

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

Fabiane Figueiredo Severo

**BIOCARVÃO E CINZAS DE CASCA DE ARROZ:
AMENIZANTES DA TOXIDEZ DE FERRO EM CULTIVOS DE
ARROZ IRRIGADO**

Santa Maria, RS

2019

Fabiane Figueiredo Severo

**BIOCARVÃO E CINZAS DE CASCA DE ARROZ: AMENIZANTES DA TOXIDEZ
DE FERRO EM CULTIVOS DE ARROZ IRRIGADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Ciência do Solo**.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Santa Maria
2019

SEVERO, FABIANE FIGUEIREDO
BIOCARVÃO E CINZAS DE CASCA DE ARROZ: AMENIZANTES DA
TOXIDEZ DE FERRO EM CULTIVOS DE ARROZ IRRIGADO / FABIANE
FIGUEIREDO SEVERO.- 2019.
107 p.; 30 cm

Orientador: Leandro Souza da Silva
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2019

1. biochar 2. cinza de casca de arroz 3. ferro 4.
solos alagados 5. toxidez I. Souza da Silva, Leandro
II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2019

Todos os direitos autorais reservados a Fabiane Figueiredo Severo. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.


E- mail: fabifsr.qmc@gmail.com

Fabiane Figueiredo Severo


**BIOCARVÃO E CINZAS DE CASCA DE ARROZ: AMENIZANTES DA
TOXIDEZ DE FERRO EM CULTIVOS DE ARROZ IRRIGADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Ciência do Solo**

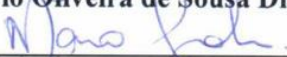
Aprovado em 19 de julho de 2019:



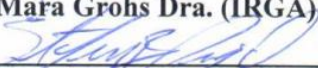
Leandro Souza da Silva Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



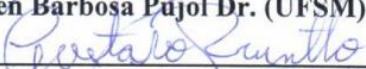
Rogério Oliveira de Sousa Dr. (UFPel)



Mara Grohs Dra. (IRGA)



Stefen Barbosa Pujol Dr. (UFSM)



Gustavo Brunetto Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

Ao meu marido Luiz Fernando, aquele que foi o meu maior incentivador na realização do sonho da pós-graduação. Com amor, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido saúde e perseverança suficiente para concluir este desafio.

Aos meus pais por terem me criado segundo valores e princípios de uma pessoa de bem.

Ao meu marido Luiz Fernando, por sempre me fortalecer em momentos difíceis, enxugar minhas lágrimas nas horas de desespero e seguir junto nas batalhas da vida. Além disso, por ter colaborado ativamente nas caracterizações deste estudo, compartilhando seus conhecimentos na área, me apresentando novas metodologias que possibilitaram o enriquecimento da discussão e entendimento dos fenômenos.

Quando aceitamos o desafio de trilhar a pós-graduação, muito fatores podem tornar este caminho produtivo e proveitoso, por isso eu só posso expressar muita gratidão a todos que estiveram no meu caminho. Eu tive a sorte de ter um orientador que, além de grande conhecimento técnico, é um exemplo de competência, seriedade, humildade e MUITA paciência e coragem. Aceitou orientar uma química que sequer conhecia um pé de arroz! Obrigada professor Leandro, o teu exemplo sempre vai me inspirar.

Neste caminho ainda tive a ajuda de inúmeros professores em disciplinas que serviram como alicerce para o desenvolvimento destes estudos na ciência do solo. O meu singelo agradecimento aos professores Paulo Gubiani, Ricardo Schenato, Fabrício Pedron, Ricardo Dalmolin, Carlos Alberto Ceretta, Sandro José Giacomini e Gustavo Brunetto.

Agradeço aos componentes da banca professores Rogério Sousa, Mara Grohs, Gustavo Brunetto e Stefen Pujol por aceitarem o convite. É uma honra tê-los como avaliadores.

O desenvolvimento de um estudo científico acaba sendo sempre um trabalho em equipe e não há como ser diferente. O meu eterno agradecimento e gratidão a todos que contribuíram para a realização desta tese. O nosso “grupo da Nutritiva”: Laura Marzari, Augusto Lopes, Gustavo Dal Molin, Gerson Drescher, Daniela Facco, Carolina Pollet, Qamar Sarfaraz e Janielly Moscôso. Acho bem difícil haver novas coletas de solução do solo tão divertidas quanto as nossas. Um agradecimento especial a Janielly Moscôso, uma grande amiga que levo para a vida, ajuda fundamental em todas as etapas dos experimentos e voz calmante nas horas em que tudo parecia dar errado.

Agradeço ao Álvaro Pasquetti Berghetti pela avaliação dos parâmetros fotossintéticos e ao Prof Alberto Cargnelutti Filho pelo auxílio nas análises estatísticas.

Agradeço a Elci Gubiani e ao Fabiano Halmenschlager pela execução das análises, pela parceria e pelas risadas.

Agradeço ao secretário Heverton Heinz por toda a ajuda ao longo destes seis anos.

Agradeço a todos os colegas de laboratório, os parceiros de mate, os que traziam bergamota...Para não ser vítima de esquecimentos, sintam-se todos abraçados!!

Agradeço à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Departamento de Solos e, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) pelo acesso ao conhecimento e pela acolhida desde que cheguei à instituição.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo financiamento deste estudo, assim como, pela concessão de bolsa de Doutorado.

Obrigada a todos, de coração!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.” Isaac Newton

“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.”

(Sócrates)

“O conhecimento é o alimento da alma.”

(Platão)

RESUMO

BIOCARVÃO E CINZAS DE CASCA DE ARROZ: AMENIZANTES DA TOXIDEZ DE FERRO EM CULTIVOS DE ARROZ IRRIGADO

AUTORA: Fabiane Figueiredo Severo
ORIENTADOR: Leandro Souza da Silva

O estado do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz no Brasil e o principal sistema de cultivo é o de irrigação por alagamento. Neste sistema, em condições anaeróbicas, o ferro (Fe^{3+}) presente nos óxidos se reduz a Fe^{2+} , uma forma solúvel e, por consequência, mais disponível às plantas. A maior quantidade de Fe^{2+} na solução do solo pode vir a se tornar tóxico ao arroz, causando prejuízos aos produtores. Uma prática comum no beneficiamento do arroz é a queima da casca de arroz na geração de calor para a secagem dos grãos, gerando grandes quantidades de cinzas a cada safra. Outro material também produzido a partir da queima de resíduos vegetais em condições de tempo e temperatura controladas é o biocarvão. O biocarvão e as cinzas possuem capacidade de adsorção para espécies metálicas e poderiam ser utilizados como adsorventes em lavouras de arroz onde se encontram elevadas concentrações de Fe^{2+} após o alagamento. Neste estudo, um biocarvão de casca de arroz (RHB) e duas cinzas (RHA1 e RHA2) foram caracterizadas por diversos parâmetros químicos e físicos assim como suas capacidades de retenção de Fe^{2+} em solução. Embora a diferença da quantidade de carbono (C) do biocarvão (46%) e das cinzas (16% e 0,93%) tenha sido grande, assim como outras características de superfície, o RHB apresentou capacidade de adsorção média de 5,53 mg $\text{Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ e as cinzas entre 6,74 e 7,22 mg $\text{Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$. Posteriormente, estes materiais foram aplicados no cultivo de arroz, em casa-de-vegetação, nas doses equivalentes a 5 Mg ha^{-1} , 10 Mg ha^{-1} e 15 Mg ha^{-1} . Com a aplicação houve um aumento significativo dos teores de Fe após o 36º dia de alagamento. Os nutrientes N, K, Ca e Mg também tiveram aumento significativo na solução do solo. No tecido das plantas não foi verificada alteração nos teores de Fe e os teores de K apresentaram aumento e os de Ca e Zn uma pequena redução. A aplicação de biocarvão e cinzas nas doses utilizadas não foi capaz de produzir efeitos significativos positivos na redução da disponibilidade de ferro no cultivo de arroz irrigado por alagamento.

Palavras-chave: solos de várzea, adsorção, nutrientes, *Oryza sativa* L.

ABSTRACT

BIOCHAR AND ASHES OF RICE HUSK: IRON TOXICITY AMENDMENTS IN FLOODED RICE CROPS

AUTHOR: Fabiane Figueiredo Severo
ADVISOR: Leandro Souza da Silva

The state of Rio Grande do Sul is the largest rice producer in Brazil and the main cultivation system is irrigation by flooding. In this system, under anaerobic conditions, iron (Fe^{3+}) present in the oxides is reduced to Fe^{2+} , a soluble form and, consequently, more available to plants. The greater amount of Fe^{2+} in the soil solution may become toxic to the rice, causing damage to the producers. A common practice in the treatment of rice is the burning of rice husks in the generation of heat for the drying of the grains, generating large amounts of ashes at each harvest. Another material, also produced from the burning of plant residues under controlled conditions of time and temperature, is biochar. The biochar, as well as the ashes, have adsorption capacity for metal species and could be used as adsorbents in rice fields where high Fe^{2+} concentrations are found after flooding. In this study, a rice husk biochar (RHB) and two ashes (RHA1 and RHA2) were characterized by several chemical and physical parameters as well as their Fe^{2+} retention capacity in solution. Although the difference in carbon (C) content of biochar (46%) and ash (16% and 0.93%) was large, as well as other surface characteristics, RHB had an average adsorption capacity of $5.53 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ and the ash between 6.74 and $7.22 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$. Subsequently, these materials were applied in the cultivation of rice in greenhouse at doses equivalent to 5 Mg ha^{-1} , 10 Mg ha^{-1} and 15 Mg ha^{-1} . With the application, there was a significant increase in Fe contents after 36 days of flooding. N, K, Ca and Mg nutrients also had a significant increase in soil solution. In the plant tissue, no change in Fe content was observed and the contents of K increased, and Ca and Zn reduced slightly. The application of biochar and ash at the doses used was not able to produce significant positive effects in reducing the viability of iron in flooded rice cultivation.

Keywords: paddy soils, adsorption, nutrients, *Oryza sativa L.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	DINÂMICA DOS SOLOS ALAGADOS	19
2.1.1	Redução do ferro em solos alagados.....	20
2.1.2	Toxidez do ferro no cultivo de arroz	20
2.2	CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA PARA AMENIZAR A TOXIDEZ POR FERRO	22
2.2.1	Cinza da casca de arroz.....	23
2.3	BIOCARVÃO DE CASCA DE ARROZ.....	25
2.4	PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	26
2.4.1	Parâmetros que afetam a pirólise	28
2.4.2	Propriedades do biocarvão	30
2.4.3	Uso de biocarvão na mitigação de contaminantes	33
3	HIPÓTESES.....	38
4	OBJETIVOS.....	39
5	RESULTADOS	40
5.1	ESTUDO I.....	40
5.2	ESTUDO II.....	62
6	DISCUSSÃO GERAL	85
7	CONCLUSÕES GERAIS.....	87
8	PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS.....	88
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO A – TABELAS COMPLEMENTARES DO ESTUDO II	97

1 INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz no Brasil com cerca de 7,2 milhões de toneladas na safra 2017/18 (IRGA, 2019) e sua produção corresponde a 68% da produção brasileira (CONAB, 2019). A grande maioria do arroz cultivado no Estado está em solos de terras baixas, com alagamento contínuo. O alagamento contínuo promove condições de anaerobiose e isso favorece a liberação de Fe à solução do solo, aumentando sua concentração, pois os íons Fe^{3+} de óxi(hidró)xidos no solo sofrem redução sendo liberados na forma solúvel Fe^{2+} , tornando-se mais disponível às plantas. A maior concentração de Fe na solução do solo pode causar toxidez às plantas, cujos sintomas são o alaranjamento (toxidez indireta) ou o bronzeamento (toxidez direta) das folhas, causando disfunções nutricionais à planta e consequente baixa produtividade e, em alguns casos, a morte da planta.

A aplicação de resíduos, como a casca de arroz pirolisada na forma de cinza ou de biocarvão (biochar), poderia ser uma estratégia de diminuição da concentração de íons ferrosos no cultivo de arroz e, conseqüentemente, agir como um amenizante dos efeitos deletérios deste íon às plantas. A casca de arroz é um material de difícil decomposição no ambiente e amplamente utilizada na geração de calor em fornos de secagem de grãos e termelétricas. Cada tonelada de arroz em grão produz, aproximadamente, 200 kg de casca, o que, por combustão, gera em torno de 40 kg de cinza, constituindo uma matéria prima de baixo custo e elevada disponibilidade (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008). Uma outra forma seria utilizar a casca de arroz pirolisada na forma de biocarvão, produto obtido por aquecimento com pouco ou nenhum oxigênio (pirólise).

Graças a composição química da cinza e do biocarvão da casca de arroz, existe a possibilidade de adsorção de metais em soluções aquosas devido a interações dos íons com as superfícies dos materiais. Diversos estudos ambientais já demonstraram a eficiência de biomassas pirolisadas como uma opção sustentável na retenção de metais pesados contaminantes, por meio de vários mecanismos como a atração eletrostática ou complexação do metal com grupos funcionais de superfície. Características como alta área superficial, alta CTC e variados grupos orgânicos funcionais podem beneficiar a ocorrência destes mecanismos de adsorção.

No intuito de diminuir a concentração de Fe no cultivo de arroz irrigado, a aplicação de cinzas ou biocarvão obtidos a partir da própria casca do arroz poderia ser uma alternativa viável e sustentável para a remediação de áreas com ocorrência frequente dessa desordem nutricional. Entretanto, as interações entre os grupos químicos da superfície do biocarvão e cinzas e os íons

da solução do solo não são exclusivas a espécies contaminantes. Ou seja, a aplicação destes materiais também poderá vir a alterar a disponibilidade de outros nutrientes necessários à planta, trazendo consequências negativas à produtividade da cultura.

Os estudos que relacionam a aplicação de cinzas ou biocarvão de casca de arroz para a mitigação da toxidez de Fe em cultivos de arroz irrigado ainda são escassos e isso reafirma a necessidade de avaliar a eficiência destes materiais na retenção de Fe e na dinâmica dos outros nutrientes. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características físicas e químicas de cinzas de casca de arroz e biocarvão e avaliar o potencial de adsorção que estes materiais possuem em relação aos íons Fe e demais nutrientes, assim como as consequências de suas aplicações no cultivo do arroz irrigado em relação a sua produtividade e estado nutricional.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O Brasil é o maior consumidor mundial de arroz fora da Ásia (CONAB, 2019) e tem no Rio Grande do Sul o seu principal Estado produtor, com 7,2 milhões de toneladas do grão produzidas e produtividade média de 7.949 kg por hectare na safra 2017/2018 (IRGA, 2019). A produção é concentrada na metade sul do Estado, onde predominam as terras baixas, com Planossolos e Gleissolos representando 63% das áreas e Chernossolos e Neossolos representando 16 e 11% das áreas, respectivamente (SOSBAI, 2010).

Mundialmente, a produção de arroz é oriunda de dois sistemas de cultivo: terras baixas (irrigado por alagamento) e de terras altas (sequeiro). O sistema de irrigação por alagamento corresponde a 75% da área total cultivada, contribuindo com mais de 90% da produção mundial desse cereal (FAO, 2015) e também é o sistema hegemônico na produção de arroz no Rio Grande do Sul.

2.1 DINÂMICA DOS SOLOS ALAGADOS

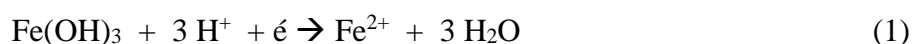
Com o alagamento do solo, ocorre a substituição do ar pela água nos espaços porosos e, após o estabelecimento de uma lâmina de água sobre o solo, as trocas gasosas ficam restritas. O oxigênio molecular (O_2) ainda presente logo após a inundação é rapidamente consumido pelos microrganismos e desaparece do solo. Como a difusão dos gases na água é muito lenta, ocorre a formação de camadas distintas: uma mais superficial, oxidada, e a outra, reduzida. A camada superficial oxidada possui poucos milímetros de extensão em profundidade e possui oxigênio dissolvido e compostos oxidados. A camada reduzida possui concentração de oxigênio próxima de zero. No caso da cultura do arroz, existe ainda uma outra área oxidada, a rizosfera. Compreende-se por rizosfera a região do solo que está diretamente em contato com a raiz e que sofre influências por este sistema radicular. Esta região possui em torno de 2 mm em torno das raízes da planta de arroz (MERCCKX et al., 1986) A raiz do arroz libera O_2 , pois o mesmo se difunde das folhas até as raízes pelos aerênquimas e, então, pode ocorrer oxidação e precipitação de óxidos de Fe no entorno do sistema radicular (SOUSA et al., 2012).

Os microrganismos anaeróbios obtêm energia à custa da oxidação da matéria orgânica por meio de reações de oxidação e redução. Porém, como em sistemas alagados a presença do oxigênio é praticamente nula, são utilizados compostos oxidados do solo como receptores de elétrons, tais como NO_3^- , óxidos mangânicos (Mn^{4+}), óxidos férricos (Fe^{3+}) e H_2S respectivamente (SOUSA et al., 2012). Consequentemente, ocorrem também alterações

eletroquímicas como a diminuição do potencial redox (Eh), alterações no valor de pH e aumento da condutividade elétrica (CE). O potencial redox é a medida da intensidade de redução do solo, ou seja, quanto menor seu valor, maior o estado de redução do solo. O alagamento também aumenta o pH até valores próximos a neutralidade.

2.1.1 Redução do Fe em solos alagados

A redução dos óxidos férricos (Fe^{3+}) a óxidos ferrosos (Fe^{2+}) é considerada uma importante alteração química que ocorre em solos alagados e resulta no aumento da solubilidade do elemento. As transformações ocorrentes em solos alagados são muito influenciadas pela química do ferro, devido a grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro que podem sofrer redução e também devido a grande reatividade do ferro com demais compostos no solo. A reação simplificada da redução do ferro é (equação 1):



A concentração de Fe^{2+} aumenta e logo depois diminui após o início do alagamento. Em quatro semanas de alagamento, a solução do solo pode atingir concentrações de até 300 mg L^{-1} de Fe^{2+} e depois diminuir até 50 a 100 mg L^{-1} em solos ácidos e com alto teor de matéria orgânica. Em solos medianamente ácidos os mais altos valores de Fe^{2+} ficam entre 100 e 200 mg L^{-1} . Solos levemente ácidos apresentam valores máximos entre 50 a 100 mg L^{-1} , enquanto que solos alcalinos não superam picos de 30 mg L^{-1} de liberação de Fe^{2+} . Esse comportamento depende do valor de pH, conteúdo de matéria orgânica e reatividade dos óxidos de ferro (SOUSA et al., 2012).

2.1.2 Toxidez do Fe no cultivo de arroz

Diante da possibilidade de ocorrer altas concentrações de Fe no solo, o risco de toxidez às plantas se faz presente. A toxidez por Fe é atribuída ou à excessiva absorção do elemento pela planta (toxidez direta) ou à deficiência generalizada de outros nutrientes, causados por altos teores de Fe solúvel na solução do solo (toxidez indireta). Esses termos têm sido adotados pela maior parte dos autores para definir os dois grupos principais de sintomas relacionados à toxidez por Fe, o bronzeamento e o alaranjamento (WOLTER, 2010). No entanto, Sahrawat

(2004) propõe os termos de toxidez induzida ou falsa toxidez, quando os sintomas são causados pela deficiência nutricional múltipla (toxidez indireta), e verdadeira toxidez quando os sintomas resultam de altas concentrações de ferro (toxidez direta).

O bronzeamento ou “bronzing” é o sintoma típico da toxidez direta, sendo caracterizado por numerosos pontos pequenos de coloração castanho escura, que tem início na extremidade das folhas mais velhas e posteriormente estende-se por toda folha. Com o avanço do distúrbio, as partes atacadas tornam-se marrons e acabam secando. O alaranjamento ou “yellowing” é o sintoma atribuído à toxidez indireta que se inicia com um amarelecimento das extremidades das folhas inferiores, evoluindo para a base das folhas e para as folhas superiores sendo que as folhas inferiores secam completamente. Em casos extremos, a coloração das plantas torna-se amarelo escuro a alaranjado, com muitas estrias castanho escuras. Os sintomas podem aparecer em qualquer estágio de desenvolvimento da planta, porém são observados mais facilmente no final do perfilhamento (próximo à diferenciação do primórdio floral) e no início do florescimento (WOLTER, 2010). O aparecimento de toxidez por Fe nos primeiros estágios de crescimento da planta provoca retardamento severo no crescimento. Se a toxidez aparece em etapas mais avançadas, o crescimento da planta não é afetado, mas o rendimento é reduzido devido à esterilidade das espiguetas (PONNAMPERUMA; LANTIN, 1985).

Como citado anteriormente, as concentrações de Fe podem variar muito em decorrência de diferentes tipos de solos com diferentes valores de pH, matéria orgânica e reatividade dos óxidos presentes. Na toxidez por Fe, a intensidade dos sintomas não está diretamente relacionada a sua concentração, pois em algumas lavouras já se verificou a ausência de sintomas de toxidez por ferro mesmo em solos que apresentavam altos teores do elemento (WOLTER, 2010). Uma forma de explicar tal fenômeno se baseia na concentração de outros cátions presentes na solução do solo. Quanto maior a concentração de outros cátions na solução do solo, maior a competição pelos sítios de absorção nas raízes e isso, por consequência, tem influência na absorção do ferro e de outros nutrientes (MOORE; PATRICK, 1989).

Um solo com alto teor de Fe, mas com alta CTC e saturação por bases, pode apresentar alta concentração de Fe^{2+} em decorrência do alagamento, mas essa pode ser relativamente baixa em relação aos outros cátions, como K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , devido aos valores da CTC e da saturação por bases, ocasionando o crescimento de plantas saudáveis. Por outro lado, um solo com baixo teor de ferro, mas com baixa CTC, pode apresentar pequena quantidade de Fe^{2+} durante o alagamento, porém, o Fe^{2+} pode apresentar maior concentração na solução do solo em relação aos outros cátions e, assim, atingir níveis tóxicos as plantas de arroz (SOUSA et al., 2012).

Atualmente, possibilidades como o uso de cultivares tolerantes a toxidez por Fe e

mudança do manejo de água na lavoura podem ser utilizadas como estratégias de minimização da ocorrência da toxidez. Além destes, a toxidez por ferro em cultivos de arroz irrigado pode ser diminuída também pela adição de calcário, preferencialmente em quantidade para elevar o pH até 6,0 (SOSBAI, 2018). A adição de calcário consome os H^+ necessários a redução e disponibilização de Fe^{2+} no solo (equação 1), diminuindo a quantidade de Fe liberada e causando o aumento das quantidades de Ca e Mg na solução do solo (SILVA; RANNO, 2005). Entretanto, a quantidade de calcário recomendada para minimizar a toxidez por Fe é acima daquela indicada para amenizar os efeitos da acidez do solo, principalmente relacionadas ao Al.

A aplicação de resíduos adsorventes de metais poderia ser uma estratégia de diminuição da concentração de íons ferrosos no cultivo do grão e, conseqüentemente, agir como um amenizante dos efeitos deletérios do Fe sobre as plantas de arroz. Um dos resíduos de maior potencial é a própria casca de arroz, especialmente após sua incineração.

2.2 CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA PARA AMENIZAR A TOXIDEZ POR FERRO

A casca de arroz protege o grão de arroz durante o seu crescimento, sendo composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosa e epiderme interna (SOUZA; MAGALHÃES; PERSEGIL, 2002). Os principais componentes da casca são celulose e hemicelulose (50%), além de lignina (26%) e demais componentes orgânicos (4%), como óleos e proteínas. Sua composição elementar é constituída, aproximadamente, por C (36%), O (36%), H (5,83%), N (3,31%) e outros inorgânicos (17,6%). (ANGEL et al., 2009). A casca de arroz apresenta-se como um resíduo de difícil gestão, devido a grande quantidade e volume gerado com o beneficiamento do grão, em torno de 20% da produção total de arroz (PIRES et al., 2006). Não deve ser descartada deliberadamente no ambiente visto o tempo necessário para sua degradação que fica em torno de 5 anos (MAYER, HOFFMANN, RUPPENTHAL, 2006).

