g kg<sup>-1</sup>), a qual apresenta-se inferior aos teores médios reportados por Vassilev *et al.* (2013) para biomassas agrícolas e biomassas florestais. Um outro fator que pode ter contribuído para a redução do risco de salinidade com a aplicação de cinza, e o Na estar, possivelmente, fixo na estrutura dos cristais de plagioclásio e, por esse mineral apresentar baixa solubilidade, logo, o Na encontra-se pouco móvel e indisponível no solo (Vassilev *et al.* 2010, 2013).

O efeito do C, N e S nos solos foi desprezível ou até mesmo ausente (Fig. 2). Esse efeito era esperado, uma vez que a cinza, assim como o fertilizante fosfático não apresentam quantidades expressivas desses elementos. O material fosfático é naturalmente empobrecido em C, N e S, e na cinza, esses componentes são geralmente oxidados e transformados em constituintes gasosos durante a combustão da biomassa (Demeyer *et al.* 2001, Vassilev *et al.* 2013).

De modo geral não houve mudanças significativas na concentração de micronutrientes extraíveis nos solos, porém, os tratamentos usando cinza promoveram ligeiros aumentos nos teores de B, Cu, Fe e Mo e leves reduções nas concentrações de Co, Mn, Ni e Zn (Fig. 3). É importante ressaltar que as concentrações desses metais em todos os tratamentos encontram-se abaixo dos níveis de toxicidade estabelecidas pelo CONAMA (2009) (Tab. 2) para solos agrícolas e semelhantes aos obtidos em solos florestais por Omil *et al.* (2007).

É importante ressaltar que mesmo com a alta dosagem da cinza, as concentrações de metais pesados (Cd, Hg, Pb, As e Cr) nos solos e nas soluções lixiviadas mantiveram-se inferiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA 2009) para solos agrícolas e águas subterrâneas (Tab. 2) e inferiores aos valores reportados por Demeyer *et al.*

(2001) e Hansen *et al.* (2018). Além disso, o aumento do pH com tratamento de cinza pode reduzir a disponibilidade de metais pesados e toxicidade de micronutrientes, tal como demonstrado por Omil *et al.* (2007) utilizando fungos como bioacumuladores de metais tóxicos.

Portanto, devido a elevada quantidade de cinza necessária para promover a elevação do pH e aumento na disponibilidade de P, o reaproveitamento da cinza aqui estudada talvez seja mais adequado para culturas pouco exigentes ou para plantações florestais, uma vez que as cinzas vegetais são excelentes materiais para reduzir a toxicidade de Al e Mn em solos ácidos tropicais e solos florestais (Demeyer *et al.* 2001). Além disso, seu efeito no pH é mais acentuado em solos com baixo pH e baixo conteúdo de matéria orgânica, tornando a cinza uma grande aliada na manutenção e correção de acidez dos solos ácidos da região amazônica.

#### 4.2 EFEITO DOS TRATAMENTOS NAS FORMAS DE FÓSFORO

A concentração de P extraível nos solos usados nessa pesquisa foram semelhantes aos teores obtidos em outro solos de região temperada (Merino *et al.* 2019) e região tropical (Campo & Merino 2019), com exceção apenas do solo SOC1, pois esse já havia recebido uma pequena fertilização de P (Fig. 5).

No solo com baixo conteúdo de carbono orgânico (SOC1), o aporte de P pela cinza e pelo fertilizante fosfático provocou, majoritariamente, aumentos das formas de P inorgânico (ortofosfato). Em contrapartida, nos solos com maiores teores de C (SOC3 e SOC8), parte desse P também se converteu em formas orgânicas (P-monoésteres e P-diéster). Segundo Turner *et al.* (2003), o diéster, juntamente com ácido fosfórico e  $\beta$ -glicerofosfato são indicativos de atividades microbianas no solo, uma vez que esses compostos são produzidos pela hidrólise de RNA de bactérias e fungos. De acordo com Koutika *et al.* (2014, 2020), as atividades microbianas são capazes de imobilizar parte do P inorgânico aportado em P orgânico e, como consequência, as perdas por lixiviação e precipitação com Al são reduzidas e a mineralização de P favorece a liberação gradual desse nutriente a medida que a planta necessita.

Os resultados obtidos na presente pesquisa estão de acordo com o estudo de Koutika *et al.* (2016) e com Omil *et al.* (2011), demonstrando que o aumento na atividade microbiana em solos tratados com cinza vegetal, como consequência do aumento de pH, além de promover uma maior produção de compostos de P orgânico, também reduziu as perdas de P por lixiviação (Fig. 6 e 8). Este efeito, no entanto, não ocorre em solos pobres em MO. Isso

fortalece o que já foi observado por Koutika *et al.* (2020), os quais demonstraram que a distribuição de espécies orgânicas de P em solos ácidos e deficientes em nutrientes é essencial para o fornecimento ao longo prazo de P e para a manutenção da sustentabilidade de ecossistemas.

De acordo com Brasil *et al.* (2020), um dos grandes problemas dos solos da região amazônica é a carência do P disponível. Parte do problema se dá pela precipitação desse elemento com Al e Fe, cujas atividades são altas como consequência dos baixos valores de pH do solo. Um outro fator muito importante são os baixos conteúdos de MO, fazendo com que a imobilização de P em formas orgânicas (que protegeria o P da precipitação) sejam escassas.

Portanto, a aplicação de cinza vegetal pode ser uma importante aliada na redução da acidez de solos amazônicos e pode representar uma fonte alternativa para a fertilização de P. No entanto, como aqui demonstrado, para melhorar a disponibilidade desse nutriente, a manutenção da MO do solo é imprescindível, uma vez que esse resíduo apresenta baixos teores de MO.

#### 4.3 EFEITO NA PRODUÇÃO E NUTRIÇÃO VEGETAL

O experimento em câmara de crescimento com o cultivo de *Avena sativa* demonstrou que a reciclagem de cinza de biomassas amazônicas no solo pode contribuir para o aumento na produção vegetal. Os dados obtidos nessa pesquisa revelaram que houve uma relação direta dos nutrientes aportados pela cinza com o êxito na produção de biomassa e com os nutrientes assimilados pela parte aérea da planta (Tab. 4 e 5). O aumento na produção vegetal, assim como a absorção de nutrientes pela planta foi atribuído, principalmente, pela elevação nos valores de pH (Tab. 3 e 5) e pelo incremento na concentração de P e cátions trocáveis, como Ca, Mg e K nos solos (Tab. 4 e 5), os quais foram aportados tanto pela aplicação de cinza pura quanto pela sua mistura com fosfato.

O efeito da aplicação de cinza no aumento da produção e/ou crescimento vegetal e na elevação na absorção de nutriente pelas plantas, também foi observado em outros trabalhos em casa de vegetação e experimento em campo com cultivos de espécies agrícolas e florestais, tais como: trigo, feijão, aveia, milho, soja, pinho, eucalipto etc. (Demeyer *et al.* 2001, Lopez *et al.* 2009, Solla-Gullón *et al.* 2001, Omil *et al.* 2011).

De acordo com os trabalhos de Quirantes *et al.* (2016) e Nieminen *et al.* (2005), o conteúdo de P extraível no solo e a sua quantidade acumulada na planta não aumenta com aplicação de cinza, visto que grande parte de seu teor é imobilizado por óxidos e hidróxidos

de Al e Fe, tornando-o fixo na estrutura desses minerais. Porém, nesta pesquisa, esse fenômeno foi pouco eficiente, uma vez que os solos tratados com cinza pura, quando comparados aos solos testemunhas, apresentaram um aumento de ~ 200% na concentração de P extraível. O mesmo foi observado na concentração de P assimilável, o qual apresentou um aumento em média de 113% nas plantas cultivadas em solos tratados com cinza. O efeito positivo do P extraível e assimilado do solo pode ser explicado pela combinação da alta solubilidade de P presente na cinza (81,1% do P total) (Albuquerque *et al.* 2021), a elevação do pH com o aporte de cátions trocáveis, a baixa concentração de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e a transformação ou presença de espécies de P orgânico.

O S, assim como os micronutrientes B, Cu, Fe, Mo, Co, Zn e Ni extraíveis, embora não tenham apresentado correlações significativas com a produção de biomassa e com os componentes assimilados pelas plantas (Tab. 4 e 5), foi possível observar que esses elementos apresentaram efeitos positivos e, alguns, significativos nas concentrações absorvidas por aquelas plantas cultivadas nos solos tratados com cinza (Fig. 13). É importante ressaltar que todos esses nutrientes apresentaram níveis adequados para o bom desenvolvimento vegetal. Esse fator, juntamente com o aporte de P, Ca, Mg e K pode ter contribuído para um maior rendimento de biomassa nos solos tratados cinza pura e misturada com fosfato.