Um destino comum à casca do arroz é sua queima para a geração de energia e isso geralmente ocorre nas próprias instalações de beneficiamento do grão (AMATO, 2002) gerando um outro resíduo, a cinza da casca de arroz. A cinza da casca de arroz pode representar até 15% da massa da casca antes da queima (GONÇALVES; BERGMANN, 2007) e não é considerado um resíduo de alta periculosidade ao ambiente, podendo ser enquadrado na classe IIA (resíduo não perigoso e não inerte), segundo a NBR 10004 da ABNT (2004). Porém, o acúmulo destes

resíduos em áreas urbanas pode se tornar um grande problema.

2.2.1 Cinza da casca de arroz

A composição da cinza da casca de arroz pode variar em função do solo onde o arroz foi cultivado, da cultivar utilizada e dos fertilizantes usados (RODRIGUES, 2010). Um outro fator que também altera as características da cinza obtida são as condições de tempo e temperatura onde são queimadas a casca do arroz. De acordo com tais condições, é possível verificar mudanças nas propriedades do produto obtido (Tabela 1)

Tabela 1: Efeito das condições de queima nas propriedades das cinzas de casca de arroz.

Condições de queima (°C/tempo)	Ambiente de combustão	Propriedades da cinza da casca de arroz	
		Estrutura da sílica	Área superficial (m ² g ⁻¹)
500-600/1 min	Moderada oxidação	Amorfa	122
500-600/1 min	Moderada oxidação	Amorfa	97
500-600/2 h	Moderada oxidação	Amorfa	76
700-800/15 min	Moderada oxidação	Amorfa	42
700-800/15 min	Alta oxidação	Cristalina parcial	10-6
> 800/ > 1 h	Alta oxidação	Cristalina	<5

Fonte: Pouey, 2006.

Devido a essa variação de condições, visualmente também é possível distinguir o material gerado conforme características distintas de obtenção. Levando isso em consideração foi criada uma nomenclatura que faz as seguintes distinções (LERÍPIO, 1996):

- a) Cinza da casca de arroz (CCA): material resultante da combustão completa da casca de arroz, apresentando cor branca acinzentada e granulometria fina;
- b) Casca de arroz carbonizada (CAC): material resultante da combustão parcial da casca de arroz, possuindo cor predominantemente preta e granulometria mais grosseira (ainda se distingue a estrutura original da casca de arroz);
- c) Casca de arroz queimada (CAQ): resultante de uma queima ou combustão

incompleta, que apresenta mistura de cinza (material completamente queimado) com casca de arroz carbonizada (parcialmente queimado), este em maior proporção, e ainda casca de arroz in natura.

É importante frisar que o material coletado livremente em fornos de beneficiamento de grãos é facilmente verificado como uma mistura das três frações descritas anteriormente. As indústrias de beneficiamento colocam as cinzas de casca de arroz produzidas em suas empresas a disposição dos produtores, geralmente a custo zero, e a aplicação deste material nos cultivos agrícolas aparenta ser uma alternativa promissora, já sendo uma prática usual de vários agricultores há algum tempo. A pesquisa sobre o assunto é incipiente; porém, alguns trabalhos demonstram efeitos no suprimento de nutrientes das culturas (DONEGA et al., 2013; SANDRINI, 2010; SANTIN; VAHL, 1985; SILVA et al., 2008; SILVA et al., 2017), melhoria dos teores de matéria orgânica, nutrientes como N, P, K, Ca, Mg e elevação do pH (MOYIN-JESU, 2007).

Além de ter sua aplicação para fins agrícolas, a cinza da casca de arroz também pode surgir como uma opção alternativa na remoção de metais pesados em sistemas aquosos. Como a cinza da casca de arroz possui um elevado teor de sílica (85 a 95%) (DELA et al., 2005), a adsorção dos íons metálicos pode ocorrer pela interação entre as cargas elétricas das espécies de superfície com a os íons da solução. É necessário que haja a presença de cargas negativas ou pares de elétrons (sítios de adsorção) na superfície da sílica para que ocorra a adsorção das espécies metálicas, gerados pela presença de grupos silanóis (-OH). As interações que ocorrem na superfície da sílica são de natureza eletrostática, devido aos pares de elétrons livres dos átomos e ao caráter protônico dos átomos de hidrogênio. Outras características são decisivas na remoção destas espécies metálicas como o pH, tempo de contato, concentração inicial do metal, temperatura e quantidade e natureza do adsorvente (SILVA, 2016). O potencial de remoção destes metais também pode ser creditado à estabilidade química, alta resistência e estrutura granular e porosa das cinzas (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Além do exposto acima, a reatividade das cinzas também depende da condição de queima a qual a casca é submetida. Até 100°C, ocorre a perda de massa inicial resultado da evaporação de água adsorvida. A ignição do material volátil ocorre a cerca de 350°C, dando início à queima da casca de arroz. Entre 400 e 500°C, o carbono residual é oxidado, sendo nesse estágio observada a perda de massa mais substancial. Acima de 600°C pode levar à formação de quartzo e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação de outras formas cristalinas. A sílica presente na cinza da casca de arroz é essencialmente cristalina quando

obtida em temperaturas acima de 800°C. Quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa ou o tempo de exposição à alta temperatura é curto, obtém-se a sílica amorfa (PRUDÊNCIO et al., 2003).

O potencial da cinza da casca de arroz como material adsorvente já vem sendo pesquisado há anos, tanto na remoção de metais (SAHA et al., 2001) como na remoção de corantes e compostos orgânicos (MANE et al., 2007). Os estudos em diversas áreas do conhecimento buscam de um modo geral apresentar produtos sustentáveis, soluções com menor impacto ambiental e econômico ou alternativas onde sejam utilizados resíduos gerados em outras etapas do processo de produção a fim de zerar a geração de resíduos. A utilização de biomassas pirolisadas vem de encontro a essa proposta, pois utiliza biomassas vegetais (resíduos) como matéria-prima para obtenção de produtos que apresentam benefícios comprovados devido ao seu grande poder de adsorção de contaminantes no meio ambiente. Entretanto, além de gerar a cinza, a casca gerada no beneficiamento do grão pode ser utilizada também para a produção de biocarvão, outro material pirolisado em condições específicas.

2.3 BIOCARVÃO DE CASCA DE ARROZ

O biocarvão é termo para designar um bioproduto sólido obtido por aquecimento com pouco ou nenhum oxigênio de biomassa rica em carbono, tal como madeira, palhas, casca de arroz, dejetos animais (SOHI, 2012). Muitos autores auxiliaram na construção de um conceito para este bioproduto, mas somente em 2012 a International Biochar Initiative (IBI) padronizou sua definição: “um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa num meio limitado em oxigênio”. Pode-se dizer que a diferença entre a cinza da casca de arroz e o biocarvão está na existência de controle de temperatura na queima e no meio onde o oxigênio inexistente ou existe em pouca quantidade.

Nos últimos anos diversos estudos têm sido feitos no sentido de avaliar os diversos benefícios e alterações causadas no solo pela adição de biocarvão (ABIT et al., 2012; GOYAL, 2013; MAO et al., 2012; SOHI, 2012; VERHEIJEN et al., 2014). As aplicações mais comuns para o biocarvão relacionam-se com o melhoramento da fertilidade do solo e mitigação da emissão de gases de efeito estufa (GEE) por cultivos agrícolas. A utilização do biocarvão como mitigador da emissão de GEE ocorre devido as propriedades deste carvão que possibilitam o sequestro de carbono no solo. A retenção deste carbono pirolisado pode ser mantida por centenas ou milhares de anos no solo de forma estabilizada. Os efeitos de sua presença no solo proporcionam melhorias na fertilidade, o que garante um maior crescimento das plantas, que

por sua vez, consomem maiores quantidades de CO₂ e necessitam menores quantidades de fertilizantes comerciais. Assim, a aplicação de biocarvão também reduz a emissão de GEE de maior potencial de aquecimento que o CO₂, tais como o N₂O (LAIRD et al., 2009).

A ideia da utilização do biocarvão para o melhoramento do solo não é recente, visto a existência de algumas publicações sobre o assunto desde o início do século XX. Entretanto, o interesse por este assunto foi renovado tendo em vista recentes estudos relativos às terras pretas da Amazônia também conhecidas como Terra Pretas de Índio (TPI) (MAIA et al., 2011). As TPI são solos formados por meio de repetidas ações de indivíduos ao longo do tempo (GRAHAM, 2006; NEVES; PETERSEN, 2006) e possuem o horizonte superficial enriquecido com matéria orgânica em diferentes profundidades, presença de materiais líticos e cacos de cerâmicas (KAMPF et al; 2003). Os locais onde houve a formação deste tipo de solo foram locais de moradia no passado pré-histórico e depósitos de resíduos de origem vegetal (folhas e talos de palmeiras diversas, cascas de mandioca e sementes) e de origem animal (ossos, sangue, gordura, fezes, carapaças de quelônios e conchas), além de uma grande quantidade de cinzas e resíduos de fogueiras (carvão vegetal). Essa grande adição de material orgânico possivelmente contribuiu para a formação de solos altamente férteis, com teor elevado de matéria orgânica estável de origem pirogênica (COSTA; KERN, 1999).

Além das aplicações citadas anteriormente, vários estudos demonstram que o biocarvão também pode ser utilizado na remediação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Compostos orgânicos como pesticidas, antibióticos e fenóis podem ter sua concentração reduzida em sistemas aquosos e no solo por meio de aplicação de biocarvões. A aplicação de biocarvões também mostra resultados positivos em relação a minimização de contaminantes inorgânicos tais como cátions (principalmente metais) e ânions (MOHAN et al., 2014). A afinidade do biocarvão produzido a partir de diferentes fontes de biomassa com inúmeros metais de transição (MOHAN et al., 2014) pode evidenciar a possibilidade de sua utilização a fim de diminuir a concentração de íons ferro na solução do solo em plantios de arroz irrigado e diminuir sua toxicidade a cultura. Com esta prática, o ciclo de cultivo de arroz também diminuiria a quantidade de resíduos como a casca de arroz, utilizada na forma de biocarvão.

2.4 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

O biocarvão, além de ser encontrado em solos alterados pelo homem (ex. TPI), também pode ser produzido via aquecimento controlado de diversos tipos de biomassas vegetais. O

método mais comum para produzir biocarvão é a pirólise. A pirólise pode ser categorizada em pirólise lenta e pirólise rápida dependendo do tempo de queima e da temperatura de aquecimento (QIAN et al., 2015). A pirólise lenta é usada há muito tempo para a produção de biocarvão e é caracterizada por seu processo acontecer entre 400-600°C. A pirólise lenta subdivide-se em pirólise lenta convencional que possui um tempo de residência entre 5 e 30 minutos e a carbonização que possui tempo de residência de horas a dias. A pirólise lenta convencional favorece a formação de carvão, porém produtos líquidos e gasosos também são formados em menores quantidades enquanto que a carbonização resulta somente em carvão sólido (DEMIRBAS; ARIN, 2002). A pirólise rápida é um processo que ocorre entre 850 a 1250°C com variação de temperatura entre 10 e 200°C e tempo de variando de 1 a 10 segundos. A pirólise rápida produz tipicamente uma mistura que contém 60-75% de produto líquido, 15-25% de biocarvão e 10-20% de produtos gasosos não condensados. As principais diferenças entre os dois métodos de pirólise são os rendimentos de biocarvão e bio-óleo: pirólise rápida favorece alto rendimento na produção de bio-óleo enquanto a pirólise lenta favorece alto rendimento na produção de biocarvão (QIAN et al., 2015).

Durante o processo de carbonização, as diferenças estruturais entre as fontes de biocarvão tendem a diminuir, muito embora a constituição química das diferentes biomassas apresente grande variabilidade de acordo com as espécies e partes da planta utilizadas. Logo, diferentes fontes de biomassa resultarão em diferentes biocarvões, com particularidades para o biocarvão obtido (porosidade, tamanho de grão). De forma semelhante, as propriedades físicas como densidade e porosidade também são dependentes do processo de pirólise, pois podem alterar-se conforme a taxa e a intensidade de calor aplicada. No Brasil, a maioria dos carvões são produzidos por meio de pirólise lenta, processo que possui baixa eficiência e rendimento médio de 30%.

Os aspectos químicos da pirólise são muito complexos, visto a grande variabilidade de estruturas de biomassa utilizadas e também pela complexidade das reações que ocorrem durante o processo e que ainda não estão totalmente compreendidas (MAIA et al., 2011). Os componentes encontrados nas plantas (em sua maioria lignina, celulose e hemicelulose) seguem as seguintes etapas de reação durante o processo de pirólise:

- a) desidratação: etapa endotérmica que geralmente ocorre entre 50 a 150 °C, onde moléculas livres de água e componente de baixo peso molecular são perdidas;
- b) degradação da hemicelulose: etapa exotérmica que inicia em aproximadamente 150 °C atingindo seu ápice de perda de massa em 275 °C, produzindo predominantemente

compostos voláteis como dióxido de carbono;

c) degradação da celulose: etapa endotérmica que ocorre em 280 e 500°C e que atinge o pico em torno de 350 °C;

d) degradação da lignina: etapa exotérmica lenta que ocorre em 200 a 500°C e o máximo de energia é liberada aos 365 °C; (TACCINI, 2010).

Considerando os produtos das reações descritas, é possível afirmar que a pirólise resulta em um produto de estrutura semelhante ao grafite, baixa relação O/C e H/C e alguns grupos funcionais orgânicos (MAIA et al., 2011).

2.4.1 Parâmetros que afetam a pirólise

Como em qualquer reação química, algumas condições são fundamentais durante a pirólise. Parâmetros como temperatura, tempo de reação, tamanho de partícula e outros mais influenciam na obtenção do biocarvão por meio deste processo. Estes parâmetros não somente estão ligados diretamente ao rendimento do processo como também a qualidade do produto da pirólise (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Baixa temperatura associada a um tempo maior de contato entre o vapor e o resíduo são fatores indicados como contribuintes a uma maior produção de biocarvão (ENCINAR et al., 1996). Um aumento no tempo de permanência deste vapor auxilia na repolimerização dos constituintes da biomassa, enquanto que em situações onde este tempo é menor esta repolimerização dos constituintes da biomassa não é completa, diminuindo assim o rendimento do processo de obtenção do biocarvão (PARK; PARK; KIM, 2008). Outros estudos observaram, porém, que o tempo de queima afeta somente a composição dos produtos líquidos e gasosos, não afetando significativamente a produção de biocarvão significativamente (MOHAMED et al., 2013; TSAI et al., 2007). O tempo de queima também influencia diretamente na formação de micro e macroporos. Um maior tempo de queima promove um aumento no tamanho dos poros do carvão formado (TSAI et al., 1997). Como o efeito do tempo de queima está intimamente ligado a outros parâmetros, tais como temperatura e taxa de aquecimento, é desafiador fazer afirmações sobre o papel exclusivo sobre o tempo de queima na produção de biocarvão (FASSINO et al., 2009).

O tamanho da partícula do resíduo a ser pirolisado é algo que necessita de alguns cuidados, visto que representa uma variável responsável pela taxa de entrada de calor na

biomassa. Com o aumento do tamanho de partícula, a distância entre a superfície da biomassa por onde entra o calor e o núcleo da partícula aumenta, o que retarda o rápido fluxo de calor, havendo um gradiente de temperatura e essa diferença é um dos fatores que auxiliam na formação do carvão. Um outro efeito verificado com o aumento deste diâmetro é que o vapor formado com o início da pirólise protagoniza um número maior de reações secundárias devido ao aumento da camada de carvão, fato que resulta em um percentual maior de carvão formado (ENCINAR; GONZALEZ; GONZALEZ, 2000). Embora a grande maioria dos estudos nos mostrem que existe um incremento no rendimento da produção do biocarvão com o aumento do diâmetro de partícula, alguns artigos descrevem que ocorre exatamente o contrário (ŞENSÖZ; ANGIN; YORGUN, 2000; SENSOZ; KAYNAR, 2006) e também alguns autores descrevem que não existe variação significativa pela mudança desta variável (AYSU; MASUK, 2014; ENCINAR, 2000).

A taxa de aquecimento funciona de forma importante na pirólise da biomassa visto que influencia diretamente na natureza e composição do produto final. Em baixas taxas de aquecimento, as reações secundárias da pirólise podem ser reduzidas ou extintas, como também podem diminuir reações de termólise e conseqüentemente aumentar a produção de biocarvão. Altas taxas de aquecimento auxiliam a fragmentação do biocarvão formado, aumentando a fração líquida e gasosa da mistura, limitando a formação de carvão (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). Uma alta taxa de aquecimento provavelmente reforça a despolimerização da biomassa em componentes voláteis os quais finalizam e/ou retardam a produção de biocarvão. Nessa condição, também ocorrem as reações secundárias que auxiliam a formação de componentes gasosos. O efeito da taxa de aquecimento na produção de biocarvão é mais avaliado e noticiado em baixas temperaturas (AYLLON et al, 2006).

O aumento da temperatura durante a pirólise diminui a produção de biocarvão, assim como facilita o craqueamento de moléculas maiores de hidrocarbonetos favorecendo a fração líquida e gasosa da mistura formada durante este processo. Por exemplo, quando a temperatura de queima da casca de avelã é elevada de 400°C para 700°C ocorre a redução de 10% na produção do biocarvão (BREBU; VASILE, 2010). Em altas temperaturas, o biocarvão formado durante as reações primárias da pirólise passa pelas reações secundárias aumentando a quantidade de gases e líquidos produzidos, consumindo o carvão sólido já formado. Baixas temperaturas são adequadas para a maior produção de biocarvão, pois em altas temperaturas a alta energia fornecida pode vir a quebrar as pontes de ligação, fazendo com que compostos se desprendam na forma volátil, o que contribui para a menor quantidade de carvão formada. Vários estudos foram realizados com o intuito de definir a melhor faixa de temperatura durante

o processo de pirólise, porém esta é uma tarefa difícil visto que se deve levar em conta também a composição e a natureza da biomassa empregada no processo (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

2.4.2 Propriedades do biocarvão

Para determinar as propriedades do biocarvão é importante conhecer a composição química da biomassa empregada na pirólise, como a quantidade de polissacarídeos, lignina, hemicelulose, cinzas, etc., pois a degradação térmica depende destes valores. Por exemplo, biomassas ricas em lignina, como a casca do arroz, são conhecidas por produzirem carvões com maior poder calorífico (NOVOTNY et al., 2015) e biomassas com alto teor de celulose sofre pirólise de forma mais rápida que biomassas com alto teor de lignina (GANI; NARUSE, 2007).

A composição e o tipo da biomassa utilizada na obtenção do biocarvão pode influenciar diretamente na composição e natureza dos produtos da pirólise. A maioria das biomassas são de origem florestais como hastes, galhos, cascas, folhas de diferentes espécies arbóreas. Outra importante fonte de biomassa provém dos cultivos agrícolas, onde partes como talos, palhas e cascas também são utilizadas em várias partes do mundo (VASSILEV et al., 2012). Estudos sobre a estrutura da biomassa revelaram que a celulose, a lignina e a hemicelulose são os principais componentes da biomassa que influenciam o rendimento dos produtos da pirólise (SANTOS et al., 2013). A celulose é o maior constituinte das biomassas derivadas de plantas, mas a lignina é um constituinte importante em biomassas derivadas de espécies florestais. Celulose é um polissacarídeo não-ramificado muito estável, formado por unidades de D-glicose ligadas por pontes β -1,4 e seu percentual formados da biomassa varia entre 40 e 60 %. Ligadas as celulosas, estão as hemiceluloses que são polissacarídeos heterogêneos estruturados principalmente por hexoses e pentoses arranjadas em cadeias mais curtas e ramificadas. São menos estáveis e são responsáveis por 20 a 40 % dos constituintes da biomassa. A lignina é um biopolímero estruturalmente mais complexo que os polissacarídeos e também mais resistente a degradação térmica, pois é um polifenol ligado a unidades de fenil-propano por fortes ligações covalentes. A lignina é o segundo componente mais abundante na biomassa, variando entre 18 e 40 % e deriva-se de três álcoois principais: p-coumaril, coniferil e sinapil. A proporção entre esses compostos aromáticos depende da morfologia e botânica da planta empregada na biomassa (NOVOTNY et al., 2015).

A composição elementar do biocarvão é formada em quase sua totalidade por carbono, oxigênio e hidrogênio. Existe uma correlação positiva entre o conteúdo de carbono e a

temperatura de pirólise, o que indica um incremento no conteúdo de carbono no biocarvão com o aumento da temperatura, enquanto ocorre um decréscimo do teor de hidrogênio e oxigênio com esse aumento de temperatura (AHMED et al., 2016). A variabilidade de compostos químicos que fazem parte da estrutura do biocarvão é muito grande. Em biomassas como cana de açúcar, palha e casca de arroz é possível encontrar diversos compostos originados por polissacarídeos como 2,3- dihidrobenzofurano, 3-furaldeído e compostos derivados de lignina tais como 2-metóxfenol, 4-metóxfenol, 2-metóxi-4-(1-propenil) fenol, sendo o 2-metoxifenol o principal componente na cana de açúcar, na palha e casca de arroz. Quando a pirólise ocorre a 450 °C ocorre o aparecimento de outros inúmeros compostos, tais como: fenóis variados, hidrocarbonetos poliaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno e xileno. Porém, não se pode afirmar que tal comportamento é fixo, pois depende do tipo de biomassa (JEONG; DODLA; WANG, 2016).

A elevada razão entre hidrogênio e carbono (H/C) indica um alto número de grupos alquilas (TAN et al., 2015), enquanto que uma elevada razão entre oxigênio e carbono (O/C) indica a presença de diversos grupos funcionais oxigenados como hidroxilas, carbonilas e carboxilas, aumentando assim o valor de capacidade de troca de cátions (CTC) do biocarvão (LEE et al., 2010). O aumento de temperatura diminui os valores de H/C e O/C. Valores de H/C para casca e palha do arroz que, antes da pirólise, variavam entre 0,58 e 0,72 passam a faixa de valores entre 0,16 e 0,23 após a pirólise em 750 °C e o valor de O/C antes na faixa de 0,64 a 1,20 passa para valores entre 0,08 e 0,13 (JEONG; DODLA; WANG, 2016). A redução do valor de H/C implica em maior estabilidade estrutural no biocarvão em relação a biomassa não pirolisada devido ao aumento de estruturas aromáticas que são formadas durante a queima (KLOSS et al., 2012) enquanto que a redução do valor de O/C indica um maior grau de carbonização devido a eliminação de grupos funcionais hidrofílicos da biomassa por efeito da queima (CANTRELL et al., 2012). Com o aumento da temperatura de 450 °C para 750°C foi demonstrado que as variações dos valores de H/C e O/C dentre biocarvões de diferentes fontes de biomassa tornam-se menores, indicando que as características de aromaticidade e polaridade ficam mais homogêneas em temperaturas mais altas (JEONG; DODLA; WANG, 2016).

A partir de um estudo comparativo entre diferentes tipos de biomassa pirolisadas em diferentes tipos de processos foi recomendado que o biocarvão com valores de H/C menores que 0,6 e valores de O/C menores que 0,4 poderiam ser adequados para melhoramento do solo e sequestro de carbono (SCHIMMELPFENNIG; GLASER, 2012). Com base nesta recomendação, um outro estudo averiguou que tais valores são atingidos em 450 °C em biocarvão de palha e casca e arroz (JEONG; DODLA; WANG, 2016).