Quanto a assimilação de elementos tóxicos, como Al, Cd, As, Cr, Hg e Pb (Fig. 14), não houveram acréscimos significativos nos vegetais cultivados nos solos tratados com cinza e cinza com fosfato, além disso seus teores foram semelhantes aos reportados por outros autores, como Solla-Gullón *et al.* (2001) e Omil *et al.* (2007).

Dessa forma, a aplicação de cinza de biomassas amazônica em solos ácidos demonstrou resultados positivos na fertilidade do solo e nutrição vegetal, no entanto, para elevar os valores pH e o P disponível para níveis adequados e semelhantes aos ofertados por fertilizantes convencionais, foi necessário utilizar uma dosagem elevada de cinza. De acordo com os resultados obtidos, a superdosagem de cinza não ofereceu riscos de salinidade, toxicidade de Al e Mn, tampouco contaminação de metais pesados dos solos e plantas. Portanto, diante da grande necessidade da região amazônica por matérias-primas fertilizantes, bem como a crescente dificuldade de manejo sustentável de resíduos, o reaproveitamento das cinzas de biomassas vegetais pode representar uma alternativa viável e ecologicamente correta para a fertilização de culturas pouco exigentes ou até mesmo para plantações florestais. Além disso, para reduzir a quantidade de cinza aplicada no solo ou até mesmo potencializar sua ação fertilizante, a sua combinação com fontes de matéria orgânica e/ou material de calagem pode representar uma boa alternativa para o seu reaproveitamento.

## 5 CONCLUSÕES

A aplicação da cinza de biomassas amazônicas em solos ácidos demonstrou que esse resíduo mineral é capaz de elevar, moderadamente, o pH dos solos, aumentar a disponibilidade nutrientes essenciais para as plantas, principalmente P, Ca, Mg e K, e promover benefícios com relação ao aporte de micronutrientes, como B, Cu, Fe e Mo. O aporte de cinza também favoreceu uma maior transformação de P inorgânico em P orgânico, apresentando percentuais de P-monoesteres e P-diester levemente superiores aos obtidos nos solos fertilizados com fosfato calcinado. As maiores concentrações desses compostos demonstraram uma atividade microbiana mais efetiva nos solos, o que conferiu menores quantidades de P extraível e lixiviado, e maiores níveis de P acumulado pelas plantas. A combinação desses fatores influenciou positivamente na produção e estado nutricional da *Avena sativa*, promovendo maiores absorções de macronutrientes, como Ca, Mg, P, K e S, e micronutrientes, como B, Cu, Fe, Mo, Zn e Ni. O uso da cinza de biomassas amazônicas em solos ácidos, mesmo em elevada quantidade, não aumentou a salinidade dos solos e águas, tampouco apresentou riscos de toxicidade de Al e Mn, e contaminação por metais pesados.

Portanto, a reciclagem de cinza, seja de forma pura ou combinada com outros fertilizantes, pode representar uma estratégia sustentável e integradora para o manejo de solos ácidos e para disposição final de resíduos minerais na região amazônica. Para esse propósito e direcionamento de pesquisas futuras, testes experimentais em campo com espécies agrícolas e florestais poderiam ser realizados para determinar as reais interações da cinza com de solos e plantas. Além disso, para otimizar a eficiência desse resíduo mineral, sugere-se também a sua mistura com materiais de calagem e fontes de matéria orgânica.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à empresa “Phosfaz Fertilizantes” pela assistência na coleta e fornecimento de amostras; ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - UFPA pela utilização do espaço dos laboratórios; aos colaboradores do laboratório LCM; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado para o primeiro autor. Agradecemos também ao CNPq pelo subsídio ao terceiro autor (305.392 / 2014-0) e à última autora (429756 / 2018-6).

## REFERÊNCIAS

- Adotey N., Harrell D.L., Weatherford W.P. 2018. Characterization and Liming Effect of Wood Ash Generated from a Biomass-Fueled Commercial Power Plant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **49**: 38–49. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421643>.
- Albuquerque A.R.L., Angélica R.S., Merino A., Paz S.P.A. 2021. Chemical and mineralogical characterization and potential use of ash from Amazonian biomasses as an agricultural fertilizer and for soil amendment. *Journal of Cleaner Production*, **295**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126472>.
- Almeida M.E., Abram M.B., Chemale L.T., Paes V.J. de C., Silveira F.V. 2015. *Diretrizes para avaliação dos minerais estratégicos: fosfato, potássio, terras raras e lítio*. Brasília, DF, CPRM – Serviço Geológico do Brasil.
- Augusto L., Bakker M.R., Meredieu C. 2008. Wood ash applications to temperate forest ecosystems - Potential benefits and drawbacks. *Plant and Soil*, **306**: 181–198. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9570-z>.
- Brasil E.C., Dantas R.C.R., Silva Júnior M.L. da, Gama M.A.P. 2020. Phosphorus Fraction in a Yellow Latosol Cropped Under No-tillage System in the Brazilian Amazon. *Journal of Agricultural Studies*, **8**: 484. <https://doi.org/10.5296/jas.v8i3.16668>.
- Cade-Menun B.J. 2017. Characterizing phosphorus forms in cropland soils with solution 31P-NMR: past studies and future research needs. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, **4**: 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40538-017-0098-4>.
- Campo J. & Merino A. 2019. Linking organic P dynamics in tropical dry forests to changes in rainfall regime: Evidences of the Yucatan Peninsula. *Forest Ecology and Management*, **438**: 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.02.018>.
- Cheesman A.W., Turner B.L., Inglett P.W., Reddy K.R. 2010. Phosphorus transformations during decomposition of wetland macrophytes. *Environmental Science and Technology*, **44**: 9265–9271. <https://doi.org/10.1021/es102460h>
- Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. 2009. *Resolução Nº 420*, De 28 De Dezembro De 2009, Diário Oficial da União nº 249.
- Costa L.M. & Silva M.F.O. 2012. *A indústria química e o setor de fertilizantes*. [S.l.], BNDES.
- Demeyer A., Voundi Nkana J.C., Verloo M.G. 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, **77**: 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2).
- Etiegni L., Campbell A.G. 1991. Physical and chemical characteristics of wood Ash. *Bioresource Technology*, **37**: 173–178. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z).
- Hansen M., Kepfer-Rojas S., Bjerager P.E.R., Holm P.E., Skov S., Ingerslev M. 2018. Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. *Forest Ecology and Management*, **424**: 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005>.

- Koppelaar R.H.E.M. & Weikard H.P. 2013. Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. *Global Environmental Change*, **23**: 1454–1466. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.09.002>.
- Koutika L.S., Epron D., Bouillet J.P., Mareschal L. 2014. Changes in N and C concentrations, soil acidity and P availability in tropical mixed acacia and eucalypt plantations on a nutrient-poor sandy soil. *Plant and Soil*, **379**: 205–216. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2047-3>.
- Koutika L.S., Cafiero L., Bevivino, A., Merino A. 2020. Organic matter quality of forest floor as a driver of C and P dynamics in acacia and eucalypt plantations established on a Ferralic Arenosols, Congo. *Forest Ecosystems*, **7**. <https://doi.org/10.1186/s40663-020-00249-w>.
- Koutika L.S., Mareschal L., Epron D. 2016. Soil P availability under eucalypt and acacia on Ferralic Arenosols, republic of the Congo. *Geoderma Regional*, **7**: 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2016.03.001>
- Lopez R., Padilla E., Bachmann S., Eichler-Loebermann B. 2009. Effects of biomass ashes on plant nutrition in tropical and temperate regions. *Journal of Agriculture and Rural Development in the Tropics and Subtropics*, **110**: 49–58.
- Maresca A., Hyks J., Astrup T.F. 2018. Long-term leaching of nutrients and contaminants from wood combustion ashes. *Waste Management*, **74**: 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.056>.
- Maresca A., Krüger O., Herzel H., Adam C., Kalbe U., Astrup T.F. 2019. Influence of wood ash pre-treatment on leaching behaviour, liming and fertilising potential. *Waste Management*, **83**: 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.003>.
- Merino A., Jiménez E., Fernández C., Fontúrbel M.T., Campo J., Vega J.A. 2019. Soil organic matter and phosphorus dynamics after low intensity prescribed burning in forests and shrubland. *Journal of Environmental Management*, **234**: 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.055>.
- Nieminen M., Piirainen, S., Moilanen, M., 2005. Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peat ash fertilizers: Field studies in Finnish forest soils. *Scandinavian Journal of Forest Research*, **20**: 146–153. <https://doi.org/10.1080/02827580510008293>.
- Noack S.R., McLaughlin M.J., Smernik R.J., McBeath T.M., Armstrong R.D. 2012. Crop residue phosphorus: Speciation and potential bio-availability. *Plant and Soil*, **359**: 375–385. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1216-5>.
- Oliveira C.M.B., Erich M.S., Gatiboni L.C., Ohno T. 2015. Phosphorus fractions and organic matter chemistry under different land use on Humic Cambisols in Southern Brazil. *Geoderma Regional*, **5**: 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.06.001>.
- Omil B., Piñeiro V., Merino A. 2007. Trace elements in soils and plants in temperate forest plantations subjected to single and multiple applications of mixed wood ash. *Science of the Total Environment*, **381**: 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.004>.