A morfologia e as mudanças nas estruturas de superfície no biocarvão também podem ser influenciadas pela temperatura de pirólise (LIU; ZHANG; WU, 2010). Em geral, a área superficial aumenta com o aumento temperatura de pirólise. A destruição de alquilas alifáticas, de grupamentos ésteres e a exposição do núcleo aromático das ligninas devido a alta temperatura de pirólise pode ser a causa do incremento da área superficial do biocarvão (JOSEPH; LEHMANN, 2009). Outros estudos atribuem este efeito à formação de canais na estrutura do biocarvão devido a volatilização de substâncias incluindo a celulose, lignina e hemicelulose vindas da biomassa (AHMAD et al., 2012; CHEN et al., 2012). Estes canais estruturais facilitam o melhoramento da área superficial e a estrutura de poros (LI et al., 2013), diminuindo o tamanho dos poros na estrutura do biocarvão mas aumentando a sua porosidade total devido ao lançamento de compostos voláteis durante a carbonização (AHMAD et al., 2012).

Em estudo com amostras de casca de arroz, ocorreu um incremento na área superficial do biocarvão, com a mudança da temperatura de 450 °C para 750 °C, de 22,9 m² g⁻¹ para 164,1 m² g⁻¹ (JEONG; DODLA; WANG, 2016). Esta mudança foi maior que a verificada em biocarvão obtido com biomassa de casca de semente de algodão, que apresentou mudança de 48,2 m² g⁻¹ para 84,4 m² g⁻¹ em uma temperatura que variou de 200 °C a 800 °C (SPOKAS et al., 2011). No biocarvão da casca de arroz encontrou-se poros com tamanhos em torno de 20 nm e durante a pirólise com incremento de temperatura de 450 °C para 750 °C houve um ganho de 2 nm (JEONG; DODLA; WANG, 2016). Estudos verificaram que há um ganho significativo no tamanho dos poros em materiais cujo poros sejam menores que 50 nm (GRAY et al., 2014) e também verificaram que o tamanho destes poros é indiferente, dependendo apenas do tipo de biomassa empregada (JEONG; DODLA; WANG, 2016).

A capacidade de troca de cátions (CTC) do biocarvão é a quantidade de cargas negativas do material que podem ser neutralizados por cátions trocáveis, melhorando a capacidade do solo de trocar e captar nutrientes como amônio, cálcio e potássio (BRADY; WEIL, 1984). As interações químicas que o biocarvão realiza com os outros compostos e elementos é provavelmente um efeito da CTC (JEONG; DODLA; WANG, 2016). Dados publicados mostram que a CTC do biocarvão é bastante variável, indo de 71 mmol kg⁻¹ (CHENG et al., 2008) até 34 cmolc kg⁻¹ (GUNDALE; DELUCA, 2006). Os solos podem variar sua CTC de 3 a 40 cmolc kg⁻¹, embora em solos orgânicos este valor possa ultrapassar os 100 cmolc kg⁻¹ (BRADY; WEIL, 1984). Nas terras pretas de índio da Amazônia, o valor reportado de CTC está entre 10-15 cmolc kg⁻¹, significativamente maior que o valor encontrado em latossolos (oxisols) adjacentes (1-2 cmolc kg⁻¹).

É bem provável que o melhoramento do solo pelo biocarvão também aumente a CTC do solo, embora o período de tempo sobre o qual isso ocorra ainda seja desconhecido (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011). O biocarvão obtido a partir de resíduos de cana de açúcar apresentou valores altos (83 a 113 cmolc kg^{-1}), enquanto que o biocarvão obtido a partir de palha de arroz (48 a 68 cmolc kg^{-1}) e casca de arroz (30 a 62 cmolc kg^{-1}) apresentaram valores menores. Com a mudança de temperatura durante a pirólise, assim como as demais propriedades, a CTC do biocarvão também vai se alterando. Para resíduos de cana, palha e casca de arroz, o pico do valor da CTC ocorreu aos 550 °C (JEONG; DODLA; WANG, 2016) enquanto em um outro estudo feito com outros tipos de biomassa (casca de amendoim, soja e canola), apresentou a maior mudança na CTC do biocarvão aos 500 °C em um processo de pirólise que foi dos 300-700 °C (YUAN; XU; ZHANG, 2011). Outros autores contrariam a afirmação de que existe um incremento da CTC com o aumento da temperatura. Em uma pirólise com palha de trigo, resíduo arbóreo e cama de frango foi detectado a tendência de diminuição do valor de CTC (KLOSS et al., 2012; SONG; GUO, 2012) e a explicação para tal fato é a de que provavelmente houve a perda de grupos funcionais acídicos, devido a determinada temperatura de pirólise e a composição da biomassa utilizada no processo (JEONG; DODLA; WANG, 2016).

Considerando a diversidade de fatores que influenciam na composição do biocarvão sob condições controladas, tais como composição da biomassa, temperatura, taxa de aquecimento, tempo de queima, etc é difícil afirmar sem ensaios analíticos a composição estrutural, propriedades químicas e físicas de biocarvões provenientes de processos onde biomassas são pirolisadas sem controle rígido de condições.

2.4.3 Uso de biocarvão na mitigação de contaminantes

O biocarvão pode ser utilizado como mitigador de alguns problemas ambientais, tais como poluição de água e solos, pois possui propriedades que permitem atuar como um já comprovado adsorvente para um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos (AHMAD et al., 2014). Ao contrário do carvão ativado, a área superficial do biocarvão não é muito grande (menor que 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), fato que pode limitar sua utilização como um adsorvente na remoção de contaminantes. Porém, isto é contrabalançado pelo alto número de grupos de superfície oxigenados, como carboxilas, hidroxilas e fenóis e estes grupos têm sido comprovadamente sítios de ligação para esses contaminantes no solo (UCHIMIYA et al., 2011).

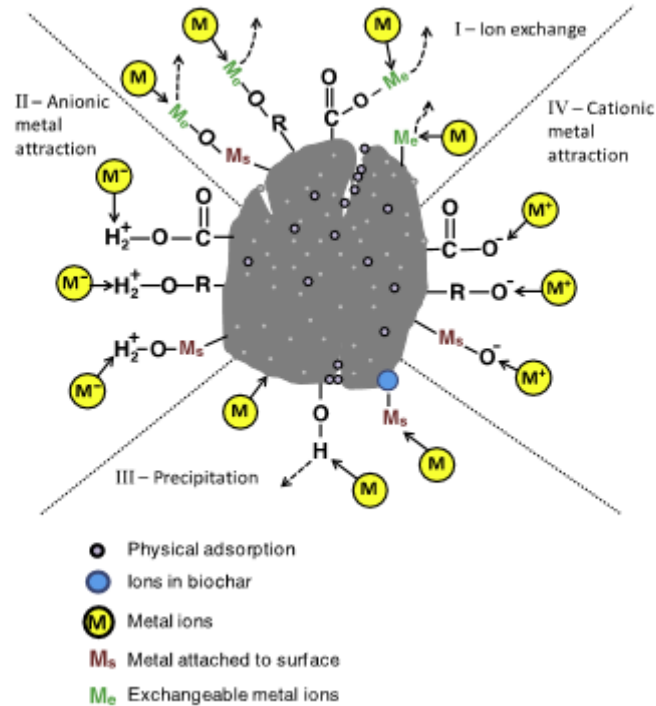
Diferentemente de contaminantes orgânicos, metais não são bio-degradáveis e sua

biodisponibilidade faz com que eles sejam altamente tóxicos para os demais organismos (ZHANG et al., 2013). Estudos com avançadas técnicas espectroscópicas têm sido utilizados para elucidar melhor a capacidade adsorção e mecanismos de ligação entre metais pesados e biocarvão (IPPOLITO et al., 2012). LIMA; BOATENG; KLASSON, (2010) compararam diferentes biocarvões derivados de cama de frango, broto de alfafa, espigas de milho, palha de milho, bagaço e arbustos de guaiúle, palha de soja e seus respectivos biocarvões na forma ativada para avaliar a absorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Os biocarvões na forma ativada apresentaram maior capacidade de adsorção devido a sua maior área superficial e mais fácil acesso a seus grupos funcionais. O Cu apresentou maior afinidade com o biocarvão quando comparado aos demais metais divalentes e isso pode ser atribuído a formação de complexos de superfície entre o Cu^{2+} e grupos funcionais ativos (-COOH e -OH) no biocarvão (TONG et al., 2011). Por meio de espectroscopia de raio X investigou-se que a sorção do Cu^{2+} é dependente do pH, pois o mesmo Cu^{2+} sofre sorção pelo grupo funcional orgânico do biocarvão em pH entre 6 e 7, enquanto que compostos formados por cobre (CuO e $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) precipitam com valores de pH entre 8 e 9 (IPPOLITO et al., 2012). O tamanho do raio iônico também é um parâmetro importante na adsorção de metais pelo biocarvão, pois geralmente quanto menor o raio iônico do metal maior a capacidade de adsorção do metal devido a eficiente penetração nos poros do biocarvão (KO et al., 2004; NGAH; HANAFIAH, 2008).

De uma forma geral, quatro diferentes mecanismos foram propostos para explicar a interação entre metais e biocarvão (Figura 1) : (I) Complexação de esfera externa (atração eletrostática) devido a troca de elementos como K^+ e Na^+ presentes na estrutura do biocarvão, (II) co-precipitação e complexação de esfera interna de metais com a matéria orgânica e óxidos minerais do biocarvão, (III) complexação do metal com grupos funcionais como hidroxilas e carboxilas na superfície do biocarvão e (IV) precipitação como chumbo-fosfato-silicato ($5\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$) (AHMAD et al., 2014). Em sistemas aquosos, precipitação de Pb^{2+} com fosfato em biocarvão derivado de esterco (enriquecido com P) tem sido reportados (CAO; HARRIS, 2010). Semelhante ao comportamento do Pb e Cu, o Hg dissolvido em água pode precipitar-se nas superfícies como $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ou HgCl_2 em superfícies alcalinas de biocarvões que contenham alto teor de cloro (KONG et al., 2011). A sorção do Cr (VI) no biocarvão tem sido atribuída a ligação do mesmo a sítios de carga negativa em sua superfície e posterior redução a Cromo (III) devido a quantidade de grupos funcionais oxigenados (-O) (CHOPPALA et al., 2012).

Figura 1: Mecanismos postulados sobre interações do biocarvão com contaminantes inorgânicos. I – troca de metal (forma iônica) entre metal a ser adsorvido e metal trocável na estrutura do biocarvão. II – atração eletrostática do metal na forma aniônica. III – precipitação do metal e IV – atração eletrostática do metal na forma catiônica.



Fonte: AHMAD et al., 2014.

O biocarvão, quando em sistemas aquosos, sofre um “inchaço” e isso aumenta sua superfície de absorção em relação ao biocarvão seco, devido a abertura de poros pré-existent em sua estrutura, por isso, nos solos o biocarvão pode ter um efeito diferente na mobilidade dos metais quando comparado a meios aquosos. Poucos estudos foram publicados relacionando a aplicação de biocarvão com a dinâmica dos íons de Fe em cultivos de arroz, porém diversos estudos mostram a aplicação de biocarvão para a eficiente remoção de diversos metais de mesma valência (2+) que o ferro presente na solução do solo em sistemas aquosos, como por exemplo, Cd, Zn, Cu e Pb (MOHAN et al., 2014). BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES (2010) aplicaram biocarvão derivado de madeira de lei em um solo contaminado com diversos elementos (As, Cd, Cu, Zn), onde Cu e As continuaram móveis e Cd e Zn foram imobilizados. O transporte de Cu está relacionado ao alto teor de carbono orgânico dissolvido e ao aumento de pH que ocorre devido a aplicação do biocarvão, enquanto a lixiviação de As foi atribuída ao aumento do pH do solo para 7,5. Por outro lado, o aumento do pH causou diminuição da solubilidade e mobilidade de Cd e Zn (PARK et al., 2011). O aumento da mobilidade do As foi atribuído ao aumento do pH e também ao efeito competitivo encontrado

com o fosforo (P) e além disso, o biocarvão pode reduzir o As (V) para As (III), aumentando assim a mobilidade do As no solo (ZHANG et al., 2013).

O principal mecanismo de retenção do Cu é a atração eletrostática entre as cargas positivas do metal e as cargas negativas na superfície do biocarvão (UCHIMIYA et al., 2011) e ele é muito influenciado pelo conteúdo de carbono do biocarvão aplicado. Geralmente, os biocarvões produzidos a temperaturas menores que 500 °C possuem um alto conteúdo de carbono orgânico dissolvido, o qual pode facilitar a formação de complexos solúveis de cobre (BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010). É necessário salientar que, por outro lado, existem autores que afirmam que este alto conteúdo de carbono dissolvido pode vir a contribuir para o fechamento dos poros e redução da adsorção de Cu pelo biocarvão (BOLAN et al., 2011; CAO et al., 2011).

A temperatura de pirólise utilizada na obtenção do biocarvão é um fator que influencia os mecanismos de adsorção dos metais. O efeito da temperatura de pirólise na retenção do Pb por biocarvão derivado de cama de frango produzido entre 350 e 650 °C foi estudado e seus autores concluíram que o biocarvão produzido em baixas temperaturas favorece a imobilização do Pb. O aumento da liberação de elementos como P, K e Ca em biocarvões produzidos a baixas temperaturas é associado a alta estabilização do Pb (UCHIMIYA et al., 2012). O pH do solo é um fator muito importante na mobilidade dos metais. Na maioria das vezes, o pH do biocarvão é alcalino e isso favorece o efeito de calagem no solo, imobilizando vários metais e tornando móveis os aniões no solo (ALMAROAI et al., 2014).

O biocarvão também se mostra como um potencial mitigador da contaminação de solos por Cr, pois a sua estrutura apresenta diversos grupos funcionais com possibilidade de doação de elétrons (CHOPPALA et al., 2012). O aumento da disponibilidade de prótons para a redução do Cr (VI) pode ser atribuído a presença de vários O⁻ de caráter ácido (carbonila, hidroxila, carboxila e fenol) (BOEHM, 1994). Mesmo não ocorrendo a redução, é importante indicar que o cromo (VI e III) possuem baixa solubilidade e, em ambos os casos, sua mobilidade é reduzida (CHOPPALA et al., 2012).

Uma questão que merece grande atenção é a grande afinidade e capacidade de interação do biocarvão com os mais variados nutrientes que podem vir a causar desequilíbrios nutricionais às plantas (KUPPUSAMY et al., 2016). Embora existam evidências de que os íons Fe²⁺ presentes na solução do solo em cultivos de arroz podem ser adsorvidos ou complexados deixando de causar toxidez às plantas, é necessário também avaliar a dinâmica dos macronutrientes (N, P, K, Ca e Mg) e demais micronutrientes (Zn, Mn e Cu) para eliminar a possibilidade de deficiência nutritiva nas plantas. Existe a necessidade de monitorar

especialmente os micronutrientes que possuem um comportamento químico semelhante ao ferro em relação aos fenômenos de interação com o biocarvão, pois por terem uma concentração menor na solução do solo a possibilidade de carência destes micronutrientes é aumentada.

Tendo em vista todo o exposto nesta revisão, este trabalho busca contribuir para o entendimento da dinâmica dos nutrientes e do ferro em cultivos de arroz irrigado mediante a aplicação de materiais que sofreram pirólise em condições não controladas e em condições com tempo e temperatura controladas, no caso, as cinzas e o biocarvão da própria casca de arroz, respectivamente.

3 HIPÓTESES

A aplicação de biocarvão e cinzas de casca de arroz reduzirá a concentração de Fe^{2+} na solução do solo alagado, amenizando os riscos de toxidez em plantas de arroz irrigado e também reduzirá a concentração de alguns micronutrientes (como Zn, Mn e Cu), sem causar efeitos significativos sobre a concentração de outros nutrientes (como N, P e K) tendo em vista a grande afinidade que os biocarvões possuem com cátions metálicos (complexação), enquanto que nutrientes como N, P e K ficarão mais lábeis devido a ocorrência de atrações eletrostáticas, ou seja, ligações mais fracas.

A capacidade de redução da concentração de Fe^{2+} na solução do solo será menor para as cinzas obtidas em condições não controladas (queima em secadores) em relação ao biocarvão obtido sob condições controladas (500 °C por 1 hora) por causa da maior carbonização total da casca de arroz graças a falta de controle na temperatura e conseqüente menor formação de grupos funcionais de superfície.

4 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo são:

- a) caracterizar o biocarvão (condições controladas) e as cinzas (condições não controladas), quanto a área superficial específica, grupos funcionais, poder de neutralização, capacidade de troca de cátions, teor de cinzas, estrutura e composição.
- b) avaliar a capacidade do biocarvão e das cinzas em adsorver o Fe e outros nutrientes (N, P, K, Mn, Cu, Zn, Mg e Ca) em solução.
- c) avaliar as concentrações de Fe e outros nutrientes (N, P, K, Mn, Cu, Zn, Mg e Ca) na solução do solo ao longo de 64 dias do ciclo de cultivo do arroz com e sem a aplicação de biocarvão e cinzas.
- d) avaliar os teores de Fe e demais nutrientes (N, P, K, Mn, Cu, Zn, Mg e Ca) em plantas de arroz cultivadas durante 64 dias com e sem a aplicação de biocarvão e cinzas no solo.

5 RESULTADOS

5.1 ESTUDO I

CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERIZATION OF BIOCHAR AND ASH FROM RICE HUSK AND THEIR POTENTIAL TO ADSORB IRON^{T*}

ABSTRACT

Most of the rice produced in Brazil is cultivated by flood irrigation system, whose anaerobic environment converts iron (Fe) in reduced form (Fe^{2+}) present in the minerals of soil making it soluble. The Fe^{2+} , in excess can be toxic to rice plants, consequently decreasing its productivity. Pyrolyzed materials from residues, such as rice husk, can be an economically viable and environment friendly option to diminish iron availability in soil solution, provided if they have appropriate characteristics. In this study, rice husk biochar (RHB) and rice husk ash (RHA1 and RHA2) were characterized in relation to several physical and chemical parameters and iron adsorption capacity. The different oxygenation conditions in obtaining the materials resulted in chemical and physical differences (e.g. biochar carbon content of 46% while in ashes 16% and 0.93%); but there were no significant differences found in the adsorption capacity of iron in aqueous solution.

Keywords: flooded rice; iron toxicity; organic amendments; Langmuir isotherm

1. Introduction

The production cycle of rice in Brazil annually generates about 1.5 million tons of husk and provides about 300,000 tons of ash after burning this husk in furnaces or boilers of grain processing industries (Irga, 2019). When the rice husk is burnt under uncontrolled conditions, much of the organic matter is removed, i.e. lignin and cellulose are oxidized and the resulting material is composed of primarily silica (up to 95%) and other components such as Fe, Al, Ca

* Artigo formatado de acordo com as normas da revista *Journal Environmental Management*.
(<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-environmental-management>)

and K oxides (Silva, 2016) in variable quantity according to cultivation conditions, soil, harvest and methods of burning (Islabão, 2013).

In general, rice husk ash is a material of difficult degradation, with high specific surface area, porous structure and some metal retention capacity (Della et al., 2002). When burning of organic materials occur in a controlled environment i.e. temperature, time in a regime of little or no oxidation (pyrolysis), the production of biochar occurs. Biochars, generally have a higher carbon content in relation to ash, high CEC, high porosity and high complexing ability with metals. Although these materials are obtained from biomass composed predominantly of cellulose, lignin and hemicellulose (Santos et al., 2013), other factors, such as rate of heating, temperature and time of burning, can result these biochars with very different characteristics even though they originate from the same type of biomass.

Ashes and biochars have a property highly valued in environmental studies that is adsorption capacity of polluting elements or substances. The use of biochars for removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solutions has proved to be efficient for a large group of substances, such as dyes, pesticides and heavy metals (Santos et al., 2006; Tan et al., 2015). Studies using rice hulls ash as adsorbent material in solutions were also performed, due to the high amount of silica present in the husk ash. The adsorption of lead and mercury in aqueous systems (Feng et al., 2004) and the stabilization of lead and zinc (Bosio et al., 2014).

The interaction of these materials with the metals can be credited with the interaction of the cations with the silanols (Si-OH) groups present in ash structure or with organic functional groups such as hydroxyls (-OH) and carboxylic acids (-COOH) including the possible presence of functional groups of mineral oxides (Ahmad et al., 2014). Recent studies evaluating adsorption of numerous metals such as Cr, Cu, Pb, Hg, Zn and As by activated carbon also showed efficiency; however, the proper destination of these coals with adsorbed metals

becomes costly. Therefore, studies with adsorptive materials obtained locally and available on a large scale without prior preparation and subsequent disposal are necessary (Mohan et al., 2014).

In rice cultivations irrigated by soil flooding, occurrence of anaerobic conditions, the Fe^{3+} ions reduces to Fe^{2+} , a more soluble chemical species and, consequently, more subject to absorption by the plants, being able to cause toxicity and a loss in the production of up to 20% of the potential (Wolter, 2010; Sousa et al., 2012). The toxicity to rice plants can occur directly by the adsorption of the ions by the plant or indirectly that occurs when there is a generalized deficiency of nutrients caused by the high iron content in the soil solution (Wolter, 2010).

In this context, we hypothesized that rice husk ash and/or biochar could be used as alternatives in iron toxicity mitigation in irrigated rice, provided they have propitious characteristics and ability to adsorb iron released by the reduction of iron in soil.

The objectives of this study were: i) to characterize ash and rice husk biochar in relation to parameters such as elemental composition, ash content, functional groups, neutralization capacity, surface area, degree of crystallinity and active sites of these materials; and, ii) to evaluate the adsorptive capacity of these materials in relation to Fe^{2+} ions in solution.

2. Material and Methods

2.1. Collection of rice husk ash and biochar

Both rice husk ashes (RHA1) and (RHA2) were collected from the rice trade companies in south of Brazil, respectively in which rice husk is used in furnaces to generate heat for grain processing. The firing conditions in these locations do not have controlled temperature or time. The ash is disposed on the ground of companies in open air and collections were randomly carried out in piles, being packed in plastic bags for transportation and subsequent analysis. There was no pretreatment or drying was done on material.

A biochar (RHB) was prepared from rice husk under slow pyrolysis conditions. The husks were pre-air dried and then pyrolyzed for 1 hour at 500 °C in a muffle furnace (Jung brand, model 7549) with 10 °C min⁻¹ increase in temperature.

2.2. Chemical and physical characterization of materials

Total carbon (C) and nitrogen (N) contents of ashes/biochar were determined using elemental Analyzer (Flash model EA-1112, Thermo Scientific). After burning of a sample of 200 mg of each material in muffle at 500 °C for 8 hrs and digestion was carried out with nitric acid + hydrogen peroxide (Enders et al., 2012), and calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), manganese (Mn), copper (Cu) and zinc (Zn) were measured by atomic absorption spectrometer (AAAnalyst 200 - PerkinElmer) and phosphorus (P) by using spectrophotometer (BEL Model S05) according to the the MURPHY; RILLEY method (1962).

The cation exchange capacity (CTC) was determined according to Silva (2009) and the neutralization power (NP) was determined by the same procedure used for correctives described by Map (2007); however, the solutions used had to be diluted in relation to the original methodology, given the low neutralization power of the materials. Surface acid groups (carboxylic acids, phenols and lactones) were estimated by return titration as described in Boehm (1994). Determination of the ash content made according to ASTM D3172-13 (American Society for Testing and Materials - ASTM D3172, 2013). The specific surface area (SSA) was determined by the BET procedure in an automatic determiner (Quantachrome Instruments) at the Ceramic Materials Laboratory (LACER) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).

The biochar and ashes samples were characterized by X-ray diffraction (X-ray diffraction DXA, Advance Bruker), after milling in mortar and pistil, sieved in 45-micron mesh and powdered in the equipment. The analyzes were performed at room temperature with a

copper tube ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ radiation), in a range of 2θ of 10° - 70° , with resolution of 0.02° and 0.6 s count time. The samples were also grinded in mortar and pestle, mixed with potassium bromide (KBr), pressed and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in spectrophotometer (Spectro One model, Perkin-Elmer) to identify functional groups at the Department of Material Engineering of the Franciscan University (UFN).

The samples were also evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for surface characterization (qualification and quantification of the functional group elements on the surface of the solid material), as well as determination of the content of Si and O in the samples at the Department of Inorganic Chemistry of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). For the evaluation by XPS, previously grinded samples were placed in a spectrophotometer (Omicron-SPHERA), using an Al $K\alpha$ radiation source (1486.6 eV) with an application to the anode 225 W (15 kV, 15 mA). The pressure used during the analyzes was between 10^{-8} and 10^{-9} mbar. The detection angle of the photoelectrons (Θ) relative to the sample surface was set at 53° for all measurements. All binding energies on the spectra are referenced to C1s at 284.8 eV.

2.3. Iron adsorption capacity

Iron adsorption isotherms were determined using 0.5g aliquots of previously grinded triplicate sample of biochar/ash which were added to snap-cap flasks containing 50 mL of Hydrated Iron Penta Sulfate solution ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) of 0, 5, 10, 20, 40, 80 and 120 mg L^{-1} concentrations. After stirring on a horizontal shaker for 24 hours at room temperature (23°C), a 20 mL aliquot was filtered on cellulose membrane ($0.2 \mu\text{m}$) and the iron concentrations of the solutions were determined by atomic absorption spectroscopy. The initial pH of the iron solution was measured and that was around 3.8. From the experimental data, the equations were adjusted according to the Langmuir model (Sparks, 2003):

$$Q = \frac{K \times C_{\max} \times C_{\text{sol}}}{1 + K \times C_{\text{sol}}} \dots\dots\dots (1)$$

Where

Q = amount of Fe²⁺ in equilibrium; C_{max} = maximum sorption capacity of Fe²⁺; K = constant related to the affinity of the biochar/ash for Fe²⁺; C_{sol} = concentration of Fe²⁺ in the solution.

The parameter C_{max} is related to the maximum adsorption capacity and KL (Langmuir's constant) is the ratio between the adsorption kinetic constant and kinetic desorption constant (Choy, 1999). The separation factor (RL) was also calculated. This parameter is used to predict the nature of adsorption (spontaneity) and is defined according to the equation (Sivaraj, 2001):

$$RL = \frac{1}{1 + K \cdot C_{\max}} \dots\dots\dots (2)$$

If RL > 1: unfavorable isotherm; RL = 1: isotherm is linear; and 0 < RL < 1: isotherm is favorable.

A sample of the ashes and biochar used in the isotherm experiment was oven dried (60 °C) for evaluation by XPS by the same procedure described above.

2.4. Statistical Analysis

The values obtained in the nutrient analyzes of the ashes and the biochar were submitted to analysis of variance (ANOVA) and, when necessary, the means comparison was performed by the Tukey test (5% level of significance).

3. Results and Discussion

3.1. Chemical and physical characterization of materials

The RHB presented higher C content, followed by RHA1 and RHA2 (Table 1), which was expected because the higher oxygenation during the burning of these materials in the production of the ash guaranteed conditions of greater oxidation of carbon and its release in the form of CO₂. Virtually no N was detected in ashes, while a low concentration still persisted in biochar. Unlike C and N, higher Si content was verified in both ashes. There was no significant difference in Mn, Mg, Ca, Cu, Fe, K, P contents among materials, which presented in relatively low concentrations, except for P and K, which presented higher values. The higher concentration these elements in biochar and ashes compositions justify their fertilizer effects on soil and plant uptake (Srivastava et al., 2006; Wu et al., 2012).

The presence of carboxylic radicals (-COOH) in the materials was not detected. The phenolic groups (-OH) were higher in relation to the lactonic groups (-COOR) in biochar and ashes. A greater number of phenolic groups in the biochar is expected due to controlled temperature over time period and hence ease in formation of aromatic groups in structure of material. However, due to lower amount of carbon in the ash, especially RHA1, there was no expectation of detecting the presence of these organic groups. The Boehm method is usually used in higher carbon materials and, because of this, the use of this methodology in the ashes may present limitations. As the principle involves an indirect estimate, it is possible that presence of other functional groups (e.g. silicates) may have been attributed to organic ones.

The materials presented low neutralization power, although different from each other (Table 1). The study of Islabão (2013) also showed a very low NP (0.91%), and the application of this material caused a significant increase in the pH of oxidized soil at doses above 40 Mg ha⁻¹. Thus, its use with a view to replacing limestone for raising soil pH with a significant decrease in Fe²⁺ release in irrigated rice crops cannot be considered a viable alternative due to large amount to be applied.

Table 1. Chemical and physical parameters of biochar (RHB) and ashes (RHA1 and RHA2) from rice husk.

Chemical and physical parameters	RHB	RHA1	RHA2
Carbon (%)	46,1 ± 2,05 a	0,93 ± 0,05 c	16,5 ± 2,11 b
Nitrogen (%)	0,43 ± 0,02 a	<0,01b	0,01 b
Oxygen (%)	19,5 ± 2,1 b	26,5 ± 2,1 a	14,5 ± 1,70 c
Silicon (%)	35,0 ± 4,2 c	66,0 ± 8,5 a	59,5 ± 7,80 b
Manganese (g kg ⁻¹)	0,55 ± 0,11	0,32 ± 0,04	0,45 ± 0,11
Magnesium (g kg ⁻¹)	0,50 ± 0,03	1,09 ± 0,43	0,69 ± 0,08
Calcium (g kg ⁻¹)	0,81 ± 0,04	1,28 ± 0,53	1,00 ± 0,01
Cooper (g kg ⁻¹)	<0,01	0,03 ± 0,02	0,01
Zinc (g kg ⁻¹)	0,08 ± 0,01 a	0,13 ± 0,01 b	0,12 ± 0,01 b
Iron (g kg ⁻¹)	0,24 ± 0,01	0,37 ± 0,10	0,34 ± 0,04
Potassium (g kg ⁻¹)	5,1 ± 0,13	6,2 ± 1,81	5,3 ± 0,37
Phosphorus (g kg ⁻¹)	1,2 ± 0,09	3,1 ± 0,70	2,5 ± 1,29
Ash (%)	35,4 ± 0,35 a	96,0 ± 0,15 b	68,9 ± 1,44 c
Neutralizing power (%)	0,76 ± 0,01 a	0,51 ± 0,02 b	0,44 ± 0,04 c
Carboxylic groups (mmol _c g ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,01
Lactonic groups (mmol _c g ⁻¹)	3,5 ± 0,31 b	4,5 ± 0,2 a	2,7 ± 0,20 c
Phenolic groups (mmol _c g ⁻¹)	31,0 ± 2,2 a	6,2 ± 0,2 c	9,5 ± 0,20 b
CEC* (cmol _c kg ⁻¹)	112,5 ± 2,5 a	40,0 ± 5 c	57,5 ± 2,50 b
SSA** (m ² g ⁻¹)	118,2 ± 2,38 a	9,2 ± 0,24 c	9,5 ± 1,18 bc

*Cation Exchange Capacity **Specific Surface Area.

Means followed by distinct letters in horizontal line have significant differences according to the Tukey's test (p> 0.05)

A higher CEC value was obtained in the RHB compared to the ashes; however, this can be very variable between biochars, since it depends directly on temperature of production and feed stock (Jiang et al., 2012). Although it is not as common for biochars to reach values as high as that obtained in this study (112.5 cmol_c kg⁻¹), studies with cane residues found values close to 120 cmol_c kg⁻¹ (Wang, 2016). Biochar with high CEC values as these have adsorption

potential of up to $33 \text{ mgFe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ of biochar. The lower CEC of ashes may be related to lower SSA, similar to those found in other studies (Srivastava et al., 2006).

The three materials showed silicate structures in several crystalline arrangements (cristobalite, quartz and moganite) in XRD evaluation (Figure 1). It was possible to verify the presence of four crystalline phases in the biochars diffractogram (RHB), and in one of them mineral containing calcium was identified (Figure 1A). Besides the identification of the silicate phases, it is possible to notice that the diffractogram of this material has a diffuse baseline, with no predominant peaks, characteristic of presence of large amounts of amorphous components in its composition. This amorphous material may be related to presence of carbon structures in formation of biochar. Most of the studies that have evaluated rice-derived biochars converge to the appearance of peaks related to SiO_2 structures represented in various arrangements and with elements such as Ca and K in the mineral forms (Wu et al., 2012). The formation of crystalline phases in the biochar is usually related to obtaining this material at high temperatures (700 to 800 °C), but this was also substantiated in studies where this material was obtained at 500 °C (Lu et al., 2017). Studies have shown that peaks of minerals with calcium increase at temperatures of up to 500 °C, but decrease and even disappear at higher temperatures (700-800 °C). In general, the appearance of crystalline structures containing Ca in biochars also depends on the biomass from which they were obtained.

In RHA1, occurrence of silicate phases (quartz and cristobalite) was also verified, as well as the presence of Ca mineral in its crystalline structure (gyrolite). The RHA2 presented phases with the presence of silica (cristobalite) and K. The study of Srivastava et al. (2006) also reported that the presence of SiO_2 in the form of cristobalite and compounds with presence of K in crystalline phase of rice husk ash. Therefore, when comparing ash, it is possible to affirm that firing conditions of first one (RHA1) were more propitious to formation of crystalline structures in relation to second ash (RHA2).

In order to make ashes, the ideal temperature to not occur crystalline phases must be below 700 °C (Della et al., 2002) however, obtaining ashes in grain dryers occurs at varying temperatures and without logging or monitoring. As a result, ashes obtained in a very heterogeneous material, due to changes that can occur between a firing and another, such as the temperature of the furnace, quantity of material to be pyrolyzed, time of permanence of the material inside the furnace among others. In view of above, it is uncertain to state in which temperature ashes used in this study were obtained. Evidence of this variation is the fact that RHA2 ash did not present peaks related to the presence of quartz in its diffractogram. It is important to point out that the visualization of amorphous structures by this technique is not possible, which does not exempt such structures from actively participating in ion adsorption reactions, both in soil and in solution.

The functional groups present in biochar and ashes evaluated by FTIR are very similar to each other (Figure 2). The peak transmittance between 3400 and 2920 cm^{-1} present in three materials indicates presence of hydroxyl groups (-OH). These groups may be derived from phenols, alcohols, ethers and esters. In the ashes, stretches occurring at 1097 and 1095 cm^{-1} (for RHA1 and RHA2, respectively) confirm the presence of silanols (Si-OH) and siloxanes (Si-O-Si-OH) groups. In addition, a specific peak (793 cm^{-1}) for Si-H in these materials was also verified. It was possible to identify possible CH stretches of aliphatic (2923 and 2850 cm^{-1}), stretches of -C = O and -C-OH from ketones and aldehydes (1636 and 1615 cm^{-1}), stretches of oxygen groups typical of lignin (1200 cm^{-1}) and metals such as K and Ca (620 cm^{-1}) (Aguiar et al., 2002, Wu et al., 2012).

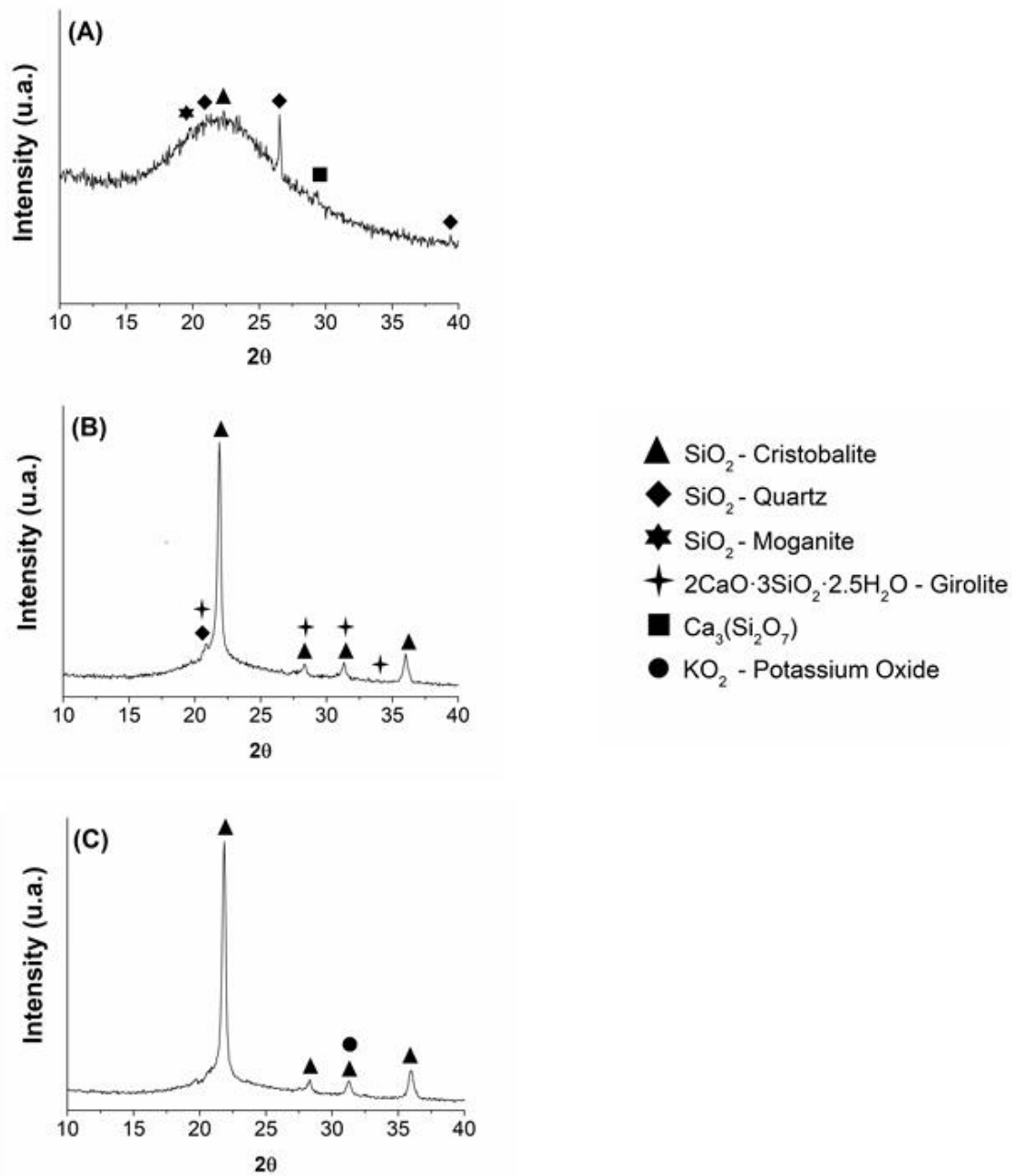


Figure 1. X-ray diffraction of A) biochar (RHB) and ashes B) RHA1 and C) RHA2 of rice husks.

The results found are very similar to those found in studies evaluating ashes and biochars from rice husk (Srivastava et al., 2006; Wu et al., 2012). The presence of organic functional groups described, as well as presence of silanols and siloxanes in ash, are responsible for ability of these materials to adsorb metals (Srivastava et al., 2006). However, it is necessary to take into account that these FTIR results have a qualitative character, not expressing amount

of these functional groups in the biochar and ashes. Therefore, the amount of these groups can directly affect the ability of these materials to adsorb iron.

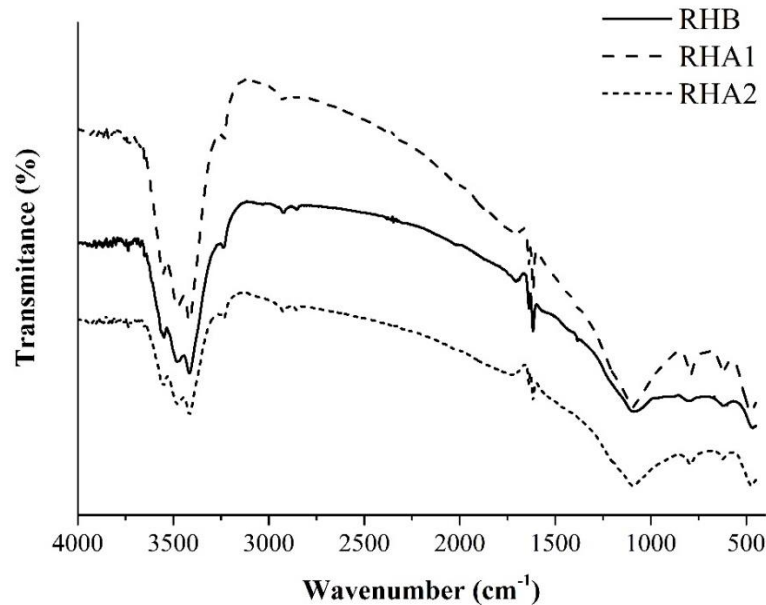


Figure 2. Transmittance spectrum obtained by Fourier transform infrared (FTIR) of biochar (RHB) and ashes (RHA1 and RHA2) of rice hulls.

The photoelectric spectrum obtained by XPS evaluation of the surface of the biochar (RHB) and ashes (RHA1 and RHA2) evidenced presence of O, C, Si and Ca (Figure 3). The spectral lines of O (O1s) for RHB showed binding energy equal to 533.9 eV and this is related to the presence of C=O type bonds, which confirms previously obtained information in FTIR evaluation, which indicates presence of surface groups in the biochar such as phenols, ethers and hydroxyls. Carboxylic groups were previously discarded by Boehm method (Table 1). For ashes RHA1 and RHA2, value found was 532.8 eV and can be related to presence of O to Si in the SiO₂ form.

The spectral line of Ca (Ca2p) had binding energy of 347.8 eV for all materials and this value is related to presence of Ca₃(PO₄)₂ in the three materials (Figure 3). The spectral line of

calcium was also present as Ca3p and binding energy of 26.8 eV, a value that relates this element to the presence of its oxide in the biochar. In both ashes, the value around 25.3 eV refers to this element in the form of carbonate (Sosulnikov et al., 1992). The spectral line of C (C1s), whose binding energy was 284.8 eV in all materials tested, indicates that this element also carries out single bonds (sp³-type hybridization), fact previously confirmed by FTIR (stretches of type CH aliphatic). The spectral line of Si occurred under two binding energies (Si2s and Si2p). The binding energy values for Si2s were around 155.4 eV in the three materials and refer to Si in inorganic form (SiO₂). The values in Si2p were recorded only in RHB and RHA1 (104 and 102 eV respectively) and confirmed the presence of Si in the form of SiO₂ and amorphous silicon (SiC_xO_y) (Krummacher and Sarma, 1986). The clusters found by XPS for the rice bark derived biochar are in agreement with other studies (Liu et al., 2015), in addition to being very similar to those observed by FTIR. This reinforces the need for use of analytical techniques that complement each other in order to confirm functional groups are on surfaces of materials in characterization studies.

The XPS evaluation was also performed on the materials after exposure to the Fe²⁺ ions in the adsorption isotherm (Figure 4). The binding energy values of elements O, Ca, C, Si and Ca remained same. The main difference observed in photoelectric spectrum of these materials was the appearance of Fe related bonding energies in the Fe2p and Fe3p regions, evidencing the Fe²⁺ sorption of the solution in the biochar and the ashes tested. The less intense binding values (Fe3p) are related to the appearance of Fe in FeSO₄.7H₂O form (Descostes et al., 2000).

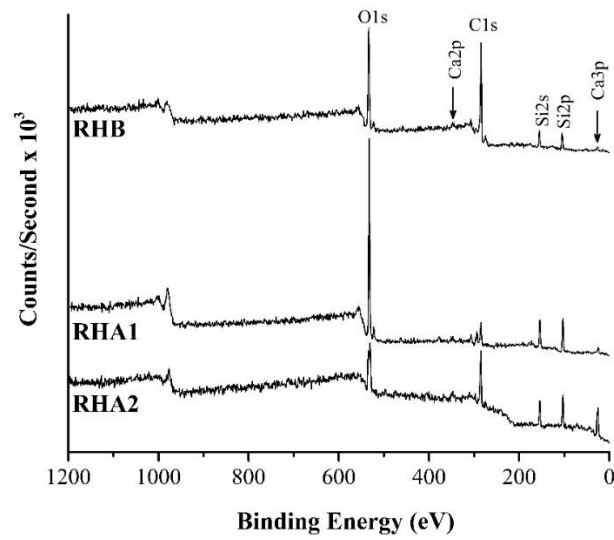


Figure 3. Photoelectric spectrum (XPS) of rice husk biochar (RHB) and ashes (RHA1 and RHA2) surfaces.

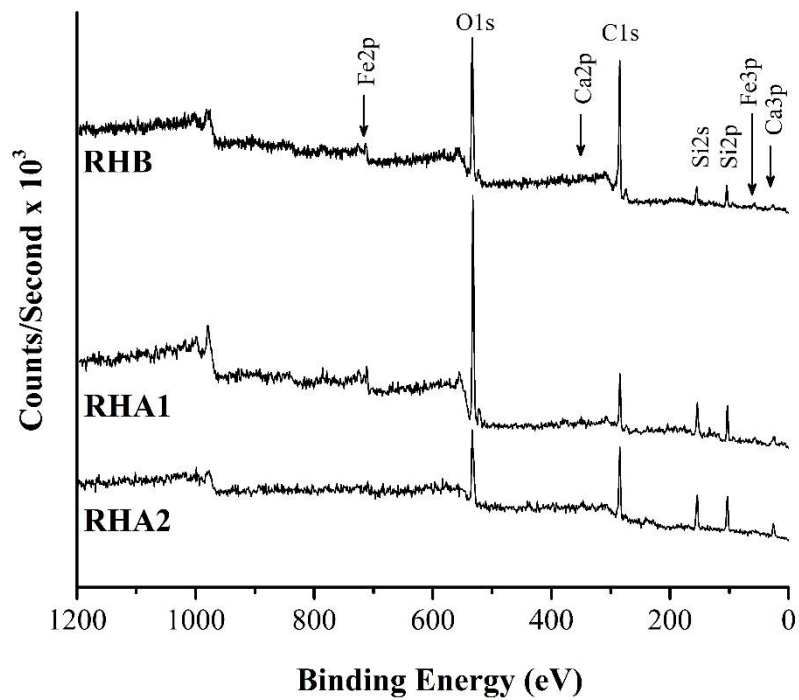


Figure 4. Photoelectric spectrum (XPS) of the biochar surface (RHB) and ashes (RHA1 and RHA2) of rice husk after eight days of contact with solution containing Fe²⁺ ions.

By means of deconvolution (Figure 5), it was possible to verify in a more detailed way different binding energies that compose peak formed in the primary region for the element Fe (Fe2p) (Figure 5). In presence of FeSi₂, FeSi, Fe₃Si (707.2 eV, 707 eV and 706.8 eV respectively), the presence of Fe-FeSO₄ (711 – 713 eV) where the binding of Fe²⁺ to oxide form (709.1 eV, 709.8 eV and 710.6 eV) occurs (DESCOSTES et al., 2000). The spectral lines of Fe (Fe2p_{1/2} and Fe2p_{3/2}) found in a value close to 710 eV denote the presence of this oxygen-bound element (Fe₂O₃) (Zhang et al., 2013). However, it is necessary to point out that such a structure can be adsorbed in both organic groups and in silicate structures, provided there is an electrically favorable site for this phenomenon to occur. The less intense line of Fe (Fe3p) also refers to the same structure (Fe₂O₃) found for the other peaks of the element (Descostes et al., 2000). In general, the results obtained in this study indicate potential adsorption capacity of iron by ash and biochar but involving different functional groups.