Omil B., Sánchez-Rodríguez F., Merino A. 2011. Effects of ash applications on soil status, nutrition, and growth of pinus radiata D. Don Plantations. *In: Insam H. & Knapp B. A. (ed.). Recycling of biomass Ashes.* Berlin, Heidelberg, Springer, p. 69-86.. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19354-5>.

Quirantes M., Calvo F., Romero E., Nogales R. 2016. Soil-nutrient availability affected by different biomass-ash applications. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **16**: 159–163. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162016005000012>.

Solla-Gullón F., Rodríguez-Soalleiro R., Merino A. 2001. Evaluación del aporte de cenizas de madera como fertilizante de un suelo ácido mediante un ensayo en laboratorio. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.* **16**: 379–393.

Turner B.L., Mahieu N., Condrón L.M. 2003. Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Assignments of Phosphorus Compounds in Soil NaOH-EDTA Extracts. *Soil Science Society of America Journal*, **67**: 497–510. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.4970>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, **89**: 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, **105**: 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

Vidal A.C.F. & Hora A.B. 2011. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. *In: BNDS Setorial. Papel e celulose.* Brasília,DF, p. 261–314.



## MATERIAL SUPLEMENTAR

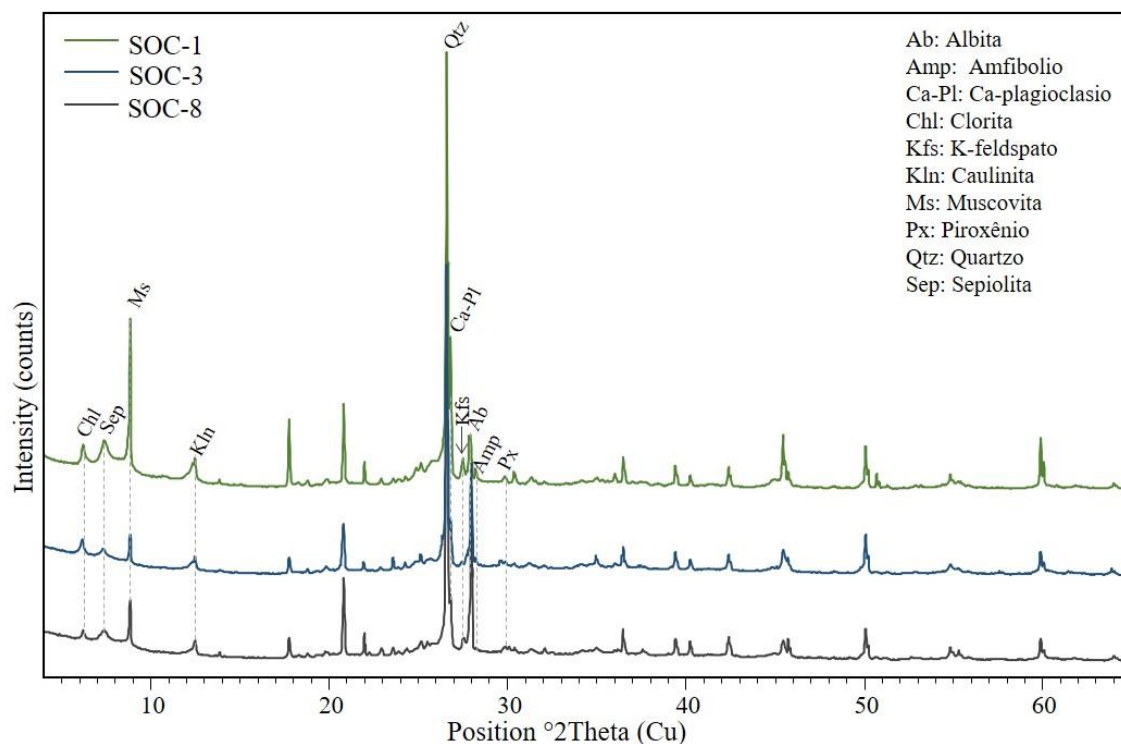
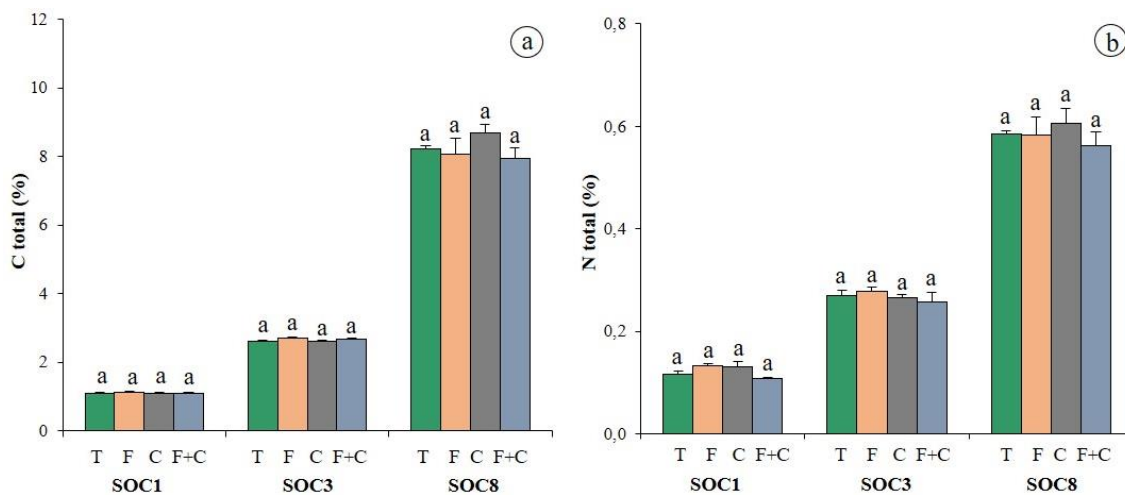


Fig. S1 – Difratomogramas de raios-X com a composição mineralógica dos três solos usados nessa pesquisa.

Fig. S2 – Concentrações totais de C (a) e N (b) nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

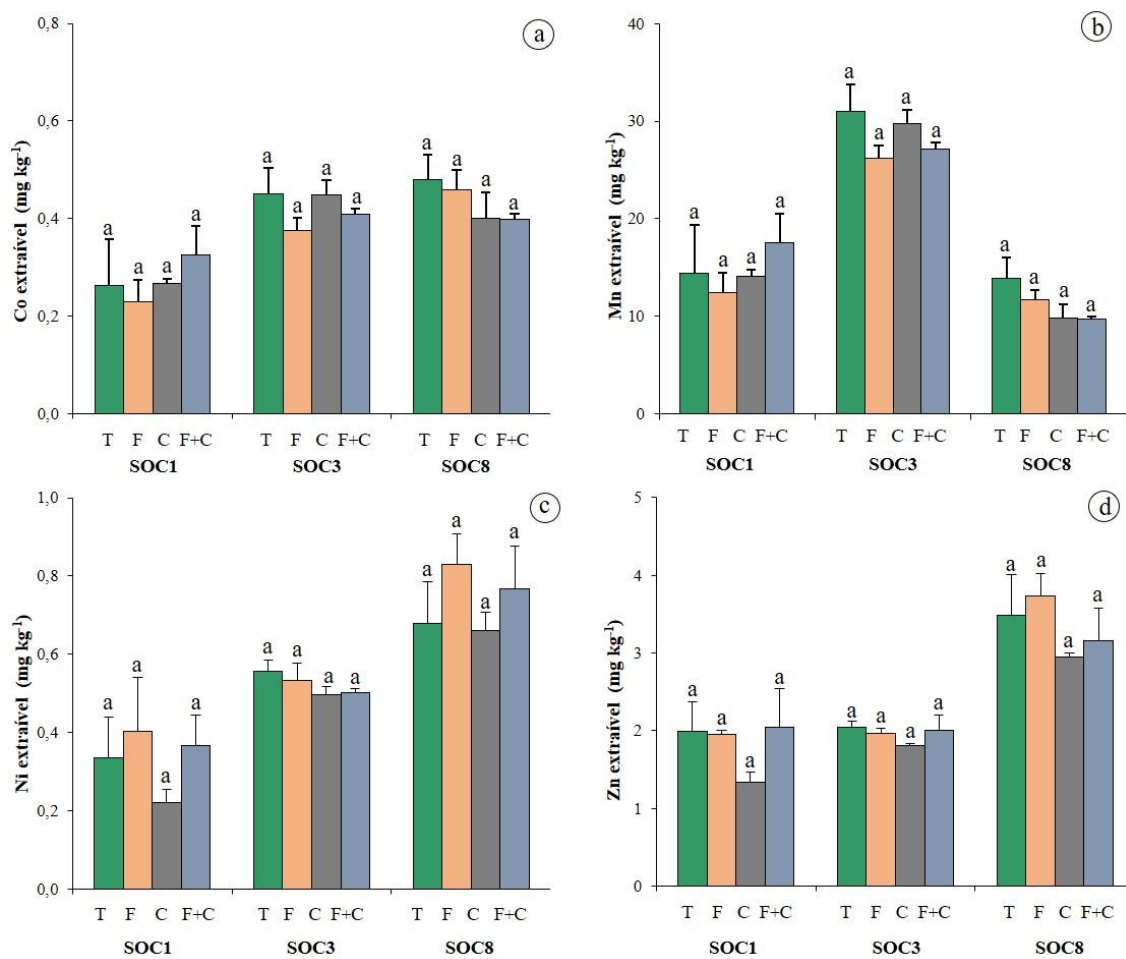


Fig. S3 – Concentrações dos micronutrientes Co (a), Mn (b), Ni (c) e Zn (d) extraíveis nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C). Letras diferentes denotam diferenças significativas ( $a < b < c$ ) a um nível de  $p < 0,05$ .

Tab. S1 – Teores médios e desvio padrão (SD) dos componentes químicos dos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e fosfato com cinza (F+C).

Solos	Trat.	C N		pH	mg kg <sup>-1</sup>																			
		%			P	K	Ca	Mg	S	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	B	Sr	Mo	Al	As	Cr	Cd	Hg	Pb
SOC1	T	1,09	0,12	3,78	66,4	93,6	179,8	22,0	8,0	14,4	224,6	0,34	0,26	2,5	2,0	0,16	1,10	0,007	906,0	0,50	0,13	0,017	0,003	4,93
	SD	0,02	0,01	0,07	1,1	0,9	3,8	0,4	3,0	5,0	5,9	0,10	0,10	0,1	0,5	0,04	0,02	0,000	19,6	0,02	0,00	0,000	0,000	0,22
	P	1,12	0,13	3,83	92,0	90,7	258,4	22,8	8,5	12,4	221,5	0,40	0,23	2,6	1,9	0,26	19,79	0,006	967,7	0,52	0,14	0,017	0,003	4,93
	SD	0,02	0,00	0,03	5,1	5,3	19,9	1,5	1,9	2,0	12,5	0,14	0,05	0,3	0,1	0,04	0,52	0,001	59,0	0,02	0,01	0,001	0,000	0,13
	A	1,10	0,13	4,20	94,3	111,4	497,4	74,7	4,4	14,1	234,2	0,22	0,27	2,6	1,3	0,25	16,82	0,008	904,3	0,50	0,16	0,016	0,003	4,44
	SD	0,01	0,01	0,06	2,3	4,3	15,9	2,5	0,4	0,7	2,9	0,03	0,01	0,2	0,2	0,03	0,53	0,001	8,9	0,01	0,01	0,001	0,000	0,14
	P+A	1,09	0,11	4,19	119,0	115,6	551,2	73,6	6,2	17,6	236,7	0,37	0,32	2,5	2,1	0,27	31,39	0,009	921,7	0,53	0,17	0,017	0,002	4,50
	SD	0,04	0,00	0,08	2,0	2,3	10,9	0,7	1,2	2,9	4,8	0,08	0,06	0,0	0,6	0,03	0,45	0,000	19,5	0,01	0,00	0,001	0,000	0,04
SOC3	T	2,60	0,27	4,50	10,1	54,4	1149,1	169,5	19,3	31,0	221,6	0,56	0,45	2,8	2,0	0,42	7,76	0,002	763,7	0,26	0,07	0,048	0,001	4,12
	SD	0,05	0,01	0,06	0,5	3,6	29,9	4,4	0,9	2,8	16,3	0,03	0,05	0,2	0,1	0,07	0,18	0,000	37,8	0,01	0,01	0,002	0,000	0,51
	P	2,71	0,28	4,70	33,7	54,1	1267,3	172,1	20,0	26,2	204,6	0,53	0,38	2,9	2,0	0,47	27,88	0,002	828,2	0,32	0,07	0,045	0,001	3,43
	SD	0,03	0,01	0,02	2,0	2,2	73,0	10,2	0,6	1,3	9,0	0,04	0,02	0,1	0,1	0,04	1,46	0,001	42,5	0,02	0,00	0,003	0,000	0,17
	A	2,60	0,26	4,93	32,8	87,5	1433,8	211,7	14,9	29,7	238,6	0,50	0,45	3,0	1,8	0,54	24,88	0,003	765,9	0,36	0,11	0,045	0,001	3,34
	SD	0,03	0,01	0,03	0,2	6,1	36,8	2,7	0,7	1,4	12,5	0,02	0,03	0,4	0,0	0,08	0,46	0,001	31,3	0,02	0,01	0,003	0,000	0,24
	P+A	2,67	0,26	5,01	48,9	79,1	1389,2	198,4	15,3	27,2	223,0	0,50	0,41	3,2	2,0	0,55	38,33	0,003	754,6	0,36	0,10	0,044	0,001	3,36
	SD	0,03	0,02	0,03	3,4	4,9	31,0	5,9	0,6	0,6	3,5	0,01	0,01	0,2	0,2	0,05	1,95	0,000	13,0	0,01	0,00	0,001	0,000	0,08
SOC8	T	8,24	0,58	3,75	6,3	44,8	139,0	77,6	8,9	13,9	184,0	0,68	0,48	1,2	3,5	0,22	1,50	0,001	1508,3	0,29	0,09	0,019	0,002	2,39
	SD	0,07	0,01	0,04	0,4	4,0	3,6	1,7	0,6	2,1	8,4	0,11	0,05	0,2	0,6	0,04	0,07	0,000	32,4	0,03	0,00	0,002	0,000	0,18
	P	8,06	0,58	3,68	14,0	43,0	207,1	74,2	9,5	11,7	195,8	0,83	0,46	1,5	3,7	0,28	17,15	0,002	1574,6	0,33	0,10	0,018	0,002	2,24
	SD	0,48	0,03	0,02	2,3	7,0	13,0	4,3	0,5	1,0	20,8	0,08	0,04	0,1	0,4	0,07	0,80	0,001	66,4	0,04	0,01	0,001	0,000	0,39
	A	8,67	0,61	4,00	19,7	52,9	510,1	138,1	8,1	9,9	217,8	0,66	0,40	1,3	2,9	0,44	18,56	0,001	1501,3	0,33	0,10	0,018	0,002	2,17
	SD	0,27	0,03	0,09	2,7	8,8	9,8	3,2	0,4	1,4	19,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,03	0,22	0,000	51,6	0,02	0,01	0,001	0,000	0,28
	P+A	7,96	0,56	4,05	27,3	54,6	549,5	130,0	8,8	9,7	223,9	0,77	0,40	1,5	3,2	0,36	31,49	0,002	1525,8	0,36	0,11	0,019	0,003	2,11
	SD	0,30	0,03	0,04	1,5	2,8	14,4	3,3	0,3	0,3	5,4	0,11	0,01	0,1	0,5	0,10	1,18	0,000	37,2	0,02	0,00	0,001	0,001	0,10



Tab. S4 – Valores médios e desvio padrão (SD) dos componentes químicos dissolvidos nas soluções lixiviadas dos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e fosfato com cinza (F+C) obtidos com 40 dias de experimento.