3.2. Iron adsorption capacity

The iron retention capacities of substances were determined by adsorption isotherms (Figure 6). The ashes have a similar behavior to each other and as well as similar to biochar (RHB). In general, three isotherms obtained can be classified as being type L (Langmuir – subgroup 2). According to classification of Giles et al. (1974), the isotherms have an initial downward curvature due to decrease in availability of active sites. It also indicates that there was saturation of the surface at which adsorbate has more affinity for solvent than for the already adsorbed molecules. The Langmuir constant (KL), which indicates the adsorption affinity of adsorbate by adsorbent, also presented close values between the materials (0.10 mg L⁻¹, 0.10 mg L⁻¹ and 0.14 mg L⁻¹ for RHB, RHA1 and RHA2 respectively), indicating similar affinity of these materials for iron. For the separation factor (RL), values found for RHB (0.7) and RHA1 and RHA2 (0.8) denote the occurrence of favorable and spontaneous adsorption of materials with iron.

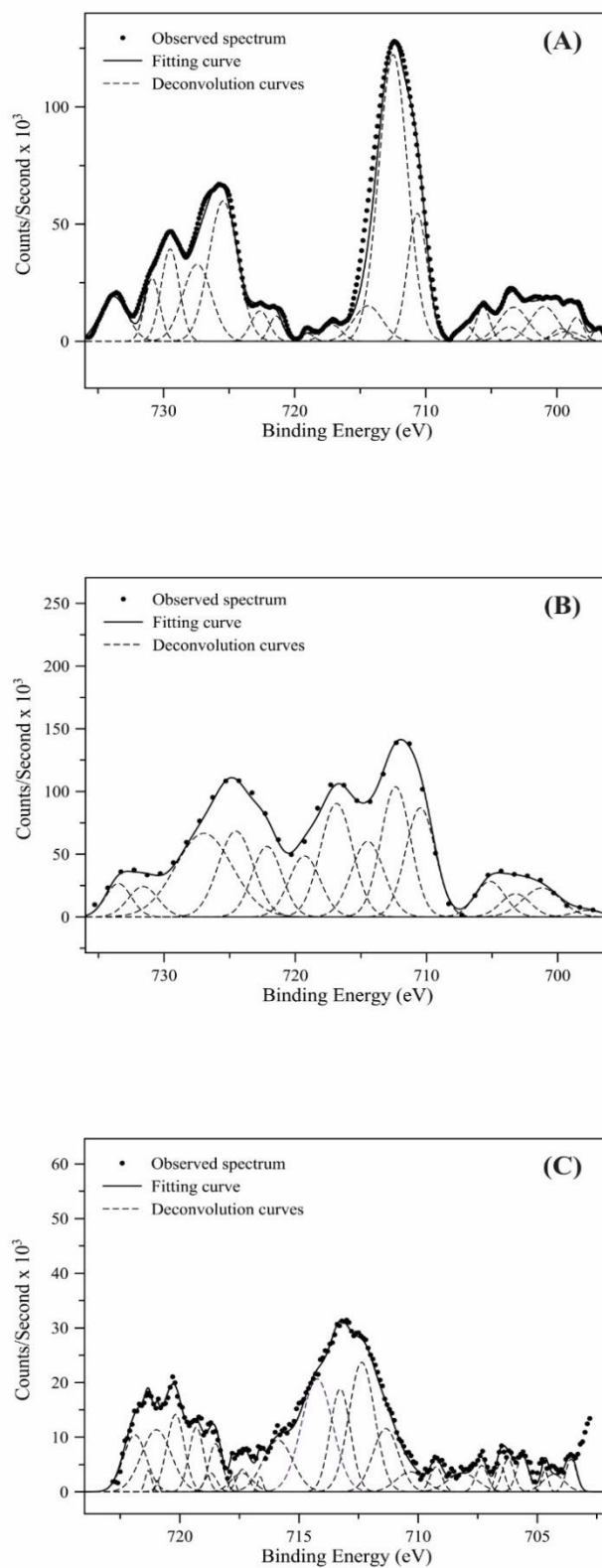


Figure 5. Deconvolution of Fe2p primary region in XPS spectrum of A) biochar (RHB) and ashes B) RHA1 and C) RHA2 of rice husk after eight days of contact with Fe²⁺ solution.

The maximum adsorption capacities of RHB, RHA1 and RHA2 were 5.53, 7.22 and 6.74 mgFe²⁺ g⁻¹ respectively (Figure 6). Considering the CEC of the materials, it was possible to verify that the amount of Fe²⁺ adsorbed was equivalent to 34% of the total CEC of RHB, 100% of RHA1 and 85% of RHA2. The higher values of occupation of sites available by Fe in ashes may be related to the strong interaction tendency that Si of the ashes possesses with metals. The lower occupation of CEC by Fe²⁺ in biochar may depend on variety of organic functional groups present, which in turn have different optimum adsorption conditions for metal. However, the adsorption of Fe to biochar and to ashes must have occurred by different functional groups and mechanisms which together ended up providing similar total capacity values, even with the biochar having the possibility of greater retention.

Considering parameters evaluated in characterization of materials together with adsorption results evaluated in solution, it was possible to verify that biochars and ashes of the rice hulls have different characteristics but a similar potential of adsorption capacity of Fe²⁺ ions in rice crops with the history of occurrence of iron toxicity. Further studies are needed to evaluate the possibility that its addition is an economically viable and ecologically correct alternative to minimize or even eliminate the effects of this type of occurrence.

4. Conclusion

Biochar and ash of rice husk have different levels of C, Si, CTC, SSA and surface functional groups, which should be related to the difference in oxygenation and temperature during the pyrolysis of the materials. However, these differences did not result in a large difference in adsorption capacity of Fe²⁺ ions. The iron adsorption capacity of the biochar was 5.53 mgFe²⁺ g⁻¹, and of the ashes was 6.74 and 7.22 mgFe²⁺ g⁻¹ for the two materials tested, which demonstrates potential use of these materials in irrigated rice crops by flooding to mitigate iron toxicity.

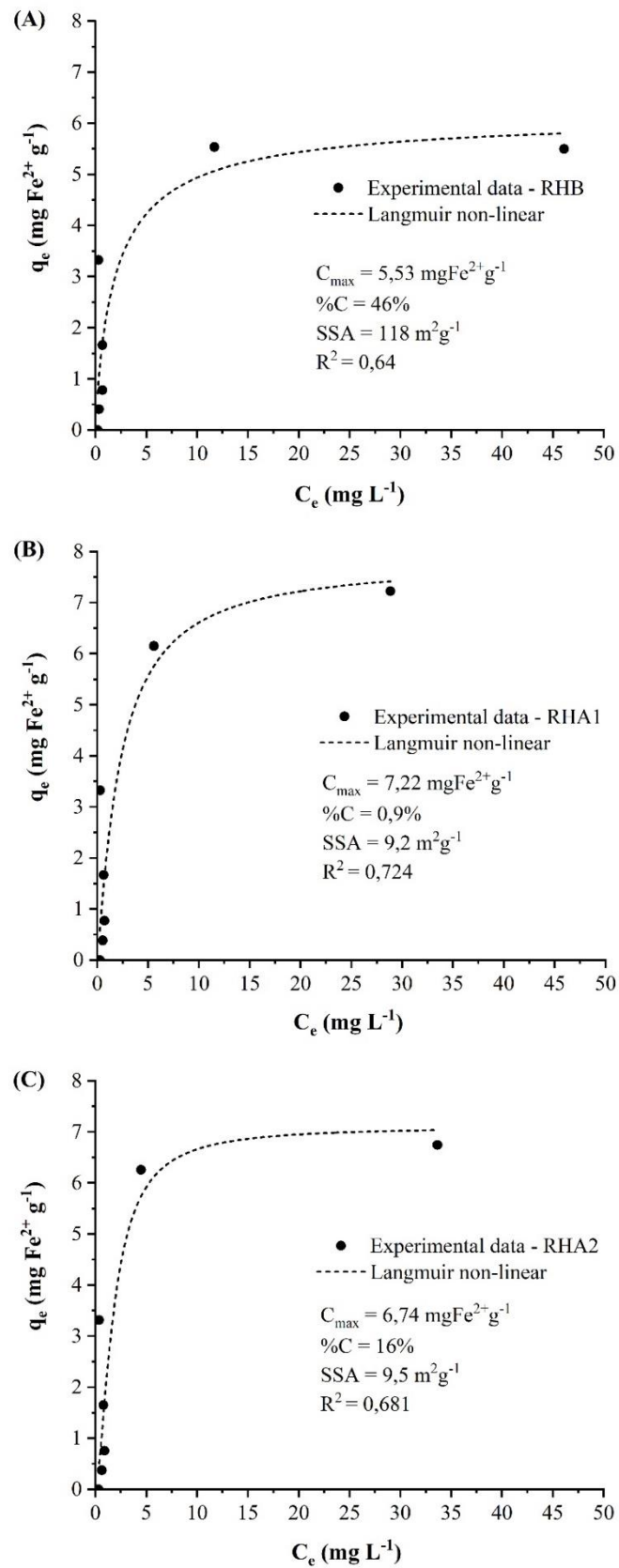


Figure 6. Iron adsorption isotherms in A) biochar (RHB) and ashes B) RHA1 and C) RHA2 of rice husk adjusted by the Langmuir equation.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge all students and staff from UFSM, UFN and UFRGS on their contributions in the development of this research. This study was financed (grant and scholarships) by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development from Brazilian government) and CAPES (Coordination of Superior Level Staff Improvement from Brazilian government) – Finance Code 001.

References

- Ahmad, M. et al. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*. 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32, 759-769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bosio, A. et al. 2014. A sustainable technology for Pb and Zn stabilization based on the use of only waste materials: A green chemistry approach to avoid chemicals and promote CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal*. 253, 377-384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.080>
- Choy, K.K.H.; Mackay, G.; Porter, J. 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*. 27, 57-71. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00085-8)
- De Aguiar, M.R.M.P.; Novaes, A.C.; Guarino, A.W.S. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por alumino silicatos. *Química Nova*. 25, 1145-1154. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>
- Della, V.P.; Kühn, I.; Hotza, D. 2002. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 57, 818-821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)
- Descostes, M. et al. 2000. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. *Applied Surface Science*. 165, 288-302. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8)

- Enders, Akio et al. 2012 Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*. 114, 644-653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022>
- Fenq, Q. et al. 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of colloid and interface science*. 278, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030>
- Francischetti Zago, J. Influência das características físico químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. 2010. Tese de Doutorado. Tese de doutorado em tecnologia ambiental e recursos hídricos.
- Giles, C.H.; D'Silvas, A.P.; Easton, I.A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 766-778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)
- Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA). Safra 2018/19 – produção por município. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br>>. Acesso em: 01 jun. 2019.
- Islabão, G.O. Uso da cinza de casca de arroz como corretivo e condicionador do solo. 2013.
- Jiang, T.Y. et al. 2012. Adsorption of Pb (II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*. 89, 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.028>
- Kieling, A.G. Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente. 2009.
- Krummacher, S.; Sarma, D.D. 1986. XPS studies of the oxidation of U□ Si compounds. *Surface Science*. 178, 842-849. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90359-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90359-6)
- Lu, K. et al. 2017. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of environmental management*. 186, 285-292. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.068>
- Manique, M.C. et al. 2012. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*. 92, 56-61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.024>
- Mapa-Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. 2007.
- Mohan, D. et al. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*. 160, 191-202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>

Murphy, J.; Riley, J.P.A. 1962. modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*. 27, 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)

Nanda, S.; Mohanty, P.; Pant, K.K.; Naik, S.; Kozinski, J.; Dalai, A.K. 2012.

Characterization of North American lignocellulosic biomass and *biochars* in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *BioEnergy Research*. 6, 663–677. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9281-4>

Santos, R. B. et al. 2013. Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries. *BioResources*. 8, 1456-1477. <http://doi.org.br/10.15376/biores.8.1.1456-1477>

Santos, H.; Junger, D.L.; Soares, A.B. Cascas de Arroz: Uma alternativa promissora. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 6, 267-275. <http://doi.org.br/10.17807/orbital.v6i4.612>

Silva, F.C.S. (Ed.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

Silva, L.B. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. 2016.

Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K. 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*. 21, 105-110. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00076-3)

Sosulnikov, M.I.; Teterin, Y.A. 1992. X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. 59, 111-126. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)85002-O](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O)

Sousa, R.O.; Camargo, F.A.O.; Vahl, L.C. 2012. Solos alagados (reações de redox). *Fundamentos de química do solo*. 5, 178-201.

Souza, R.S. et al. 2009. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazonica*. 39, 661-668. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>

Sparks, D.L. *Environmental soil chemistry*. Elsevier, 2003.

Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of hazardous materials*. 134, 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052>

Standard, ASTM. D3172-13, 2013. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.

Tan, X. et al. 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 125, 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

Wolter, R.C.D. Prognóstico da toxidez de ferro em arroz irrigado por alagamento através da análise de solo pelo método oxalato de amônio. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

Wang, J.; Xiong, Z.; Kuzyakov, Y. 2016. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects. *Gcb Bioenergy*. 8, 512-523. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12266>

Wu, W. et al. 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and bioenergy*. 47, 268-276. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.034>

Zhang, X. et al. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 8472-8483. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1659-0>

5.2 ESTUDO II

RICE HUSK ASH AND BIOCHAR AS AMENDMENTS FOR IRON TOXICITY IN FLOODED RICE[†]

ABSTRACT

Majority of rice around the world is produced under flooded irrigation in soils. In this system, in absence of O₂ in soil, Fe reduction reactions increase availability of this chemical element in soil solution and may reach toxic levels to plants. Present study aimed to evaluate the potential of rice husk ash (rice hull ash) - which is a residue of rice production chain, and biochar - which is produced from husk pyrolysis - as alternatives to decrease Fe concentration in soil solutions considering their metal adsorption potentials. A greenhouse experiment was conducted to evaluate Fe retention ability and to quantify effects of two types of rice husk ashes and biochar type at rate of 5, 10 and 15 Mg ha⁻¹ for 64 days. A control treatment (no ash or biochar) was also installed. Fe²⁺ and other nutrients concentrations were measured in soil solution and plant tissue, photosynthetic parameters were quantified. These materials presented distinct Fe retention potential, however, in soil solution, an increase of Fe and Mn contents with application of the materials was noted which was related to the stimulus to soil reduction by C and added nutrients. The contents in solution and in rice tissues were also affected. However, these were related to the supply of the elements by the materials. Although Fe showed retention potential, biochar and rice husk ash did not reduce the availability of Fe in the soil solution in irrigated rice cultivars while, altered availability of some nutrients up to some extent.

Keywords: crop residues; organic amendments; iron adsorption; soil fertility

1 Introduction

Rice (*Oriza sativa* L.) is adapted to aquatic environments and is commonly cultivated under irrigation in flooded areas. One of the main residues of rice production is rice husk which is difficult to manage due to large amounts generated during this process which corresponds to approximately 20% of the mass of rice produced (PIRES et al., 2006). These leftovers cannot be deliberately discarded in environment since timespan required for its degradation is nearly

[†] Artigo formatado de acordo com as normas da revista *Chemosphere*.
(<https://www.journals.elsevier.com/chemosphere>)

5 years (MAYER, HOFFMANN, RUPPENTHAL, 2006). A common destination for rice husk is burning for the generation of energy in grain processing facilities (AMATO, 2002). Burning rice husk generates another residue - rice husk ash (RHA) which may correspond to up to 15% of husk mass prior to incineration (GONÇALVES; BERGMANN, 2007). In general, the use of this material in agricultural crops appears to be a promising alternative. A number of published articles have demonstrated the effect of use of ash in relation to supply of nutrients to crops (DONEGA et al., 2013; SANDRINI, 2010; SANTIN; VAHL, 1985; SILVA et al., 2008; SILVA et al., 2017) and improved organic matter levels and pH increase as well (MOYIN-JESU, 2007). However, most of the studies on subject have focused use of ash in oxidized soils. Ash provides different effects on these soils if we consider the electrochemical changes in soils under flooding and the adsorbent potential of this type of material.

With the establishment of a water layer (water table) on soil and in absence of molecular oxygen (O_2) in the flooded soil, anaerobic microorganisms use oxidized soil compounds as respiration electron acceptors, including NO_3^- , manganic oxides (Mn^{4+}), ferric oxides (Fe^{3+}), and SO_4^{2-} , respectively (SOUSA et al., 2012). The reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} is considered an important geochemical reaction that results in an increase in the solubility of Fe, reaching about $300 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ in the soil solution (SOUSA et al., 2012). High levels of Fe in the solution associated with other soil characteristics can cause Fe toxicity to rice plants either due to excessive absorption of element by plant (direct toxicity) or generalized deficiency of other nutrients (indirect toxicity) (WOLTER, 2010). Iron toxicity in early stages of plant growth causes severe growth retardation and, in later stages, affects crop yield due to spikelet sterility (PONNAMPERUMA; LANTIN, 1985; WOLTER, 2010).

Currently, there are several agricultural practices that can be used to mitigate iron toxicity (SOSBAI, 2016). However, none of these methods solves the problem alone, and there are drawbacks in using some of these methods. Intermittent irrigation is efficient. However, if flooding is suspended, an increase in weed incidence and N losses may occur (SCHMIDT et al., 2013). Raising the pH up to 6.0 by the addition of limestone can reduce the amount of Fe released. However, it creates additional costs to the productive cycle of rice imposing extra burdens on producers. In such context rice husk ash as well as biochar may be alternatives for the mitigation of Fe toxicity in irrigated rice.

Biochar is a solid bioproduct of organic materials obtained by burning with little or no oxygen i.e. including wood, straw, rice husk, and animal waste (SOHI, 2012). Several studies have been conducted over the years to evaluate the benefits and changes caused in the soil by the addition of this material (WHITMAN et al., 2011; ABIT et al., 2012; MAO et al., 2012;

SOHI, 2012; KHARE; GOYAL, 2013; VERHEIJEN et al., 2014). The most common uses of biochar in agriculture is related to improved soil fertility and mitigation of greenhouse gas emissions from crops. However, positive results in relation to the decrease in inorganic contaminants such as cations (mainly metals) and anions (MOHAN et al., 2014) have been obtained in a number of studies are also promising.

Studies on the adsorbent ability of the ashes in the aqueous system has been carried out for many years, both in the removal of metals (SAHA et al., 2001) and in the removal of dyes and organic compounds (MANE et al., 2007). The potential for removal of these metals may be due to the chemical stability, high strength, and porous granular structure of the ashes (HGAFIAH, 2008). Due to its high content of silica (which ranges between 85 and 95%), adsorption of metal ions may occur through the interaction between silane groups (Si-OH) on the silica surface and the elements in solution. Other characteristics are also pivotal in the removal of these metal species including pH, contact time, initial metal concentration, temperature, and amount and nature of the adsorbent (SILVA, 2016).

Thus, it is hypothesized that use of ash and biochar from rice husk may be efficient in adsorbing Fe^{2+} from soil solution during irrigated rice cultivation minimizing the risks of toxicity and offering an alternative for disposal of this residue. The present study aimed to i) to evaluate the retention ability of Fe by ash and rice husk biochar; ii) to assess the availability of nutrients and Fe in the soil solution during rice cultivation under flooding with the use of ash and rice hull and iii) to evaluate the effects of the use of ashes and biochar from rice hull on irrigated rice plants after cultivation under flooding.

2 Material and Methods

2.1 Production and characterization of ash and rice husk biochar

Ashes from rice husk were collected from the rice trade company (referred to as RHA1) and rice processing company (named RHA2), respectively, both located in the south of Brazil, State of Rio Grande do Sul, Brazil, in which rice husk is used to generate heat during the grain processing process. The temperature and time of burning (incineration) conditions at these sites are not controlled (monitored). However, the degree of exposure of the husk to the burning is different in each premise. The ash disposal in each factory (establishment) is done on the ground of these premises in the open. The samples were randomly collected from husk piles and stored in plastic bags for transportation (shipping) and subsequent analysis at the university laboratory. No pretreatment or drying was done on these materials.

A biochar (RHB) was prepared at laboratory, under slow pyrolysis conditions from rice

husk which was collected at a rice mill located in the municipality of Santa Maria, RS, Brazil. Rice husks were previously air dried and pyrolyzed for 1h at 500 °C inside a muffle oven (brand: Jung, model 7549, Brazil) with a heating rate of 10 °C min⁻¹.

The materials were characterized for their composition (C, N, P, K, Ca, Fe, Mn, and Mg) and surface functional groups. Procedures and results are described in a previous study conducted by SEVERO et al. (2019).

2.2 Iron adsorption ability in absence or presence of other elements

The Fe adsorption ability of each material in the absence of other elements was determined in an experiment in which aliquots of biochar and ash (in the amounts of 5 g and 10 g L⁻¹) were placed in contact with 1 L of a solution with concentration of 95.7 mg L⁻¹ of Fe²⁺ produced with FeSO₄.7H₂O (PA). The suspension of biochar or ash and the solution was put into a set of glass beakers and kept under a in laboratory at room temperature. To evaluate the adsorption ability in presence of other elements, another set of glass beakers containing biochar and ash (in the amounts of 5 g and 10 g L⁻¹) were placed in contact with a solution containing 85.6 mg L⁻¹ of Fe²⁺ and the following elements: 1.44 mg L⁻¹ of Zn²⁺ (ZnSO₄.7H₂O), 0.21mg L⁻¹ of Cu²⁺ (CuSO₄.5H₂O), 3mg L⁻¹ of Mn²⁺ (MnCl₂.7H₂O), 35.38 mg L⁻¹ of N((NH₄)₂SO₄ and Ca(NO₃)₂.4H₂O), 1.35 mg L⁻¹ of P (KH₂PO₄), 97 mg L⁻¹ of K⁺ (K₂SO₄ and KH₂PO₄), 133 mg L⁻¹ Ca²⁺ (Ca (NO₃)₂.4H₂O and CaCl₂) and 45.11 mg L⁻¹ of Mg²⁺ (MgSO₄.7H₂O), all of the reagents PA. The added elements and their concentrations were established according to the nutritional solution of Furlani (FURLANI, 1999) except for Fe. The experimental design was completely randomized and had four replicates. The suspension of biochar or ash was mixed with glass rod stirred once a day (qd) until the end of the experiment.

In the first set (Fe only in solution), 5 mL of solution were sampled using a syringe every 2 days till 8th day after biochar/ash contact was started. In the second set (Fe and nutrients), 40 mL of solution were collected on day 1st, 5th, and 10th of the experiment. After collection, the solution was immediately filtered on a 0.2 µm acetate membrane and refrigerated (10 °C); a 15 mL aliquot of the second set was frozen for N measurement. The concentrations of Fe, Zn, Cu, Mn, Ca, and Mg of the solution were determined by atomic absorption spectrometry (AAAnalyst 200 - PerkinElmer). N was evaluated using the total C and N analyzer (Shimadzu TOC-L). K was assessed using a flame photometer (Digimed DM-62). P was evaluated by reading samples on a UV-VIS spectrophotometer (BEL Model S05) according to the the MURPHY; RILLEY method (1962).

At the end of the experiment in which there was the addition of Fe⁺² only, aliquots of

biochar and ash were dried at 60 °C, macerated, and evaluated by X-ray diffraction (DXA model D2 Advance Bruker). Analyses were performed as powder at room temperature with a copper tube ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ radiation) in a 2θ range of 10° - 70° , with resolution of 0.02° and counting time of 0,6 sec.

2.3 Addition of biochar and ash in irrigated rice crop

A pot experiment with rice crop was carried out under greenhouse conditions. The surface layer (0-20 cm) of a Planosol (FAO, 2014)/ Planossolo Háplico eutrófico típico (EMBRAPA, 2018) collected from the experimental areas of the Federal University of Santa Maria (UFSM, South of Brazil) ($29^\circ 43' 5''\text{S}$; $53^\circ 42' 20''\text{W}$). After collection, the soil samples were air dried, grinded and sieved by a 10 mm mesh. The soil chemical attributes were assessed according to the methods described by TEDESCO et al. (1995). The results were the following: $\text{Ca} = 6.1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, $\text{Mg} = 2.7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, $\text{Al} = 1.8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, $\text{K} = 0.164 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, $\text{H} + \text{Al} = 7.7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, effective CTC = $10.8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, $\text{CTC}_{\text{pH}7} = 16.7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, base saturation and aluminum = 54.1% and 16.7%, respectively, organic matter = 2.8%, clay = 40%, and P-Mehlich-1 = 8.5 mg dm^{-3} .

Five kg of dry soil was placed in plastic pots (vessels) for subsequent application of the different treatments. The amount of biochar and ash used was 12.5, 25 and 37.5 g pot^{-1} at doses equivalent to 5, 10 and 15 Mg ha^{-1} (considering a mass of 2000 Mg ha^{-1} of soil in the 0-20 cm layer and density 1). In all treatments, plant residue of ground and dried ryegrass was incorporated in an amount of 10 g pot^{-1} (equivalent to 4 Mg ha^{-1}) in order to provide C to favor soil reduction and consequently the release of Fe in the solution.

A two factorial experiment (3 material type \times 3 doses) was designed under complete randomized design (CRD) with 4 replicates (control - soil only (T1), soil + RHB 5 Mg ha^{-1} (T2), soil + RHB 10 Mg ha^{-1} (T3), soil + RHB 15 Mg ha^{-1} (T4), soil + RHA1 5 Mg ha^{-1} (T5); soil + RHA1 10 Mg ha^{-1} (T6); soil + RHA1 15 Mg ha^{-1} (T7); soil + RHA2 5 Mg ha^{-1} (T8); soil + RHA2 10 Mg ha^{-1} (T9) and soil + RHA2 15 Mg ha^{-1} (T10). A PVC tube (0.25 cm in diameter \times 10 cm in length) covered with a polyamide screen of $80 \text{ }\mu\text{m}$ porosity coupled to a silicone hose (measuring 3 mm diameter \times 50 cm in length) that was connected to a 3-way tap was placed on the ground between 5 and 7 cm depth to collect soil solution (Moscoso et al., 2018) to collect soil solution. At the end that was in contact with the soil solution. The fertilization was carried out by applying a solution containing 150 mg of N using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 91.1 mg of P and 114 mg K using KH_2PO_4 , and 57 mg K using KCl in each pot, and on the 1st day of flooding 33% of the total dose of N, 100% of the dose of P, and 67% of the total dose of K was applied

whereas on the 24th day of flooding, 67% of the dose of N was applied and on the 30th day 33% of the dose of K was applied.

After preparation of pots, pre-germinated 5 rice seedlings IRGA 409 (Fe toxicity sensitive) were transplanted. After transplantation, soil was kept saturated for 5 days and thinning was made by uprooting 2 unhealthy seedlings and only 3 rice plants remained in the pots. A water layer was established between 2 and 3 cm above soil.

Soil solution sampling was performed during a period of 64 days with intervals of 8 to 12 days (at 4th, 15th, 24th, 36th, 45th, 56th, and 64th days of flooding). At each collection, 40 mL of soil solution was collected and filtered on 0.45 cellulose acetate membrane and thereafter 0.22 μm and 1 mL of 3 mol L⁻¹ HCl was added and the samples were conditioned in a refrigerator (10 °C). A 15 mL aliquot of each sample was frozen for the total C and N measurements. The concentrations of Fe, Zn, Cu, Mn, Ca, and Mg of the solution were determined by atomic absorption spectrometry using a AAAnalyst 200 - PerkinElmer; the total C and N was determined using the analyzer TOC-L Shimadzu), K was determined in a flame photometer (Digimed DM-62) and P was measured by reading in a UV-VIS spectrophotometer (BEL Model S05) according to the procedure published by MURPHY; RILEY (1962).

On the 49th day of flooding (V5-V6 stage), chlorophyll fluorescence parameter was measured with a light-modulated portable fluorometer (Junior-Pam Chlorophyll Fluorometer Walz-Mess-und-Regeltechnik, Germany) in completely expanded leaves. The electron transport rate (ETR_m) was determined in the period between 4:00 AM and 5:00 AM by light curves (electron transfer rate versus PAR which were constructed by subjecting each sample to 9 different radiation levels (0, 125, 190, 285, 420, 625, 820, 1150, and 1500 electrons ol m⁻² s⁻¹) for 10 sec. The emission of the initial fluorescence (F_o) and the maximum fluorescence (F_m) were performed in the morning (between 8:00 AM and 11:00 AM) in leaves of 3 plants per treatment adapted to the dark for 30 min. The maximum quantum yield PSII (F_v/F_m) was obtained by variable fluorescence ratio (F_v= F_m-F_o) and maximum fluorescence.

At the end, on day 64 and after final sampling of soil solution, aerial part of plants was collected, dried at constant weight in an oven at 60°C, and then weighed for determination of dry matter and ground for the determination of the N, P, K, Cu, Zn, Mn, Fe, Ca, and Mg contents in the plant tissue (TEDESCO et al., 1995).

2.4 Statistical analyses

All variables were submitted for analysis of variance (ANOVA) considering model in a completely randomized design and treatments in a two factorial with additional treatment (3x3

+ 1 control) and F (Anova) test application. When ANOVA was significant, factorial 3x3 was compared to the control treatment by orthogonal contrast test (T test at 5% probability of error) while the effects of material and dose factors or their interaction, when significant, were evaluated by the test of Tukey to 5% probability of error.

3 Results and Discussion

3.1 Adsorption ability of iron by biochar and rice husk ash

In experiment containing Fe only, there was a reduction of the initial concentration of Fe^{2+} by the presence of biochar and ash (Figure 1a) with higher intensity until the 4th day of contact in both concentrations of these materials.

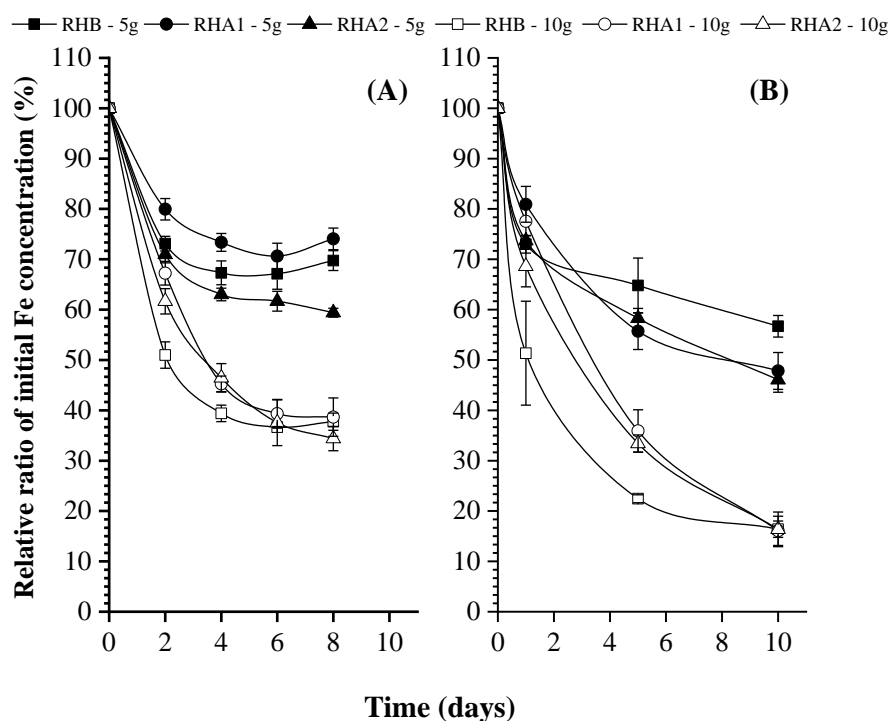


Figure 1. A) Percent change in Fe^{2+} concentration during 8 days in contact with biochar and rice husk ash (RHB, RHA1 and RHA2) in solution with Fe^{2+} ; B) Percent change in Fe^{2+} concentration during 10 days in contact with biochar and rice husk ash (RHB, RHA1 and RHA2) in solution with Fe^{2+} and nutrients (N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn e Mn). The vertical bars correspond to the standard deviation of the samples.

After 6 days of contact, there was basically no change in the amount of Fe retained by the materials, which remained on average for the 3 materials approximately 68% and 37% of the initial iron concentration for 5 and 10g L^{-1} of biochar or ash in the solution, respectively. The retention ability of Fe by biochar and non-nutrient rice husk ash ranged between 5.0 and 7.8 $\text{mg Fe}^{2+} \text{g}^{-1}$ when 5g L^{-1} of the materials were used and between 5.9 and 6.3 $\text{mg Fe}^{2+} \text{g}^{-1}$ when 10 g L^{-1} of the materials (Table 1) was used.

Materials	Amount of biochar or ash in the solution	
	5 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹
mg Fe ²⁺ g ⁻¹ ash or biochar.....	
RHB	5,8 ± 0,37 Ab	5,9 ± 0,16 Ab
RHA1	5,0 ± 0,41 Bb	5,9 ± 0,36 Ab
RHA2	7,8 ± 0,17 Aa	6,3 ± 0,23 Bb
CV%	14,84	
RHB + nut	7,4 ± 0,37 Ab	7,2 ± 0,29 Aa
RHA1 + nut	8,9 ± 0,63 Aa	7,2 ± 0,25 Ba
RHA2 + nut	9,2 ± 0,42 Aa	7,2 ± 0,14 Ba
CV%	12,29	

Values followed with the same lowercase letter in the column do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). Values followed with the same capital letter on the same line do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$).

Table 1: Fe²⁺ retention capacity of biochar and rice husk ash (RHB, RHA1, RHA2) in solution containing Fe²⁺ and solution with Fe²⁺ + nutrients (RHB + nut, RHA1 + nut, RHA2 + nut)

With 5 g L⁻¹ of material, only RHA2 presented sorption capacity with significant difference in relation to other materials. When 10 g L⁻¹ of material was used, there was no difference between biochar and ash (RHA1 and RHA2). In the experiment in which the nutrients were not present, the different amounts of material (5 g and 10 g L) had a significant effect on iron retention in the ashes only.

In experiment, where biochar and ash were in contact with the Fe²⁺ solution with other elements (N, P, K, Cu, Zn, Mn, Ca, and Mg), the adsorption ability was slightly increased (Figure 1b) and adsorption ability of the Fe²⁺ solution was higher, remaining approximately 50 % of the Fe concentration for the dosage of 5 g L⁻¹ of the materials and nearly 16% for the dosing of 10 g L⁻¹ of the materials. The highest adsorption intensity occurred until the 5th day of contact with the solution. However, it continued to reduce the Fe concentration until the 10th day of contact in a less intense pattern. In this experiment, the Fe retention ability by biochar and ash was slightly higher in comparison to the Fe²⁺ solution only, ranging from 7.4 to 9.2 mg Fe²⁺ g⁻¹ of biochar or 5 g L⁻¹ material and 7.2 mg Fe²⁺ g⁻¹ biochar or ash concentration of 10 g L⁻¹ of material.

Based on the results of the present study, it is suggested that the greatest reduction of Fe concentration in solution containing other nutrients was not induced by a greater ability of adsorption by biochar or ash. The formation of a precipitate (probably Fe₃(PO₄)₂) was observed during the experiment. When comparing concentration of elements prior and posterior to contact with materials, it was observed that there was no variation in N contents, an increase in Ca concentrations (+11% for both materials), Mg (+33% and +11% for ash and biochar, respectively), and K (+50% and +46% for ash and biochar, respectively) and Mn (+62% and +81% for ash and biochar, respectively) and reduction in levels of Cu (-62% and -81% for

ash and biochar, respectively) and Zn (-41% for ash, unchanged for biochar) while the P content was zeroed in the solution after contact with the materials. Thus, it is believed that P was totally consumed in precipitation with Fe, being the limiting element of this reaction. Based on these findings, we believe that the decrease in Fe concentration occurred due to the superimposing effect of the adsorption mechanisms by the materials with the precipitation of iron phosphates.

In irrigated rice crops conditions, this reduction of P concentration by the reaction with Fe does not affect the nutrition of the plant since the reduction of Fe of the soil by flooding also promotes the release of P in the soil solution (SOUSA et al., 2012). The release of Mg, Ca, and K in the solution was expected as these elements are present in ash and biochar as oxides and hydroxides and these compounds are easily solubilized in solution (SILVA et al., 2017). In addition, alkaline earth metals have a weak interaction (electrostatic adsorption) with the surface of biochar and ash which facilitates the release of adsorption sites for Fe (CHEN et al., 2015).

The lack of effects on N levels is beneficial as it has minor influence on plant availability if the materials are added during rice crop. Acid functional groups that are found on the surface of the biochar have a negative surface and can therefore adsorb the N-NH^{4+} by electrostatic attraction (MONTES-MORÁN et al., 2004; ZHENG et al., 2010); However, since this type of binding is weak, possibly functional groups have been occupied by other chemical species in higher concentration. In the case of N-NO_3^- adsorption, we may infer that such weakness stems from the fact that biochar has a greater number of negative charges on its surface than positive charges (KAMEYAMA et al., 2012) which restricts (limits) this phenomenon to occur.

As for the micronutrients Cu and Zn, the reduction of the final concentration in relation to the initial concentration was significant in percentage terms. This behavior was anticipated since these metals have a chemical behavior similar to Fe and should also have been adsorbed on the surface of biofuels and ashes or precipitates with P. However, the impact of these effects on the availability of these compounds to plants should be assessed if the materials are added during irrigated rice crops since the need for these elements by plants is much lower than N, P, and K (MALVI, 2011).

Fe retention ability for the ash and biochar used in the experiment are similar to each other even in materials having different features e.g. C content (SEVERO et al., 2019). Possibly the Fe adsorption ability of ashes even with a lower C content is due to the presence of functional groups of Si on the surface (Severo et al., 2019) forming complexes through groups including -CO-, -OH, -Si-OH, -SiH, and -C-OH (SRIVASTAVA et al., 2009). A study, using

spectroscopic methods have shown that metal silicates (PbSi_6O_3 and Zn_2SiO_4) are formed after the contact of the rice husk ash with Pb and Zn in solution (STRUIS et al., 2013; BOSIO et al., 2014). Therefore, we expect the occurrence of concomitant phenomena of sorption phenomena including electrostatic attraction, physical adsorption, surface complexation/adsorption, and ion exchange between the functional groups and the solution ions (AHMAD et al., 2014; TAN et al., 2015).

The X-ray diffractograms of the materials RHB, RHA1, and RHA2 after contact with the Fe^{2+} solution show a number of differences with regard to the material initially placed in solution (Figure 2). In the biochar (RHB), we were able to note the disappearance of the quartz phase (SiO_2) and the phase that contained Ca ($\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$) and the presence of Fe (FeSi_2) indicating the contribution of Si to Fe adsorption. The SiO_2 (cristobalite) phase was maintained though. This finding was also reported in the study carried out by YANG et al. (2018). However, in this study the occurrence of a new crystalline phase with the presence of Fe was not observed.

In ash (RHA1), SiO_2 (cristobalite) phase was also maintained after solution experiment. A new SiO_2 (tridimite) phase with a new structural arrangement was noted. In this material, the disappearance of quartz and calcium phase ($2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) after contact with Fe was also noted. A new phase with Fe has not been detected in the diffractograms. This finding does imply that there was no adsorption of this element in the ash surface since the adsorption may have occurred in the amorphous phase of the material. As a result, it is undetectable using this technique. However, a strong indication that this phenomenon occurred is the disappearance of the quartz phase which is a phenomenon that occurred in RHB. The disappearance of quartz may be due to the destruction of crystalline planes that disappear after the adsorption of Fe ions in these structures. In RHA2 ash, maintenance of the SiO_2 phase (cristobalite) was observed. However, there were no quartz phases prior or posterior to the experiment in solution. There was disappearance of the phase with K and the appearance of phases with the element Fe ($\text{Fe}_2 \cdot 2\text{SiO}_4$ - faialite).

Using diffractograms, we were able to confirm the occurrence of probable interactions of silicate structures present in both the biochar and ashes with Fe as well as the disappearance of phases with alkali metals including Ca and K due in part to the release of these elements to the solution. The diffractograms of three materials analyzed allowed us to evaluate only compounds with Fe and the elements Si, O, and H. We were unable to detect ferrous organic structures potentially formed in the samples analyzed.

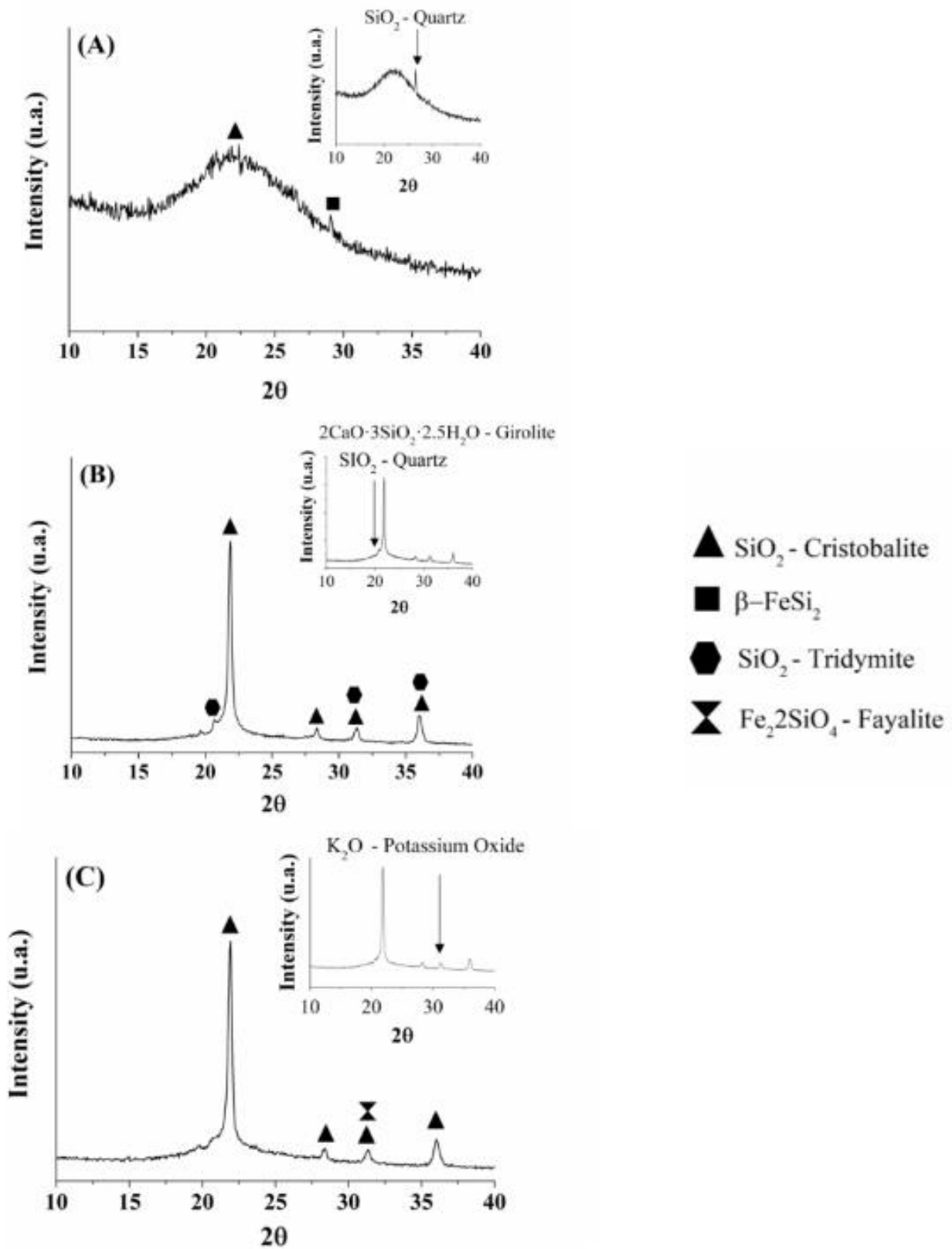


Figure 2. X-ray diffractograms of rice husk (A, RHB) and ash (B, RHA1 and C, RHA2) after 8 days of contact in solution containing Fe²⁺. The image in detail is related to the material before contact with the solution of Fe²⁺.

3.1 Addition of biochar and rice husk ash to irrigated rice crops

During 64 days period of irrigated rice crop, no visual evidence of Fe toxicity or any other nutritional disturbances were noted in the control or in treatments with addition of biochar or ashes. Similarly, there was no effect of the treatments on the dry matter production of the plants (Table 2).

Treatment	Application rate			
	5 Mg ha ⁻¹	10 Mg ha ⁻¹	15 Mg ha ⁻¹	
		Dry matter, g pot ⁻¹		
Soil	47,2			
Soil + RHB		48,7	52,6	51,1
Soil + RHA1		49,9	48,9	55,6
Soil + RHA2		51,8	49,9	50,2
CV	9,7%			
		N, g kg ⁻¹		
Soil	14,0			
Soil + RHB		15,3	15,1	16,1
Soil + RHA1		15,6	16,4	13,6
Soil + RHA2		16,3	13,8	15,6
CV	10,6%			
		P, g kg ⁻¹		
Soil	3,53			
Soil + RHB		3,59 aA	3,33 abAB	3,29 B
Soil + RHA1		3,23 bB	3,62 aA	3,33 AB
Soil + RHA2		3,21 b	3,27 b	3,41
CV	4,9%			
		K, g kg ⁻¹		
Soil	11,8*			
Soil + RHB		13,1	12,5	13,3
Soil + RHA1		11,7	15,2	14,1
Soil + RHA2		13,9	13,6	15,5
CV	11,5%			
		Ca, g kg ⁻¹		
Soil	5,68*			Mean
Soil + RHB		5,51	5,48	5,21a
Soil + RHA1		5,37	4,73	4,69b
Soil + RHA2		4,52	4,48	4,35
Mean		5,14 ^a	4,90A	4,45b
CV	8,6%			
		Mg, g kg ⁻¹		
Soil	1,84			
Soil + RHB		1,77	1,78	1,58
Soil + RHA1		1,90	1,75	1,59
Soil + RHA2		1,83	1,81	1,72
Mean		1,83 ^a	1,78A	1,63B
CV	7,5%			
		Fe, mg kg ⁻¹		
Soil	304,30			
Soil + RHB		252,05	315,18	253,74
Soil + RHA1		322,86	323,27	263,99
Soil + RHA2		323,59	288,12	284,73
CV	14,3%			
		Mn, mg kg ⁻¹		
Soil	464,20			
Soil + RHB		532,70	442,755	396,29
Soil + RHA1		517,19	479,22	466,63

Soil + RHA2		490,79	494,70	470,91	
Mean		513,55A	472,22AB	444,61B	
CV	12,3%				
			Zn, mg kg ⁻¹		
Soil	38,20*				
Soil + RHB		35,56	33,25	30,63	
Soil + RHA1		28,79	31,77	32,02	
Soil + RHA2		30,94	29,95	29,41	
CV	10,4%				
			Cu, mg kg ⁻¹		
Soil	2,62				Mean
Soil + RHB		2,69	2,67	2,38	2,58b
Soil + RHA1		2,70	2,42	2,48	2,53b
Soil + RHA2		3,77	3,90	3,80	3,82a
CV	19,8%				

Values followed with the same lowercase letter in the column do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). Values followed with the same capital letter on the same line do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$).

Table 2. Nutrients in aerial part of rice after 64 days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application.