Solos	Trat.	mg L <sup>-1</sup>										µg L <sup>-1</sup>										
		P	K	Ca	Mg	S	B	Na	Mn	Fe	Ba	Co	Cu	Mo	Ni	Sr	Al	As	Cd	Cr	Hg	Pb
SOC1	T	0,06	1,19	1,26	0,24	9,95	0,09	6,18	0,02	0,12	0,47	1,11	23,41	0,17	0,29	0,01	0,12	1,91	0,12	1,22	0,31	0,67
	SD	0,01	0,10	0,44	0,08	0,56	0,01	0,63	0,00	0,00	0,36	0,11	0,92	0,00	0,21	0,00	0,01	0,10	0,01	0,21	0,09	0,22
	F	0,09	1,71	4,21	0,67	17,65	0,15	8,56	0,02	0,03	5,33	0,84	9,13	0,15	0,37	0,19	0,04	1,43	0,10	0,81	0,08	0,22
	SD	0,01	0,08	0,09	0,10	0,84	0,01	1,44	0,00	0,00	1,95	0,26	2,92	0,01	0,06	0,04	0,00	0,01	0,03	0,09	0,04	0,20
	C	0,10	1,31	6,91	1,86	11,80	0,14	4,95	0,02	0,04	2,89	0,97	17,25	0,40	1,19	0,12	0,05	2,53	0,05	1,00	0,19	0,27
	SD	0,01	0,01	0,43	0,07	1,50	0,00	0,35	0,00	0,00	0,40	0,19	0,16	0,00	0,08	0,01	0,01	0,23	0,00	0,24	0,03	0,21
	F+C	0,10	1,66	11,48	3,21	21,47	0,20	7,94	0,01	0,02	6,83	1,17	13,37	0,33	1,60	0,37	0,02	2,52	0,23	0,89	0,06	0,13
	SD	0,01	0,12	0,94	0,26	0,93	0,00	0,25	0,00	0,00	1,65	0,27	0,26	0,01	0,43	0,00	0,00	0,35	0,02	0,44	0,02	0,11
SOC3	T	0,04	1,42	13,42	3,47	20,17	0,12	11,75	0,05	0,13	16,16	1,41	66,72	0,16	3,52	0,08	0,11	2,07	0,17	2,55	0,52	0,82
	SD	0,03	0,02	0,38	0,59	1,65	0,02	1,05	0,01	0,00	0,18	0,32	1,60	0,03	0,21	0,00	0,00	0,03	0,06	0,39	0,00	0,49
	F	0,09	1,49	14,29	4,43	23,09	0,17	11,07	0,05	0,12	23,52	1,53	24,90	0,20	4,31	0,18	0,11	3,19	0,56	1,38	0,27	0,13
	SD	0,01	0,21	0,51	0,23	0,76	0,03	0,74	0,01	0,01	0,23	0,34	1,16	0,01	0,24	0,01	0,02	0,02	0,03	0,18	0,11	0,03
	C	0,06	1,80	26,35	8,88	29,29	0,20	9,73	0,05	0,13	39,56	2,00	31,53	0,31	6,09	0,25	0,09	4,17	0,42	1,42	0,08	0,23
	SD	0,01	0,47	1,03	0,74	4,08	0,06	0,19	0,01	0,03	1,55	0,60	0,21	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07	0,27	0,04	0,07
	F+C	0,08	1,63	30,51	10,38	38,14	0,22	13,09	0,06	0,15	46,05	1,74	44,73	0,33	5,76	0,45	0,14	3,87	0,64	1,37	0,13	0,52
	SD	0,01	0,30	1,46	0,63	1,05	0,06	1,61	0,00	0,00	0,64	0,50	1,57	0,04	0,69	0,02	0,01	0,56	0,09	0,31	0,04	0,28
SOC8	T	0,01	0,94	3,56	3,53	12,71	0,02	6,28	0,30	0,38	20,52	4,79	6,31	0,06	2,41	0,03	2,19	2,22	0,39	3,26	0,05	0,75
	SD	0,01	0,25	0,14	0,34	1,64	0,00	1,60	0,01	0,02	0,03	0,21	0,19	0,01	0,03	0,00	0,05	0,03	0,03	0,05	0,00	0,11
	F	0,06	1,14	3,39	3,73	6,73	0,02	2,77	0,18	0,19	18,91	3,17	7,37	0,05	1,27	0,17	1,16	1,52	0,12	1,49	0,07	0,71
	SD	0,02	0,40	0,05	0,02	0,88	0,00	0,55	0,03	0,01	0,20	0,19	1,44	0,01	0,01	0,01	0,05	0,08	0,01	0,06	0,03	0,05
	C	0,05	1,48	6,04	4,17	8,40	0,09	4,79	0,08	0,29	12,98	3,80	12,48	0,10	2,54	0,14	0,91	2,72	0,10	2,21	0,05	1,23
	SD	0,02	0,26	0,05	0,19	0,98	0,05	0,79	0,01	0,09	0,17	0,23	1,88	0,04	0,82	0,01	0,21	0,05	0,02	0,28	0,01	0,40
	F+C	0,06	1,32	4,43	3,14	8,25	0,07	5,04	0,07	0,21	7,65	1,91	10,89	0,09	0,83	0,16	0,81	1,93	0,28	1,71	0,04	1,79
	SD	0,00	0,50	0,38	0,32	0,23	0,02	1,68	0,01	0,01	0,61	0,07	0,58	0,00	0,09	0,01	0,21	0,00	0,00	0,68	0,01	0,36

Tab. S5 – Valores médios e desvio padrão (DS) da produção de matéria seca e dos elementos assimilados pela parte aérea de aveia cultivada nos solos testemunhas (T) e solos tratados com fosfato (F), cinza (C) e mistura de fosfato com cinza (F+C).

Elementos		C	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Ba	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	B	Sr	Mo	Al	As	Cr	Cd	Hg	Pb	
Solos	Trat.	%			g kg <sup>-1</sup>									mg kg <sup>-1</sup>												
SOC1	T	41,44	4,43	2,72	51,27	3,73	1,36	3,11	0,97	15,27	230,9	132,9	2,77	0,40	6,90	32,83	12,54	21,61	1,24	421,1	0,44	2,02	0,11	0,04	0,21	
	SD	-	-	0,33	1,40	0,06	0,12	0,19	0,23	0,55	9,9	36,5	0,16	0,23	0,14	3,20	1,98	0,26	0,15	56,5	0,14	0,09	0,01	0,01	0,01	
	P	41,85	4,47	3,92	48,45	4,38	1,32	4,52	1,16	14,46	192,4	95,3	2,88	0,33	6,54	31,82	20,64	244,36	1,25	178,3	0,48	2,34	0,12	0,05	0,19	
	SD	-	-	0,46	3,26	0,19	0,11	0,35	0,28	1,24	10,5	6,5	0,16	0,16	0,17	0,93	1,97	7,25	0,17	6,5	0,06	0,25	0,00	0,01	0,01	
	T	41,40	4,30	5,03	45,74	4,14	2,67	3,73	0,53	3,83	146,2	89,1	3,32	0,15	5,10	28,69	11,96	86,86	3,44	93,4	0,41	4,84	0,08	0,04	0,15	
	SD	-	-	0,73	2,04	0,19	0,26	0,47	0,32	0,43	3,2	7,6	0,13	0,01	0,49	1,74	0,49	2,82	0,31	2,1	0,09	0,06	0,02	0,01	0,01	
	P+A	41,77	4,43	5,00	46,67	4,30	2,40	4,41	0,93	4,25	147,8	115,9	3,65	0,25	5,32	26,79	13,36	142,43	3,37	198,3	0,46	5,69	0,08	0,04	0,13	
	SD	-	-	0,38	1,89	0,07	0,15	0,11	0,25	0,21	8,3	6,9	0,20	0,08	0,17	1,37	0,47	1,43	0,26	3,8	0,05	0,48	0,01	0,00	0,01	
SOC3	T	41,83	4,03	1,58	39,65	4,32	3,21	4,22	7,98	10,33	115,7	81,9	2,05	0,05	7,83	30,03	14,47	29,18	0,49	109,0	0,17	2,07	0,07	0,05	0,08	
	SD	-	-	0,22	4,17	0,19	0,12	0,42	0,81	0,53	11,6	11,5	0,21	0,01	0,52	1,32	0,61	1,15	0,06	12,4	0,02	0,33	0,01	0,00	0,01	
	P	42,81	3,71	2,00	26,92	4,38	3,12	3,71	8,69	9,40	81,0	71,7	1,66	0,05	5,84	21,22	14,78	70,40	0,42	53,3	0,34	1,78	0,06	0,05	0,06	
	SD	-	-	0,17	1,27	0,50	0,30	0,33	0,91	0,96	7,7	4,7	0,08	0,00	0,30	1,33	1,35	6,70	0,01	2,6	0,01	0,05	0,01	0,00	0,01	
	A	42,34	3,43	1,97	32,66	4,62	3,42	3,77	7,53	6,70	48,4	76,6	2,10	0,05	6,05	21,29	15,91	50,00	0,88	53,9	0,32	2,88	0,04	0,05	0,08	
	SD	-	-	0,09	1,31	0,67	0,27	0,28	1,31	0,93	6,1	3,4	0,13	0,00	0,06	0,89	1,70	6,22	0,05	4,3	0,06	0,32	0,00	0,01	0,01	
	P+A	42,75	2,92	2,48	34,59	4,88	3,49	4,42	8,14	7,13	55,5	87,8	2,16	0,06	5,75	18,87	14,33	77,92	0,98	95,7	0,41	3,40	0,05	0,04	0,05	
	SD	-	-	0,52	1,96	0,71	0,12	0,26	0,99	1,30	10,2	2,9	0,23	0,01	0,08	0,54	1,62	10,98	0,18	3,9	0,01	0,30	0,00	0,00	0,01	
SOC8	T	41,66	2,90	0,59	41,29	1,40	2,68	3,26	2,31	6,39	368,0	65,6	3,09	0,54	5,38	20,30	11,11	12,45	0,64	112,7	0,19	5,19	0,03	0,07	0,17	
	SD	-	-	0,14	4,58	0,17	0,31	0,70	0,72	0,14	47,0	13,3	0,74	0,07	0,83	0,89	1,45	1,02	0,09	3,6	0,01	1,49	0,00	0,01	0,02	
	P	43,12	2,49	0,89	22,21	2,06	2,86	4,68	5,32	8,41	396,1	71,3	3,02	0,58	4,34	21,54	10,60	139,29	0,37	110,7	0,34	4,61	0,02	0,05	0,21	
	SD	-	-	0,09	0,38	0,01	0,03	0,29	0,09	0,20	7,3	8,4	0,50	0,04	0,34	0,38	0,70	3,45	0,02	3,4	0,06	0,80	0,00	0,00	0,05	
	A	41,35	3,51	1,95	34,16	3,52	3,65	4,64	4,35	6,02	295,3	96,3	3,32	0,29	4,52	26,99	12,96	105,38	0,86	78,5	0,73	6,07	0,03	0,04	0,16	
	SD	-	-	0,59	3,55	0,14	0,05	0,91	0,84	0,30	21,0	7,3	0,12	0,01	0,67	2,42	1,16	3,77	0,14	4,1	0,18	0,26	0,00	0,00	0,01	
	P+A	41,73	3,07	2,43	33,69	3,73	3,72	5,57	5,15	6,29	297,5	98,2	4,18	0,33	4,30	26,56	12,69	171,42	0,96	72,9	0,76	8,17	0,03	0,04	0,16	
	SD	-	-	0,31	3,17	0,31	0,22	0,51	0,09	0,40	24,7	2,9	0,28	0,02	0,46	1,35	0,41	11,98	0,10	2,2	0,12	0,51	0,00	0,01	0,05	

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da tese demonstraram que o processo de produção de fertilizante de fosfato calcinado coproduz ~ 4,7 a 9,9 t/dia de cinza a partir da combustão de caroços de açaí e cavacos de madeiras. Apesar de ocorrer alternância na proporção das matérias-primas de biomassas ao longo do ano, não foram observadas mudanças significativas na composição final da cinza vegetal. Esse resíduo mineral é composto majoritariamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . E mineralogicamente é constituído por compostos amorfos, anortita, quartzo, clinopiroxênio e espinélio.

As análises das matérias-primas de biomassas antes do processo de combustão revelaram que os níveis de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas cinzas estão diretamente associados à incorporação de componentes do solo na biomassa, tais como grãos de quartzo e partículas de caulinita. A remoção dessas impurezas minerais das biomassas antes da sua queima, seja por separação física ou por manejo adequado de estocagem, poderia promover uma redução de aproximadamente 34 a 39% da produção de cinza vegetal pela indústria de fertilizante fosfático. A retirada dessas partículas também poderia melhorar a qualidade da cinza em relação à concentração de nutrientes importantes para plantas, tais como: Ca e Mg (provenientes principalmente dos cavacos de madeiras); e P e K (derivados sobretudo dos caroços de açaí).

As concentrações de nutrientes nas cinzas de biomassas amazônicas, mesmo sem processos de beneficiamentos, se adequaram aos requisitos necessários para fertilizante de silicato de Ca e Mg e para remineralizadores de solos. Além disso, seus teores totais de As, Cd, Pb, Cr e Hg encontram-se abaixo dos níveis estabelecidos pela legislação brasileira para adubos e fertilizantes.

Os ensaios de incubação da cinza de biomassas amazônicas com solos distróficos e com cultivo de *Avena sativa* demonstraram que a aplicação desse resíduo mineral é capaz de promover mudanças significativas e positivas nos atributos químicos dos solos e das plantas, tais como: reduzir moderadamente a acidez do solo; aumentar a disponibilidade e absorção de macronutrientes (especialmente P, Ca, Mg e K) e micronutrientes (principalmente B, Cu, Fe, Mo, Zn e Ni); favorecer a transformação de P inorgânico e P orgânico; reduzir a acidez potencial; neutralizar a toxicidade de  $\text{Al}^{3+}$  trocável; e elevar a produção de biomassa.

As aplicações da cinza de biomassas amazônicas nos solos, mesmo em elevadas quantidades, não aumentaram os níveis de salinidade das soluções químicas dos solos, tampouco ofereceu riscos de toxicidade por Al e Mn, e contaminação por metais pesados.

Dessa forma, o reaproveitamento da cinza de biomassas amazônicas no manejo de solos agrícolas ou florestais pode representar uma alternativa sustentável e estratégica frente às dificuldades de descarte de resíduos industriais e à baixa fertilidade dos solos da região. Para atender a essas finalidades e como perspectivas para os trabalhos futuros, ensaios agronômicos com espécies agrícolas e florestais são necessários para avaliar os efeitos da cinza vegetal a curto e a longo prazo. Além disso, para melhorar a eficiência agronômica da cinza, recomenda-se também a sua mistura com fontes de matéria orgânica e a outros materiais de calagem, seja calcário ou outros resíduos industriais, como as cinzas volantes.



## REFERÊNCIAS

- Adotey N., Harrell D.L., Weatherford W.P. 2018. Characterization and liming effect of wood ash generated from a biomass-fueled commercial power plant. *Commun. Soil Sci. Plan.*, **49**: 1–12. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421643>.
- Ahmaruzzaman M. 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**: 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.
- Albuquerque A.R.L., Angélica R.S., Merino A., Paz S.P.A. 2021. Chemical and mineralogical characterization and potential use of ash from Amazonian biomasses as an agricultural fertilizer and for soil amendment. *Journal of Cleaner Production*, **295**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126472>.
- Almeida M.E., Abram M.B., Chemale L.T., Paes V.J. de C., Silveira F.V. 2015. *Diretrizes para avaliação dos minerais estratégicos: fosfato, potássio, terras raras e lítio*. Brasília,DF, CPRM – Serviço Geológico do Brasil.
- American Society for Testing and Materials - ASTM. 2007. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. D 1762-84. United States, ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07.2>.
- Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 2002. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. Brasília,DF, Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL.
- Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 2005. *Biomassa. Atlas de energia elétrica no Brasil*. Brasília,DF. Disponível em: <https://doi.org/mma>. Acesso em: ????
- Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 2008. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 3rd ed. Brasília,DF, Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL.
- Associação Nacional para Difusão de Adubos- ANDA. 2018. *Fertilizantes: controle de qualidade*. Agência Nacional de Energia Elétrica. <http://www.anda.org.br>. Acesso em 10/04/2021.
- Augusto L., Bakker M.R., Meredieu C. 2008. Wood ash applications to temperate forest ecosystems - Potential benefits and drawbacks. *Plant and Soil* 306, 181–198. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9570-z>
- Brasil E.C., Dantas R.C.R., Silva Júnior M.L. da, Gama M.A.P. 2020. Phosphorus Fraction in a Yellow Latosol Cropped Under No-tillage System in the Brazilian Amazon. *Journal of Agricultural Studies*, **8**: 484. <https://doi.org/10.5296/jas.v8i3.16668>.
- Cade-Menun B.J. 2017. Characterizing phosphorus forms in cropland soils with solution 31P-NMR: past studies and future research needs. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, **4**: 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40538-017-0098-4>.
- Camargo J.M.O., Gallego-Ríos J.M., P. Neto, A.M., Antonio G.C., Modesto M., Leite J.T.C. 2020. Characterization of sugarcane straw and bagasse from dry cleaning system of sugarcane for cogeneration system. *Renewable Energy*, **158**: 500–508. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.107>.