These results indicate that there was no release of Fe in solution at concentrations capable of expressing signs of toxicity to irrigated rice plants. However, we are able to evaluate the biochar and ash potential on the availability of Fe in the solution and other plant parameters which may indicate disturbances caused by excess Fe:

a) Component content in soil solution

The addition of biochar and ash did not cause an expected reduction in Fe availability in the soil solution (Table 3). Instead, after the 45th day of flooding, there was a significant increase in the levels of RHB, RHA1, and RHA2 treatments in comparison with the control.

Based on these findings, we may infer that Fe content in the soil solution originates from the soil due to flooding since the amount of Fe added to the soil by the composition of the materials is low (between 1.8 and 2.8 mg kg⁻¹ of ground). The highest levels of Fe in solution with the application (use) of biochar and ashes may be due to the addition of C and nutrients favoring soil reduction and consequently the release of Fe. A number of studies have shown that the use of porous materials in the soil containing C, N, and P in their composition may contribute to the increase of the microbial population through the formation of nutritionally favorable conditions (STEINER et al., 2008) and also by the protection offered by the pores of these materials for the proliferation of these organisms (SINGH et al., 2018) contributing to the greater reduction of Fe and Mn. The concentration of Mn in the soil solution was also significantly increased with regard to the control in all days of assessment (Table 4) which behavior as a function of the soil reduction course is similar to that of Fe.

Treatment	Rice husk biochar or ashes application rate			Mean
	5 Mg ha ⁻¹	10 Mg ha ⁻¹	15 Mg ha ⁻¹	
Fe in soil solution, mg L ⁻¹				
4 days after flooding				
Soil	20,2			
Soil + RHB		17,9	25,9	20,3
Soil + RHA1		23,5	28,5	31,5
Soil + RHA2		22,9	24,0	25,8
CV	21,1%			24,3ab
15 days after flooding				
Soil	140,3			
Soil + RHB		116,2bB	168,1aA	130,3AB
Soil + RHA1		177,3 ^a	160,1a	147,6
Soil + RHA2		127,7b	111,8b	137,0
CV	15,8%			
24 days after flooding				
Soil	111,3			
Soil + RHB		125,6abAB	143,3aA	111,9B
Soil + RHA1		130,9aAB	140,7aA	111,8B
Soil + RHA2		103,0bA	74,5bB	101,4 ^a
CV	12,7%			
36 days after flooding				
Soil	212,2			
Soil + RHB		204,9b	237,2	226,3
Soil + RHA1		257,4aA	216,3B	237,3AB
Soil + RHA2		225,3ab	242,1	232,1
CV	9,7%			
45 days after flooding				
Soil	142,3*			
Soil + RHB		173,5	183,1	191,8
Soil + RHA1		200,8	206,5	182,0
Soil + RHA2		205,2	196,6	211,0
CV	12,5%			
54 days after flooding				
Soil	135,5*			
Soil + RHB		150,4	177,6	188,1
Soil + RHA1		184,7	199,6	202,4
Soil + RHA2		190,5	199,7	191,0
CV	13,2%			
64 days after flooding				
Soil	87,5*			
Soil + RHB		141,0	167,2	131,4
Soil + RHA1		127,7	148,8	137,3
Soil + RHA2		171,3	187,2	153,1
CV	29,3%			

Values followed with the same lowercase letter in the column do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). Values followed with the same capital letter on the same line do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). The "*" in the soil treatment indicates a significant difference to the other treatments with biochar application.

Table 3. Iron concentration (mg L⁻¹) in soil solution during rice cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application.

Treatment	Application rate			
	5 Mg ha ⁻¹	10 Mg ha ⁻¹	15 Mg ha ⁻¹	
Mn in soil solution, mg L ⁻¹				
4 days after flooding				
Soil	2,50*			Mean
Soil + RHB		2,63	3,49	3,00b
Soil + RHA1		3,31	4,25	3,94a
Soil + RHA2		3,30	3,33	3,27b
Mean		3,08B	3,69A	3,44AB
CV	15,2%			
15 days after flooding				
Soil	6,53*			Mean
Soil + RHB		5,67	7,89	6,81b
Soil + RHA1		7,74	8,46	8,24a
Soil + RHA2		7,27	7,22	7,45ab
Mean		6,90B	7,86A	7,75A
CV	11,5%			
24 days after flooding				
Soil	6,69*			Mean
Soil + RHB		6,10	7,78	7,01b
Soil + RHA1		7,90	8,74	8,31a
Soil + RHA2		7,52	7,25	7,52ab
CV	11,1%			
36 days after flooding				
Soil	6,05*			Mean
Soil + RHB		5,96	7,35	6,83b
Soil + RHA1		7,62	8,45	8,17a
Soil + RHA2		7,35	7,65	7,74a
Média		6,98B	7,82AB	7,95A
CV	11,5%			
45 days after flooding				
Soil	5,89*			
Soil + RHB		7,02	7,35	7,45
Soil + RHA1		7,56	8,20	8,30
Soil + RHA2		7,48	7,26	8,01
CV	11,2%			
54 days after flooding				
Soil	5,63*			Mean
Soil + RHB		6,50	6,67	6,67b
Soil + RHA1		6,84	7,68	7,49a
Soil + RHA2		7,12	7,02	7,46a
Mean		6,82B	7,12AB	7,68A
CV	9,9%			
64 days after flooding				
Soil	5,33*			Mean
Soil + RHB		6,76	7,03	6,85b
Soil + RHA1		6,72	8,08	7,53a
Soil + RHA2		7,39	7,63	7,58a
Mean		6,96B	7,58A	7,42AB
CV	8,5%			

Values followed with the same lowercase letter in the column do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). Values followed with the same capital letter on the same line do not differ according to the Tukey test ($p < 0.05$). The "*" in the soil treatment indicates a significant difference to the other treatments with biochar application.

Table 4. Total manganese in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application.

Thus, although biochar and ash have a Fe retention ability, this feature was not sufficient to attenuate the amount of Fe released in the solution as the hypothesis of this study suggests. Considering the maximum value of this ability between the tested materials (7.8 mg Fe²⁺ g⁻¹ found in the ashes, see Table 1) and the larger amount applied (37.5g of vessel material⁻¹), the estimated potential would retain up to 292,5 mg of Fe in each vessel. Although this potential is close to some of the Fe contents found in the soil solution (Table 3), the release of Fe by soil reduction is a continuous ongoing process along the flood. Therefore, we may infer that the amount of Fe released during the rice crop is significantly higher than the adsorptive ability of the materials used at the doses applied. The study carried out by Huang et al. (2011) showed that ash application was effective in reducing Cu contents in rice crops. However, such efficacy was observed only at doses above 5% of the soil mass, which in our study would be equivalent to 100 Mg ha⁻¹.

The addition of C and nutrients present in the composition of the materials added to the soil resulted in the significantly higher values of C, N, K, Mg, and Ca in the soil solution compared to the control treatment over the flooding days (data not shown). This effect may be the result of phenomena that occur simultaneously, i.e. part of the increase in concentration may be attributed to the composition of the added materials whereas the other part occurs due to an increase of Fe concentration in the soil solution displacing these elements retained weakly in the clay of the soil due to elements that are in higher concentration in the soil solution e.g. Fe (SOUSA et al., 2012). Cu and Zn contents in the solution varied during flooding. However, these contents were not significantly affected by the addition of the materials (data not shown).

b) Photosynthetic parameters of irrigated rice plants

The results of the initial fluorescence measurements (Fo) underwent interaction effects at all applied doses of different materials and at different doses of ash RHA2. In general, Fo was statistically similar between doses with the exception of plants cultivated with RHA2 in which the lowest photochemical loss was observed with the dose of 15 Mg ha⁻¹ (Table 5). The lower values of Fo show that in this condition the plants had less damage in the PSII reaction center and have a high transfer of excitation energy from the light collecting system to the reaction center (SCHANSKER et al., 2014). In contrast, the increase of Fo at the lowest doses represents difficulty or interruption in the energy transfer at the PSII reaction center (CALATAYUD et al., 2006; HAZRATI et al., 2016). However, this decrease does not present any difference in relation to the control treatment, i.e. the use of biochar or ash did not induce any variations in this parameter.

Treatment		Application rate		
		5 Mg ha ⁻¹	10 Mg ha ⁻¹	15 Mg ha ⁻¹
		ETR1500 ⁽¹⁾		
Soil	32,6			
Soil + RHB		70,9 a	48,3	41,7
Soil + RHA1		21,0 bB	36,5AB	58,0A
Soil + RHA2		65,3 a	36,9	38,9
CV	37,6%			
		Fo ⁽²⁾		
Soil	225,0			
Soil + RHB		144,7 b	163,3 b	227,5 ab
Soil + RHA1		214,7 ab	212,2 ab	262,3 a
Soil + RHA2		246,3 aAB	297,6 aA	153 bB
CV	25,1%			
		Fm ⁽³⁾		
Soil	886			
Soil + RHB		758	832	936
Soil + RHA1		819	822	859
Soil + RHA2		851	930	825
CV	9,4%			
		FV/FM ⁽⁴⁾		
Soil	0,72			
Soil + RHB		0,81	0,78	0,73
Soil + RHA1		0,72	0,74	0,73
Soil + RHA2		0,73	0,72	0,78
CV	9,5%			

Means followed by the same capital letter in the row and lowercase in the column (same parameter) do not differ from each other by the Tukey test. (P> 0.05). ⁽¹⁾electron transport rate, ⁽²⁾ initial fluorescence measurements, ⁽³⁾ maximum fluorescence, ⁽⁴⁾ maximum quantum PSII.

Table 5. Photosynthetic parameters in rice plants after xx days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application.

Although the electron transport rate (ETR) was generally higher in the treatments with ash and biochar compared to the plants cultivated in the control treatment, such difference was not significant in the present study. In addition, there was an interaction effect for the doses applied on ash RHA1 resulting in higher values of ETR observed at 15 Mg ha⁻¹. This finding suggests that there was an increase in photosynthetic rates, carbohydrate production capacity, and greater accumulation of dry matter. However, such effect was not noted (Table 2).

The maximum fluorescence (Fm) and maximum quantum PSII (Fv/ Fm) parameters did not show any difference between the evaluated treatments. A possible explanation for the finding that there was no great difference between the values of these parameters is the iron concentration in the tissues of the aerial part of rice. This plant also did not show any significant differences between the treatments which values range between sufficient levels (50 to 250 mg Fe kg⁻¹ dry matter) established by KABATA-PENDIAS (2010) and ABDEL LATEF (2011). Another factor that may have also contributed to the lack of signs of toxicity in rice plants even in a medium with higher amounts of Fe was the elevation of other nutrients increasing the amount of soil solution ions and decreasing the potential of occurrence of Fe toxicity in rice (SOUSA et al., 2012).

c) Nutrient contents in the tissues of irrigated rice plants

The use of biochar and ash did not promote any differences or variations in Fe content in rice plants (Table 2), although the Fe content in the soil solution was increased when the plant was more susceptible to toxicity. In the study conducted by Bian et al. (2013), a significant reduction of Cd occurred with the application of 40 Mg ha⁻¹ of rice husk biochar, however, in this study, the use of this material also promoted a liming effect that resulted in a significant pH increase to the soil without the use of any adsorptive material. With regard to the other nutrients, the use of biochar and ash did not result in any significant increase of N, P, Mg, Mn, and Cu contents within the tissues of rice plants. There was an increase in the levels of K in the plants in relation to the control. This result is in agreement with the results obtained during the analyses of solution of the soil samples. Ca was the only nutrient that presented reduction of tissue content, although such decrease was not significant, whereas there was an increase of the content of the element in the solution of the soil.

Despite their adsorption capacity, addition of biochar and rice husk ash did not promote any decrease of Fe contents in soil solution or in tissues of rice plants. This lack of effect should be related to the applied dose since the continuous progressive release of Fe by reduction of soil

often exceeds adsorption ability of materials in doses used in the present study. The use of doses much higher than these may have undesirable effects especially in the physical properties of the soil which precludes its recommendation for the purpose of mitigating Fe toxicity on rice plants. The benefits provided through the availability of other nutrients show that these materials may serve more as a source of nutrients to the crop.

4 Conclusions

Rice husk biochar and rice husk ashes have similar Fe^{2+} adsorption ability ranging between $5.9 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ (biochar) and $7.8 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ only with Fe^{2+} ion in solution and $7.4 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ (biochar) and $9.2 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ (rice husk ash) in soil solution with the presence of other nutrients. The use of these materials on irrigated rice crops promoted an increase in the Fe^{2+} and Mn^{+2} contents in the soil solution possibly due to the stimulus to soil reduction as well as nutrients including N, K, Ca, and Mg in the soil solution with the release of the elements contained in the materials. At the doses used in this study, biochar and rice husk ash were not efficient to reduce Fe concentration in the soil solution or in the tissues of irrigated rice plants.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge all students and staff from UFSM and UFN on their contributions in the development of this research. This study was financed (grant and scholarships) in part by the Brazilian Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and the Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education (CAPES) for providing scholarships and the laboratory equipment for analysis - Financing Code-001.

Reference

ABIT, S. et al. Influence of feedstock and pyrolysis temperature of biochar amendments on transport of *Escherichia coli* in saturated and unsaturated soil. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 15, p. 8097-8105, 2012. <https://doi.org/10.1021/es300797z>

AHMAD, Mahtab et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>

AMATO, Gilberto Wageck. Casca: agregando valor ao arroz. **Instituto Rio Grandes de Arroz**, 2002.

BIAN, Rongjun et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from

China: results from a cross-site field experiment. **Ecological engineering**, v. 58, p. 378-383, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.031>

BOSIO, A. et al. A sustainable technology for Pb and Zn stabilization based on the use of only waste materials: A green chemistry approach to avoid chemicals and promote CO₂ sequestration. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 377-384, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.080>

CALATAYUD, A.; ROCA, D.; MARTÍNEZ, P. F. Spatial-temporal variations in rose leaves under water stress conditions studied by chlorophyll fluorescence imaging. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 44, n. 10, p. 564-573, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2006.09.015>

Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 134, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.052>

DA SILVA, Frederico Fonseca et al. Aplicação de cinza da casca de arroz e de água residuária de fecularia de mandioca na cultura de aveia. **Revista Em Agronegócio E Meio Ambiente**, v. 1, n. 1, p. 25-36, 2008.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 2, p. 22-25 2005.

DO ARROZ, REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA. IRRIGADO (31.: 2016: Bento Gonçalves, RS) Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil/Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. **Pelotas: SOSBAI**, 2016.

DONEGÁ, Mateus Augusto et al. Atributos químicos do solo e crescimento inicial de plantas de milho em Latossolo arenoso com adição de cinza de casca de arroz. **BRAZILIAN JOURNAL OF AGRICULTURE-Revista de Agricultura**, v. 86, n. 3, p. 192-199, 2013.

DOS SANTOS, Humberto Gonçalves et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018., 2018.

FURLANI, Pedro Roberto et al. **Cultivo hidropônico de plantas**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1999.

GONÇALVES, M. R. F.; BERGMANN, C. P. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. **Construction and building materials**, v. 21, n. 12, p. 2059-2065, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.057>

HAZRATI, Saeid et al. Effects of water stress and light intensity on chlorophyll fluorescence parameters and pigments of Aloe vera L. **Plant physiology and biochemistry**, v. 106, p. 141-148, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.04.046>

HUANG, Jang-Hung; HSU, Shen-Huei; WANG, Shan-Li. Effects of rice straw ash

amendment on Cu solubility and distribution in flooded rice paddy soils. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1801-1807, 2011.
<http://doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.066>

KABATA-PENDIAS, Alina. **Trace elements in soils and plants**. CRC press, 2010.

KAMEYAMA, K. et al. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 1131-1137, 2012.

KHARE, P.; GOYAL, D. K. Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration. **Ecological engineering**, v. 52, p. 161-166, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.101>

LATEF, Arafat Abdel Hamed Abdel. RETRACTED ARTICLE: Influence of arbuscular mycorrhizal fungi and copper on growth, accumulation of osmolyte, mineral nutrition and antioxidant enzyme activity of pepper (*Capsicum annum* L.). **Mycorrhiza**, v. 21, n. 6, p. 495-503, 2011. <http://doi.org/10.1007/s00572-010-0360-0>

MALVI, Ujwala Ranade. Interaction of micronutrients with major nutrients with special reference to potassium. **Karnataka Journal of Agricultural Sciences**, v. 24, n. 1, 2011.
<http://doi.org/10.1049/BJN2000312>

MANE, Venkat S.; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, n. 4, p. 390-400, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.06.024>

MAO, J. D. et al. Abundant and stable char residues in soils: implications for soil fertility and carbon sequestration. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 17, p. 9571-9576, 2012. <https://doi.org/10.1021/es301107c>

MAYER, Flávio Dias; HOFFMANN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. **Simpósio de Engenharia de Produção da UNESP**, v. 13, 2006.

MOHAN, Dinesh et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. **Bioresour. Technol.**, v. 160, p. 191-202, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>

MONTES-MORÁN, M. A. et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>

MOSCOSO, Janielly Silva Costa et al. **Efluxo de metano relacionado com ácidos orgânicos no solo e carbono de exsudados radiculares no cultivo do arroz irrigado**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

MOYIN-JESU, Emmanuel Ibukunoluwa. Use of plant residues for improving soil fertility, pod nutrients, root growth and pod weight of okra (*Abelmoschus esculentum*)

L). **Bioresource technology**, v. 98, n. 11, p. 2057-2064, 2007.
<http://10.1016/j.biortech.2006.03.007>

MURPHY, J. & RILLEY, J.P. A modified single-solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31-36.

NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>

PIRES, T. C. et al. Produção de Papel Compósito com Casca de Arroz para Aproveitamento da Biomassa Residual. In: **17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat)**.

PONNAMPERUMA, F. N.; LANTIN, R. S. Diagnoses and amelioration of nutritional disorders of rice. **Los Baños: IRRI**, 1985.

SAHA, J. C.; DIKSHIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water. In: **BUET-UNU international workshop on technologies for arsenic removal from drinking water**. 2001.

SANDRINI, Wilian Costa. **Alterações químicas e microbiológicas do solo decorrentes da adição de cinza de casca de arroz**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

SANTIN, M. J. & VAHL, L. C. Aproveitamento da cinza da casca de arroz como corretivo da acidez e da fertilidade do solo. Relatório CNPQ – Processo 11.3006/83. AG.1985. 20 p.

SCHMIDT, Fabiana et al. Impacto do manejo da água na toxidez por ferro no arroz irrigado por alagamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 5, p. 1226-1235, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000500012>

SINGH, Rishikesh et al. Impact of rice-husk ash on the soil biophysical and agronomic parameters of wheat crop under a dry tropical ecosystem. **Ecological Indicators**, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.04.043>

SILVA, Leonardo Brito da. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. 2016.

SILVA, Isley Cristiellem Bicalho da et al. Biochar from different residues on soil properties and common bean production. *Scientia Agricola*, v. 74, n. 5, p. 378-382, 2017.
<http://doi.org/10.1590/1678-992x-2016-0242>

SOUSA, R. O.; CAMARGO, F. A. O.; VAHL, L. C. Solos alagados (reações de redox). **Fundamentos de química do solo**, v. 5, p. 178-201, 2012.

SOHI, Saran P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, n. 6110, p. 1034-1035, 2012.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk

ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370-379, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.05.001>

STEINER, Christoph et al. Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol. **Pedobiologia**, v. 51, n. 5-6, p. 359-366, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2007.08.002>

STRUIS, Rudolf PWJ et al. Inertisation of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash by means of colloidal silica—a synchrotron X-ray diffraction and absorption study. **RSC Advances**, v. 3, n. 34, p. 14339-14351, 2013. DOI: [10.1039/C3RA41792A](https://doi.org/10.1039/C3RA41792A)

TAN, Xiaofei et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

TEDESCO, M. J. et al. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. **Boletim técnico**, v. 5. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz.

VERHEIJEN, F. G. A. et al. Biochars in soils: new insights and emerging research needs. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 22-27, 2014. <https://doi.org/10.1111/ejss.12127>

WHITMAN, T. et al. Climate change impact of biochar cook stoves in Western Kenyan farm households: system dynamics model analysis. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 8, p. 3687-3694, 2011. <http://doi.org/10.1021/es103301k>

WOLTER, R. C. D. **Prognóstico da toxidez de ferro em arroz irrigado por alagamento através da análise de solo pelo método oxalato de amônio**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

WORLD REFERENCE BASE FOR SOIL RESOURCES. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, 2014.

YANG, Yan et al. Effect of minerals on the stability of biochar. **Chemosphere**, v. 204, p. 310-317, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.057>

ZHENG, Wei; SHARMA, B. K.; RAJAGOPALAN, Nandakishore. Using biochar as a soil amendment for sustainable agriculture. 2010.

6 DISCUSSÃO GERAL

As linhas de pesquisa e os estudos gerados envolvendo biocarvões e cinzas nos últimos anos tem aumentado gradativamente e os benefícios da aplicação destes materiais no solo são comprovados cientificamente por vários autores (EL-NAGGAR et al., 2019; PODE, 2016). A utilização das cinzas de casca de arroz e biocarvões também tem apresentado resultados positivos na remoção de poluentes em sistemas aquosos (PODE, 2016; WANG et al., 2019) e também na liberação de ácido silícico solúvel como um melhorador em cultivos de arroz irrigado (PODE, 2016). A possibilidade de utilização de um material que se apresenta como um resíduo da cadeia produtiva do arroz pode ser uma estratégia voltada não somente ao melhoramento da fertilidade do solo e consequente aumento de produtividade, mas também uma forma de preservação do meio ambiente pela reutilização de resíduos.

Os resultados obtidos neste estudo (item 5.1) demonstraram que as características entre biocarvão e cinzas são muito distintas e as principais diferenças observadas estão relacionadas aos valores de Si, CTC, ASE e C. A quantidade de C nos materiais pode ser resultado de processos de obtenção sob diferentes condições de oxigenação e estar relacionado diretamente a quantidade de grupos funcionais e, por consequência, sítios ativos disponíveis para a adsorção de Fe pelos materiais. Porém, mesmo apresentando estas diferenças foi possível verificar que as capacidades de retenção não apresentaram notáveis divergências entre si, visto a provável ocorrência de mecanismos de adsorção atuando concomitantemente, seja pela interação dos íons Fe^{2+} com grupos funcionais orgânicos ou com grupos Si-OH. A partir destes resultados foi possível comprovar a espontaneidade do processo de adsorção do Fe^{2+} por estes materiais.

Na segunda parte do estudo (item 5.2), foi possível verificar parâmetros relacionados ao cultivo do arroz por alagamento com a aplicação destes materiais no solo. A aplicação do biocarvão e das cinzas em diferentes quantidades promoveu o aumento da quantidade de Fe^{2+} na solução do solo, não ocorrendo adsorção suficiente deste elemento pelo biocarvão ou cinzas a ponto de alterar a concentração de Fe da solução do solo. Este aumento pode estar relacionado a adição de C e nutrientes no sistema solo-água e consequente aumento da biomassa microbiana, porém nenhum sintoma de toxidez foi verificado nas plantas. Os teores de N, K, Ca e Mg na solução aumentaram significativamente e isso pode estar relacionado ao conteúdo destes elementos nos materiais aplicados, além de estarem intrinsecamente ligados ao aumento da biomassa microbiana e a maior liberação de Fe no sistema, o que promove um maior deslocamento destes nutrientes adsorvidos nos argilominerais do solo. Embora tenha ocorrido este aumento de Fe e nutrientes na solução do solo, este mesmo efeito foi verificado apenas

para o K no tecido vegetal das plantas de arroz. Esta menor absorção de Fe pelas plantas pode estar relacionada ao aumento dos íons em solução e a capacidade que o Si pode ter para imobilizar metais em formas menos solúveis.