- Campo J. & Merino A. 2019. Linking organic P dynamics in tropical dry forests to changes in rainfall regime: Evidences of the Yucatan Peninsula. *Forest Ecology and Management*, **438**: 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.02.018>.
- Cheesman A.W., Turner B.L., Inglett P.W., Reddy K.R. 2010. Phosphorus transformations during decomposition of wetland macrophytes. *Environmental Science and Technology*, **44**: 9265–9271. <https://doi.org/10.1021/es102460h>
- Ciceri D., Manning D.A.C., Allanore A. 2015. Historical and technical developments of potassium resources. *Science of the Total Environment*, **502**: 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.013>.
- Ciceri D., Oliveira M. de, Stokes R.M., Skorina T., Allanore A. 2017. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. *Minerals Engineering*, **102**: 42–57. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.016>.
- Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil- CNA. 2020. Agro maduro e moderno. <https://www.cnabrazil.org.br/artigos/agro-maduro-e-moderno>. Acesso em 10/04/2021.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. 2009. *Resolução N° 420*, De 28 de Dezembro de 2009, Diário Oficial da União n° 249.
- Costa L.M. & Silva M.F.O. 2012. *A indústria química e o setor de fertilizantes*. [S.l.], BNDES.
- Cruz-Paredes C., López-García Á., Rubæk G.H., Hovmand M.F., Sørensen P., Kjøller R. 2017. Risk assessment of replacing conventional P fertilizers with biomass ash: Residual effects on plant yield, nutrition, cadmium accumulation and mycorrhizal status. *Science of the Total Environment*, **575**: 1168–1176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.194>.
- Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. 2019. Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. *Resources, Conservation & Recycling*, **150**: 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>
- Danish M., Naqvi M., Farooq U., Naqvi S. 2015. Characterization of South Asian Agricultural Residues for Potential Utilization in Future “energy mix.” *Energy Procedia*, **75**: 2974–2980. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.604>.
- Demeyer A., Voundi Nkana J.C., Verloo M.G. 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: An overview. *Bioresource Technology*, **77**: 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2)
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, 2009. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2nd ed. Brasília,DF, Embrapa Informação Tecnológica. Embrapa Informação Tecnológica.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. 2020. *Recomendação de calagem e adubação para o cupuaçuero*. [S.l.], Embrapa Amazônia Oriental Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Recomendações.

- Etiegni L., & Campbell A.G. 1991. Physical and chemical characteristics of wood Ash. *Bioresource Technology*, **37**: 173–178. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z).
- Etiegni L., Campbell A.G., Mahler R.L. 1991. Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. potential as a soil additive and liming agent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **22**: 243–256. <https://doi.org/10.1080/00103629109368412>.
- Ferreira S.F., Buller L.S., Maciel-Silva F.W., Sganzerla W.G., Berni M.D., Forster-Carneiro T. 2021. Waste management and bioenergy recovery from açaí processing in the Brazilian Amazonian region: a perspective for a circular economy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **15**: 37–46. <https://doi.org/10.1002/bbb.2147>
- Fonseca D.S. 2015. Sumário mineral. In: Lima T.M., Neves C.A.R. (eds.). *Sumário mineral*. Brasília,DF, Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM, p. 70–71.
- Gómez-Barea A., Vilches L.F., Leiva C., Campoy M., Fernández-Pereira C. 2009. Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chemical Engineering Journal*, **146**: 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.039>.
- Hansen M., Bang-Andreasen T., Sørensen H., Ingerslev M. 2017. Micro vertical changes in soil pH and base cations over time after application of wood ash on forest soil. *Forest Ecology and Management*, **406**: 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.09.069>.
- Hansen M., Kepfer-Rojas S., Bjerager P.E.R., Holm P.E., Skov S., Ingerslev M. 2018. Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. *Forest Ecology and Management*, **424**: 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005>.
- Harari Y.N. 2017. *Sapiens: uma breve história da humanidade*. 22nd Porto Alegre-RS, ed. L&PM. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- Henne R.A., Brand M.A., Schein V.A.S., Pereira E.R., Schweitzer B. 2020. Characterization of ashes from forest biomass combustion in boilers: A systemic view of potential applications. *Floresta*, **50**: 1073–1082. <https://doi.org/10.5380/ufv.v50i1.61229>.
- International Fertilizer Association- IFA. 2017. *Global fertilizer trade map*. URL [www.icis.com/fertilizers%0A](http://www.icis.com/fertilizers%0A). Acessado em: 5.3.18.
- Inayat M., Sulaiman S.A., Naz M.Y. 2018. Thermochemical characterization of oil palm fronds, coconut shells, and wood as a fuel for heat and power generation. In: MATEC Web of Conferences 225. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822501008>.
- International Plant Nutrition Institute - IPNI. 1998. *Manual internacional de fertilidade do solo*. 2nd ed. Piracicaba,São Paulo, IPNI.
- James A.K., Thring R.W., Helle S., Ghuman H.S. 2012. Ash management review-applications of biomass bottom ash. *Energies*, **5**: 3856–3873. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.
- Joshua O., Olusola K.O., Busari A.A., Omuh I.O., Ogunde A.O., Amusan L.M., Ezenduka C.J. 2018. Data on the pozzolanic activity in coconut shell ash (CSA) for use in sustainable construction. *Data in Brief*, **18**: 1142–1145. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.125>.

- Khan A.A., Jong W. de, Jansens P.J., Spliethoff H. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, **90**: 21–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>.
- Koppelaar R.H.E.M. & Weikard H.P. 2013. Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. *Global Environmental Change*, **23**: 1454–1466. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.09.002>.
- Koutika L.S., Epron D., Bouillet J.P., Mareschal L. 2014. Changes in N and C concentrations, soil acidity and P availability in tropical mixed acacia and eucalypt plantations on a nutrient-poor sandy soil. *Plant and Soil*, **379**: 205–216. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2047-3>.
- Koutika L.S., Mareschal L., Epron D. 2016. Soil P availability under eucalypt and acacia on Ferralic Arenosols, republic of the Congo. *Geoderma Regional*, **7**: 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2016.03.001>
- Koutika L.S., Cafiero L., Bevivino A., Merino A. 2020. Organic matter quality of forest floor as a driver of C and P dynamics in acacia and eucalypt plantations established on a ferralic arenosols, Congo. *Forest Ecosystems*, **7**. <https://doi.org/10.1186/s40663-020-00249-w>.
- Kulaif Y. 1999. *A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados do Brasil*. Rio de Janeiro, CETEM (Serie Estudos e Documentos, 42).
- Kulaif Y. & Fernandes F.R.C. 2010. *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral- CETEM; MCT.
- Kulaif Y. & Góes A.M. 2016. Potássio no Brasil. In: Melfi A.J., Misi A., Campos D. de A., Cordani U.G. (eds.). *Recursos minerais no Brasil: problemas e desafios*. Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, p. 96–115.
- Lapido-Loureiro F., Monte M., Nascimento M. 2008. Agrominerais - fosfato. In: Luz A.B. da & Lins F.A.F. (eds.). *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral: CETEM/MCT, cap. 7, p. 142–174.
- Liebig J. Von 1840. *Organic chemistry in its applications to agriculture and physiology*. London, Bradbury and Evans. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- Lopez R., Padilla E., Bachmann S., Eichler-Loebermann B. 2009. Effects of biomass ashes on plant nutrition in tropical and temperate regions. *Journal of Agriculture and Rural Development in the Tropics and Subtropics*, **110**: 49–58.
- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2006. *Instrução Normativa N° 35*, 4 de julho de 2006. Brasília, DF.
- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2016a. *Instrução Normativa N° 5*, 10 de março de 2016. Brasília, DF.
- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2016b. *Instrução Normativa N° 27*, 05 de junho de 2006. Alterada pela IN N° 7, 12 de abril de 2016. Brasília, DF.
- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2017. *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizante e corretivos*. Brasília, DF.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2018. *Instrução Normativa N° 39*, 8 de agosto de 2018. Brasília,DF.

Maresca A., Hyks J., Astrup T.F. 2018. Long-term leaching of nutrients and contaminants from wood combustion ashes. *Waste Management*, **74**: 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.056>.

Maresca A., Krüger O., Herzel H., Adam C., Kalbe U., Astrup T.F. 2019. Influence of wood ash pre-treatment on leaching behaviour, liming and fertilising potential. *Waste Management*, **83**: 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.003>.

Maschowski C., Zangna M.C., Trouvé G., Gieré R. 2016. Bottom ash of trees from Cameroon as fertilizer. *Applied Geochemistry*, **72**: 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.002>.

McDonough W.F. & Sun S.S. 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology*, **120**: 223–253.

McLaren T.I., Smernik R.J., McLaughlin M.J., Doolette A.L., Richardson A.E., Frossard E. 2020. The chemical nature of soil organic phosphorus: a critical review and global compilation of quantitative data. *Advances in Agronomy*, Elsevier Inc., **160**(1): 51-124. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.10.001>.

Merino A., Jiménez E., Fernández C., Fontúrbel M.T., Campo J., Vega J.A. 2019. Soil organic matter and phosphorus dynamics after low intensity prescribed burning in forests and shrubland. *Journal of Environmental Management*, **234**: 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.055>.

Miles T.R., Miles J.T.R., Baxter L.L., Bryers R. W., Jenkins B.M. 1995. *Alkali deposits found in biomass power plants: a preliminary investigation of their extent and nature*. Golden, CO, USA. v.1.

Nascimento M., Monte M.B. de M., Lápido-Loureiro F.E. 2008. Agrominerais – potássio. In: Luz A.B. da & Lins F.A.F. (eds.). *Rochas e minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro, CETEM; MCT, p. 175–203.

Naylor L.M. & Schmidt E.J. 1986. Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material. *Tappi Journal*, **69**: 114–119. (Reprinted from 1986 Environmental Conference Proceedings).

Neiva D.M., Araújo S., Gominho J., Carneiro A. de C., Pereira H. 2018. Potential of Eucalyptus globulus industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. *Industrial Crops and Products*, **123**: 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.070>.

Nieminen M., Piirainen S., Moilanen M. 2005. Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peat ash fertilizers: field studies in Finnish forest soils. *Scandinavian Journal of Forest Research*, **20**: 146–153. <https://doi.org/10.1080/02827580510008293>.

Noack S.R., McLaughlin M.J., Smernik R.J., McBeath T.M., Armstrong R.D. 2012. Crop residue phosphorus: Speciation and potential bio-availability. *Plant and Soil*, **359**: 375–385. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1216-5>.

Nutrição de Plantas, Ciência e Tecnologia- NPCT. 2018. Fertilizantes. Disponível em: <https://www.npct.com.br/npctweb/npct.nsf/article/BRS-3132#evolucao>. Acesso em: 10/04/2021.

Nunes L.J.R., Godina R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S. 2019. Evaluation of the utilization of woodchips as fuel for industrial boilers. *Journal of Cleaner Production*, **223**: 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.165>

Oliveira C.M.B., Erich M.S., Gatiboni L.C., Ohno T. 2015. Phosphorus fractions and organic matter chemistry under different land use on Humic Cambisols in Southern Brazil. *Geoderma Regional*, **5**: 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.06.001>.

Omil B., Piñeiro V., Merino A. 2007. Trace elements in soils and plants in temperate forest plantations subjected to single and multiple applications of mixed wood ash. *Science of the Total Environment*, **381**: 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.004>.

Omil B., Sánchez-Rodríguez F., Merino A. 2011. Effects of ash applications on soil status, nutrition, and growth of pinus radiata D. Don Plantations. In: In: Insam H. & Knapp B. A. (ed.). *Recycling of biomass Ashes*. Berlin, Heidelberg, Springer, p. 69-86. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19354-5>

Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação- FAO. 2018. *Fertilizer by nutrient*. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN/visualize>. Acesso em: 10/04/2021.

Pandey R. 2015. Mineral nutrition of plants. *Plant Biology and Biotechnology*, **1**: 21. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-2286-6>.

Pandey V.C. & Singh N. 2010. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **136**: 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.11.013>.

Pesonen J., Kuokkanen T., Rautio P., Lassi U. 2017. Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation. *Biomass and Bioenergy*, **100**: 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.019>

Quirantes M., Calvo F., Romero E., Nogales R. 2016. Soil-nutrient availability affected by different biomass-ash applications. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **16**: 159–163. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162016005000012>

Rambo M.K.D., Schmidt F.L., Ferreira M.M.C. 2015. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, **144**: 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>.

Rezende N. das G. de A. da M. 2001. *Insumos minerais para agricultura e áreas potenciais nos estados do Pará e Amapá*. Belém, CPRM.

Rodríguez J.L., Álvarez X., Valero E., Ortiz L., Torre-Rodríguez N. de la, Acuña-Alonso C. 2021. Influence of ashes in the use of forest biomass as source of energy. *Fuel*, **283**. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119256>.

Romero E., Quirantes M., Nogales R. 2017. Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel*, **208**: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.133>.

Russel D.A. & Williams G.G. 1977. History of chemical fertilizer development1. *Soil Science Society of America Journal*, **41**: 260–265. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100020020x>.

Saarsalmi A., Mälkönen E., Piirainen S. 2001. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica*, **35**: 355–368. <https://doi.org/10.14214/sf.590>.

Silva C., Cruz N.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues M., Santiago D. 2019. Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: Critical review of the existing regulatory framework. *Journal of Cleaner Production*, **214**: 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.268>.

Solla-Gullón F., Rodríguez-Soalleiro R., Merino A. 2001. Evaluación del aporte de cenizas de madera como fertilizante de un suelo ácido mediante un ensayo en laboratorio. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.* **16**: 379–393.

Turner B.L., Mahieu N., Condrón L.M. 2003. Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Assignments of Phosphorus Compounds in Soil NaOH-EDTA Extracts. *Soil Science Society of America Journal*, **67**: 497–510. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.4970>.

Vamvuka D. 2009. Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behaviour and environmental impact of olive kernel ash. *Renewable Energy*, **34**: 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.032>.

Vassilev S. V & Vassileva C.G. 2020. Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes. *Fuel*, **262**: 116525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116525>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, **89**: 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, **94**: 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013a. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, **105**: 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. 2013b. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, **105**: 19–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>

Vidal A.C.F. & Hora A.B. 2011. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. *In: BNDS Setorial. Papel e celulose*. Brasília,DF, p. 261–314. Papel e Celulose. BNDS, Brasília, pp. 261–314.

Voshell S., Mäkelä M., Dahl O. 2018. A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **96**: 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>.

Zhang W., Huang S., Wu S., Wu Y., Gao J. 2020. Ash fusion characteristics and gasification activity during biomasses co-gasification process. *Renewable Energy*, **147**: 1584–1594. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.058>.





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

## PARECER

### Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE** orientando da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA), e coorientando do professor doutor Rômulo Simões Angélica (UFPA), composta pelos professores doutores Marcos André Piedade Gama (UFRA), Éder de Souza Martins (Embrapa), Patrícia Soares Bilhalva dos Santos (UFPA) e Marcondes Lima da Costa (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**RESÍDUO MINERAL A PARTIR DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS COMO UMA FONTE ALTERNATIVA DE NUTRIENTES PARA A AGRICULTURA**”, emite o seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e muito segura, no tempo estipulado. Na arguição ele demonstrou completo domínio da temática, sempre com grande empolgação e respondeu de forma clara e segura a todas perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado com um texto introdutivo muito rico e bem escrito e os resultados na forma de um artigo publicado em revista de forte impacto, e dois manuscritos ainda não submetidos, porém muito bem elaborados, bem redigidos e ricos em dados e excelente discussão, incluindo sua experiência em atividades sanduiches realizadas na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, em plena pandemia Covid-19. Os últimos manuscritos foram vistos pela banca como passíveis de serem explorados em dois novos artigos.

O candidato concluiu sua pesquisa e defesa em 50 meses, dois meses além do prazo regulamentar, porém em plena pandemia covid-19. A banca avaliou que o candidato tinha alto potencial para receber a **DISTINÇÃO**, porém o fato de não ter submetido os demais manuscritos (2), o que é exigido pelas normas do PPGG, não permitiram conceder este prêmio tão meritório pela qualidade do trabalho defendido.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese e ter desejado conceder-lhe a **DISTINÇÃO**.

Belém, 25 de junho de 2021.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> **Simone Patrícia Aranha da Paz**  
(Orientador – UFPA)

  
Prof. Dr. **Marcos André Piedade Gama**  
(Membro externo-UFRA)

  
Prof. Dr. **Éder de Souza Martins**  
(Membro Externo-Embrapa)

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> **Patrícia Soares Bilhalva dos Santos**  
(Membro externo-UFPA)

  
Prof. Dr. **Marcondes Lima da Costa**  
(Membro interno-UFPA)