Apesar de não terem sido visualizadas sintomas de toxidez nas plantas nas condições em que o experimento foi conduzido, é possível afirmar que a aplicação destes materiais criou condições para que sua ocorrência seja dificultada, principalmente pelo fato da concentração dos demais nutrientes terem sido aumentadas, diminuindo o percentual de representação que o Fe^{2+} possui no somatório dos íons na solução do solo (SOUSA et al., 2012), mesmo em condições onde a concentração de Fe tenha sido aumentada.

Para um entendimento mais efetivo acerca dos impactos que a aplicação do biocarvão e cinzas de casca de arroz no cultivo do arroz irrigado são necessários mais estudos, preferencialmente de maior duração e em locais com histórico de ocorrência de toxidez por Fe, pois isso poderia esclarecer quais os reais benefícios que a aplicação destes materiais pode resultar em mais de um ciclo de cultivo e qual a duração destes efeitos. Além disso, a reutilização de resíduos provenientes da própria cadeia produtiva do arroz poderia minimizar a geração de resíduos, apresentando-se como uma alternativa econômica e ambientalmente correta de promover a reinserção destes nutrientes no próprio ciclo de cultivo do grão.

7 CONCLUSÕES GERAIS

A aplicação de biocarvão e cinzas de casca de arroz no cultivo de arroz por alagamento não foi capaz de reduzir a concentração de Fe^{2+} na solução do solo.

As diferentes condições de queima da casca de arroz condicionaram a formação de biocarvão e cinzas muito distintas em relação a parâmetros como composição, ASE e CTC, porém estes não foram fatores relevantes para a obtenção de materiais com diferentes potenciais de adsorção de Fe^{2+} em solução.

Houve aumento de nutrientes como N, K, Ca e Mg na solução do solo. No tecido vegetal, apenas o K apresentou acréscimo, enquanto que o Ca teve uma leve redução de teores. Os teores de Fe não sofreram alterações significativas no tecido vegetal das plantas de arroz.

8 PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS

Este estudo foi concebido objetivando avaliar os materiais utilizados desde a sua caracterização mais elementar, até seu comportamento durante o ciclo do cultivo de arroz. A partir do momento em que há o conhecimento acerca das características do material e seu provável comportamento perante a diversas espécies químicas, a proposição de novos estudos começa a ser facilitada, permitindo a resposta de indagações mais específicas.

Em um estágio mais avançado de pesquisa, a realização de estudos de maior duração em locais com histórico de toxidez por Fe pode ser indicada. Neste cenário, um estudo mais amplo poderia ser conduzido, com maiores doses de aplicação e monitoramento de parâmetros físicos e microbiológicos resultantes disso, assim como o impacto disso na emissão de gases de efeito estufa.

REFERÊNCIAS

- ABIT, S. et al. Influence of feedstock and pyrolysis temperature of biochar amendments on transport of *Escherichia coli* in saturated and unsaturated soil. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 15, p. 8097-8105, 2012.
- AHMAD, Mahtab et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource technology**. v.118, p. 536-544, 2012.
- AHMED, M. B. et al. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76-86, 2016.
- ALMAROAI, Y. A. et al. Effects of biochar, cow bone, and eggshell on Pb availability to maize in contaminated soil irrigated with saline water. **Environmental earth sciences**, v. 71, n. 3, p. 1289-1296, 2014.
- AMATO, Gilberto Wageck. Casca: agregando valor ao arroz. **Instituto Rio Grandense de Arroz**, 2002.
- ANGEL, Juan Daniel Martínez et al. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química nova**, v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Classificação de resíduos, NBR 10004. Disponível: <http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>. Acesso em novembro 2012.
- AYLLÓN, M. et al. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. **Chemical Engineering Journal**, v. 121, n. 2, p. 85-96, 2006.
- AYSU, Tevfik; KÜÇÜK, M. Maşuk. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002-1025, 2014.
- BEESELEY, Luke; MORENO-JIMÉNEZ, Eduardo; GOMEZ-EYLES, Jose L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental pollution**, v. 158, n. 6, p. 2282-2287, 2010.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.
- BOLAN, Nanthi S. et al. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. In: **Advances in agronomy**. Academic Press, 2011. p. 1-75.
- BRADY, Nyle C.; WEIL, Ray R.; WEIL, Ray R. The nature and properties of soils. 1984.

BREBU, M.; VASILE, C.; Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353, 2010

CANTRELL, Keri B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, v. 107, p. 419-428, 2012.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5222-5228, 2010.

CAO, X. et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 11, p. 4884-4889, 2011.

CHEN, Zaiming; CHEN, Baoliang; CHIOU, Cary T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 20, p. 11104-11111, 2012.

CHENG, Chih-Hsin; LEHMANN, Johannes; ENGELHARD, Mark H. Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 6, p. 1598-1610, 2008.

CHOPPALA, G. K. et al. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 1175-1184, 2012.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Boletim da safra de grão – safra 2018/2019 – oitavo levantamento – maio / 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 21 maio 2019.

DA COSTA, M.; KERN, D. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 66, n. 1, p. 369-385, 1999.

DA SILVA, Frederico Fonseca et al. Aplicação de cinza da casca de arroz e de água residuária de fecularia de mandioca na cultura de aveia. **Revista Em Agronegócio E Meio Ambiente**, v. 1, n. 1, p. 25-36, 2008.

DA SILVA, L. S.; RANNO, S. K. Calagem em solos de várzea e a disponibilidade de nutrientes na solução do solo após o alagamento. **Ciência Rural**, v. 35, n. 5, p. 1054-1061, 2005.

DE SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. Silica derived from burned rice hulls. **Materials research**, v. 5, n. 4, p. 467-474, 2002.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DEMIRBAS, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. **Energy sources**, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.

DO ARROZ, REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA. IRRIGADO (31.: 2016: Bento Gonçalves, RS) **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil/Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado**. Pelotas: SOSBAI, 2016

DONEGÁ, Mateus Augusto et al. Atributos químicos do solo e crescimento inicial de plantas de milho em Latossolo arenoso com adição de cinza de casca de arroz. **BRAZILIAN JOURNAL OF AGRICULTURE-Revista de Agricultura**, v. 86, n. 3, p. 192-199, 2013.

EL-NAGGAR, Ali et al. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, p. 536-554, 2019.

ENCINAR, J. M. et al. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, n. 5, p. 397-409, 1996.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; GONZALEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, v. 68, n. 3, p. 209-222, 2000.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: Acesso em 28 jan. 2015.

FASSINOU, W. et al. Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 1, p. 75-90, 2009.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GONÇALVES, M. R. F.; BERGMANN, C. P. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. **Construction and building materials**, v. 21, n. 12, p. 2059-2065, 2007.

GOYAL, D. K. , KHARE, P.; Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration. **Ecological engineering**, v. 52, p. 161-166, 2013.

GRAHAM, ELIZABETH. **A neotropical framework for Terra Preta**. Columbia University Press: New York, NY, USA, 2006.

GRAY, M. et al. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 196-205, 2014.

GUNDALE, Michael J.; DELUCA, Thomas H. Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. **Forest ecology and management**, v. 231, n. 1-3, p. 86-93, 2006.

Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA). Safra 2018/19 – produção por município. Disponível em: < <http://www.irga.rs.gov.br> >. Acesso em: 01 jun. 2019.

IPPOLITO, J. A. et al. Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 1150-1156, 2012.

JEONG, Chang Yoon; DODLA, Syam K.; WANG, Jim J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. **Chemosphere**, v. 142, p. 4-13, 2016.

JOSEPH, S.; LEHMANN, J. **Biochar for environmental management: science and technology**. London, GB: Earthscan, 2009

KÄMPF, Nestor et al. Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils. In: **Amazonian Dark Earths**. Springer, Dordrecht, 2003. p. 77-102.

KLOSS, S. et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 990-1000, 2012.

KO, Danny CK et al. Sorption equilibria of metal ions on bone char. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 273-281, 2004.

KONG, H. et al. Cosorption of phenanthrene and mercury (II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 22, p. 12116-12123, 2011.

KUPPUSAMY, S. et al. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. **Environment international**, v. 87, p. 1-12, 2016.

LAIRD, D. A. et al. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 5, p. 547-562, 2009.

LEE, J. W. et al. Characterization of biocarvãos produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental science & technology**, v.44, n.20, p. 7970-7974, 2010.

LERÍPIO, A. A. Caracterização química e eficiência agrônômica de resíduos sólidos agroindustriais. 1996.

LI, M. et al. Cu (II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar. **Bioresource technology**, v. 141, p. 83-88, 2013.

LIMA, I. M.; BOATENG, A. A.; KLASSON, K. T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 85, n. 11, p. 1515-1521, 2010.

LIU, Z.; ZHANG, F. S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 510-514, 2010.

LORA, E. E. S. et al. Gaseificação. **CORTEZ, LAB; LORA, EES; GÓMEZ, EO. Biomassa para energia**, v. 2, p. 241-332, 2008.

MAIA, C. M. B. F. et al. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic soil, Dynamic plant**, v. 5, n. Special Issue 1, p. 53-58, 2011.

MANE, Venkat S.; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, n. 4, p. 390-400, 2007.

MAO, J. D. et al. Abundant and stable char residues in soils: implications for soil fertility and carbon sequestration. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 17, p. 9571-9576, 2012.

MAYER, Flávio Dias; HOFFMANN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. **Simpósio de Engenharia de Produção da UNESP**, v. 13, 2006.

MERCKX, Roel et al. Plant-induced changes in the rhizosphere of maize and wheat. **Plant and soil**, v. 96, n. 1, p. 95-107, 1986.

MOHAMED AHMED, M. Removal of uranium (VI) from aqueous solution using low cost and eco-friendly adsorbents. **J Chem Eng Process Technol**, v. 4, p. 169, 2013.

MOHAN, Dinesh et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 191-202, 2014.

MOORE, P. A.; PATRICK, W. H. Iron availability and uptake by rice in acid sulfate soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, n. 2, p. 471-476, 1989.

MOYIN-JESU, Emmanuel Ibukunoluwa. Use of plant residues for improving soil fertility, pod nutrients, root growth and pod weight of okra (*Abelmoschus esculentum* L). **Bioresource technology**, v. 98, n. 11, p. 2057-2064, 2007.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochar. **Geoderma**, v. 163, n. 3, p. 247-255, 2011.

NEVES, E. G.; PETERSEN, J. B. Political economy and pre-Columbian landscape transformations in Central Amazonia. **Time and complexity in historical ecology: studies in the neotropical lowlands**, p. 279-309, 2006.

NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. A. K. M.. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use—a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321-344, 2015.

PARK, H. J.; PARK, Y.; KIM, J. Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 8, p. 797-802, 2008.

PARK, J. H. et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant and soil**, v. 348, n. 1-2, p. 439, 2011.

PINTO, L. F. S.; LAUS NETO, J. A.; PAULETTO, E. A. Solos de várzea do Sul do Brasil cultivados com arroz irrigado. **Arroz irrigado no Sul do Brasil**, v. 21, p. 75-96, 2004.

PIRES, T. C. et al. Produção de Papel Compósito com Casca de Arroz para Aproveitamento da Biomassa Residual. In: **17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat)**.

PODE, Ramchandra. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

PONNAMPERUMA, F. N.; LANTIN, R. S. Diagnoses and amelioration of nutritional disorders of rice. **Los Baños: IRRI**, 1985.

POUEY, Maria Tereza Fernandes. Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006.

PRUDÊNCIO JR, L. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. de A. Cinza da casca de arroz. **Coletanea Habitare, Utilização de resíduos na construção habitacional**, v. 4, 2003.

QIAN, K. et al. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055-1064, 2015.

RODRIGUES, Michelle S. et al. Caracterização física e mecânica de argamassas à base de cimento Portland e cinza de casca de arroz residual. **Engenharia Agrícola**, 2010.

SAHA, J. C.; DIKSHIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water. In: **BUET-UNU international workshop on technologies for arsenic removal from drinking water**. 2001.

SAHRAWAT, K. L. Elemental composition of the rice plant as affected by iron toxicity under field conditions. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 31, n. 17-18, p. 2819-2827, 2000.

SANDRINI, Wilian Costa. **Alterações químicas e microbiológicas do solo decorrentes da adição de cinza de casca de arroz**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

SANTIN, M. J. & VAHL, L. C. Aproveitamento da cinza da casca de arroz como corretivo da acidez e da fertilidade do solo. Relatório CNPQ – Processo 11.3006/83.AG.1985. 20 p.

SANTOS, R. B. et al. Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1456-1477, 2013.

SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 1001-1013, 2012.

ŞENSÖZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 4, p. 271-279, 2000.

ŞENSÖZ, S.; KAYNAR, İ. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 1, p. 99-105, 2006.

SILVA, Leonardo Brito da. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. 2016.

SILVA, Maria de Fátima Marchezan Menezes et al. Atributos de solo e planta em função da aplicação cumulativa de cinza de casca de arroz no cultivo do arroz irrigado. 2017

SOHI, S. P. Carbon storage with benefits. **Science** v. 338, p. 1034–1035, 2012.

SONG, Weiping; GUO, Mingxin. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 94, p. 138-145, 2012.

SOSBAI. Arroz irrigado: recomendações técnicas de pesquisa para o Sul do Brasil. In: REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 28., 2010, Bento Gonçalves. [Anais ...]. Cachoeirinha, 2010. 187 p

SOUSA, R. O.; CAMARGO, F. A. O.; VAHL, L. C. Solos alagados (reações de redox). **Fundamentos de química do solo**, v. 5, p. 178-201, 2012.

SPOKAS, K. A. et al. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 869-882, 2011.

TACCINI, Marcel Miranda. **Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal**. 2010. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz.

TAN, Xiaofei et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

TONG, X. et al. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2, p. 828-834, 2011.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

TSAI, Wen-Tien et al. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 198-203, 2017.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501-2510, 2011.

UCHIMIYA, M. et al. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5035-5044, 2012.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1-33, 2012.

VERHEIJEN, F. G. A. et al. Biochars in soils: new insights and emerging research needs. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 22-27, 2014.

WANG, Li et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, 2019.

WOLTER, R. C. D. **Prognóstico da toxidez de ferro em arroz irrigado por alagamento através da análise de solo pelo método oxalato de amônio**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, 2011.

ZHANG, X. et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 12, p. 8472-8483, 2013.

ANEXO A – TABELAS COMPLEMENTARES DO ESTUDO II

Tabela 1: Valores de pH ao final do 1º experimento (Fe em sol aquosa+ biocarvão/cinzas) e 2º experimento (Fe + solução de nutrientes + biocarvão/cinzas)

Amostras	Fe	Fe + nutrientes
sol inicial Fe ²⁺	3,8	3,6
RHB - 5g	3,4	3,7
RHB - 10g	3,6	4,0
RHA1 - 5g	4,2	4,2
RHA1 - 10g	4,5	4,5
RHA2 - 5g	3,2	3,6
RHA2 - 10g	3,9	4,1

Table 2. Total nitrogen in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	N in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	16,70*			
Soil + RHB		18,3B	24,6A	19,5bAB
Soil + RHA1		20,6B	24,3AB	26,9aA
Soil + RHA2		21,7	21,3	18,4b
CV	15%			
	15 days after flooding			
Soil	32,5*			
Soil + RHB		29,5bB	42,0A	31,7bB
Soil + RHA1		38,8a	40,6	43,6a
Soil + RHA2		38,9a	37,4	37,1ab
CV	12,1%			
	24 days after flooding			
Soil	41,9*			Mean
Soil + RHB		40,9	51,8	44,5
Soil + RHA1		48,8	58,2	53,7
Soil + RHA2		48,6	48,5	45,7
Mean		46,1B	52,8A	47,6ab
CV	12,8%			
	36 days after flooding			
Soil	28,6*			Mean
Soil + RHB		31,2	42,1	37,9b
Soil + RHA1		40,9	49,9	46,4a
Soil + RHA2		41,7	42,6	40,9
Mean		37,9B	44,9A	41,7ab
CV	12,8%			
	45 days after flooding			
Soil	16,0*			Mean
Soil + RHB		20,7	29,3	28,8
Soil + RHA1		28,2	36,5	33,4
Soil + RHA2		30,7	31,6	35,6
Mean		26,5B	32,5A	32,6A
CV	20,3%			
	54 days after flooding			
Soil	9,57*			
Soil + RHB		22,0	14,9	20,9
Soil + RHA1		10,8	15,5	19,5
Soil + RHA2		16,1	17,9	19,8
CV	47,6%			
	64 days after flooding			
Soil	7,5*			Mean
Soil + RHB		8,3	14,2	11,3b
Soil + RHA1		10,4	15,7	16,1
Soil + RHA2		16,7	20,1	16,4
Mean		11,8B	16,7A	17,7a
CV	23,2%			

Valores seguidos com a mesma letra minúscula na mesma coluna não divergem entre si segundo o teste de Tukey ($p=0,05$). Valores seguidos com a mesma letra maiúscula na mesma linha não divergem entre si segundo o teste de Tukey ($p=0,05$).

Table 3. Total phosphorous in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate		
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹
	P in soil solution, mg L ⁻¹		
	4 days after flooding		
Soil	0,05		
Soil + RHB	0,05	0,04	0,04
Soil + RHA1	0,04	0,04	0,03
Soil + RHA2	0,11	0,04	0,03
CV	100,1%		
	15 days after flooding		
Soil	00,0		
Soil + RHB	0,09	0,02	0,05
Soil + RHA1	0,06	0,11	0,03
Soil + RHA2	0,00	0,01	0,01
CV	220%		
	24 days after flooding		
Soil	0,05		
Soil + RHB	0,01	0,02	0,01
Soil + RHA1	0,01	0,02	0,02
Soil + RHA2	0,03	0,22	0,00
CV	330%		
	36 days after flooding		
Soil	0,00		
Soil + RHB	0,01	0,00	0,00
Soil + RHA1	0,01	0,00	0,00
Soil + RHA2	0,00	0,00	0,00
CV	5,4%		
	45 days after flooding		
Soil	0,05		
Soil + RHB	0,00	0,02	0,06
Soil + RHA1	0,01	0,00	0,00
Soil + RHA2	0,02	0,24	0,02
CV	388,2%		
	54 days after flooding		
Soil	0,00		
Soil + RHB	0,02	0,00	0,01
Soil + RHA1	0,00	0,01	0,00
Soil + RHA2	0,00	0,00	0,00
CV		186,8%	
	64 days after flooding		
Soil	0,00		
Soil + RHB	0,00	0,00	0,00
Soil + RHA1	0,00	0,00	0,01
Soil + RHA2	0,00	0,00	0,00
CV	285,7%		

Table 4. Total organic carbon (TOC) in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			Mean
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	TOC in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	218,65*			
Soil + RHB	230,9	244,0	247,4	240,8b
Soil + RHA1	307,9	367,6	396,9	357,5a
Soil + RHA2	303,8	280,1	241,8	275,2b
CV	16,7%			
	15 days after flooding			
Soil	301,8*			
Soil + RHB	261,0	452,9	372,1	
Soil + RHA1	396,2	451,0	470,0	
Soil + RHA2	402,0	422,1	424,2	
Mean	353,1B	442,0A	422,1AB	
CV	21,3%			
	24 days after flooding			
Soil	336,4*			Mean
Soil + RHB	302,4	458,2	382,1	380,9b
Soil + RHA1	460,4	498,5	503,7	487,5a
Soil + RHA2	463,0	440,8	422,2	442,0ab
CV	21,8%			
	36 days after flooding			
Soil	217,1*			Mean
Soil + RHB	193,7	286,1	267,7	249,2b
Soil + RHA1	287,6	341,9	332,0	320,5a
Soil + RHA2	285,4	293,7	269,6	282,9ab
Mean	255,5B	307,2A	289,8AB	
CV	16,7%			
	45 days after flooding			
Soil	186,6*			
Soil + RHB	207,9	256,4	226,3	
Soil + RHA1	237,6	278,3	278,5	
Soil + RHA2	255,8	246,1	239,9	
CV	15,0%			
	54 days after flooding			
Soil	118,0*			Mean
Soil + RHB	160,8	201,5	188,7	183,7b
Soil + RHA1	179,00	253,6	286,9	239,8a
Soil + RHA2	256,2	271,6	230,8	252,9a
Mean	198,7B	242,2A	235,5AB	
CV	19,6%			
	64 days after flooding			
Soil	99,0*			Mean
Soil + RHB	125,8	227,2	175,9	176,3b
Soil + RHA1	160,3	244,3	249,0	217,9ab
Soil + RHA2	246,5	309,1	231,3	262,3a
Mean	177,5B	260,2A	218,7AB	
CV	21,8%			

Table 5. Total potassium in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			Mean
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	K in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	6,9*			
Soil + RHB	9,1	10,8	14,3	11,4ab
Soil + RHA1	10,7	14,7	17,6	14,3a
Soil + RHA2	9,2	10,3	10,6	10,0b
Mean	9,7B	11,9AB	14,1A	
CV	25,7%			
	15 days after flooding			
Soil	7,7*			Mean
Soil + RHB	7,5	10,5	11,7	9,9b
Soil + RHA1	10,6	14,4	16,9	13,9a
Soil + RHA2	9,7	9,6	10,3	9,8b
Mean	9,2B	11,5A	12,9A	
CV	19,8%			
	24 days after flooding			
Soil	7,8*			
Soil + RHB	8,8bB	12,1bA	14,1bA	
Soil + RHA1	12,7aB	18,6aA	17,5aA	
Soil + RHA2	11,6ab	12,1b	12,6b	
CV	13,5%			
	36 days after flooding			
Soil	5,5*			Mean
Soil + RHB	8,5	12,1	13,3	11,3b
Soil + RHA1	13,3	17,3	17,4	16,0a
Soil + RHA2	9,2	10,7	11,6	10,5b
Mean	10,3B	13,4A	14,1 ^a	
CV	19,7%			
	45 days after flooding			
Soil	2,4*			Mean
Soil + RHB	3,9	5,9	7,3	5,7b
Soil + RHA1	6,3	10,6	10,6	9,2a
Soil + RHA2	6,2	6,9	7,7	6,9b
Mean	5,4B	7,8A	8,5A	
CV	18,0%			
	54 days after flooding			
Soil	1,9			Mean
Soil + RHB	1,6	1,4	1,6	1,5b
Soil + RHA1	1,5	2	1,9	1,8ab
Soil + RHA2	1,8	1,8	2,0	1,8a
CV	17,7%			
	64 days after flooding			
Soil	1,6			
Soil + RHB	1,9a	1,8a	1,6	
Soil + RHA1	1,8aA	1,4bB	1,4AB	
Soil + RHA2	1,2b	1,4ab	1,6	
CV	12,7%			

Table 6. Total magnesium in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			Mean
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	Mg in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	29,73*			
Soil + RHB	31,38	41,94	33,92	35,74b
Soil + RHA1	38,55	49,15	49,48	45,72a
Soil + RHA2	39,89	40,49	36,24	38,87b
Mean	36,60B	43,86A	39,87AB	
CV	13,7%			
	15 days after flooding			
Soil	72,62			
Soil + RHB	66,73bB	78,85A	73,24AB	
Soil + RHA1	76,97a	79,82	80,40	
Soil + RHA2	77,33a	75,65	77,01	
CV	5,4%			
	24 days after flooding			
Soil	76,22			Mean
Soil + RHB	75,85	79,78	77,52	77,71b
Soil + RHA1	79,73	82,63	81,64	81,33a
Soil + RHA2	78,71	78,62	78,49	78,60ab
CV	4,1%			
	36 days after flooding			
Soil	73,19*			Mean
Soil + RHB	77,36	87,93	96,85	87,38b
Soil + RHA1	96,18	97,60	96,84	96,87a
Soil + RHA2	87,61	90,48	91,60	89,90ab
CV	9,8%			
	45 days after flooding			
Soil	22,73*			Mean
Soil + RHB	28,74	32,99	32,13	31,29b
Soil + RHA1	34,38	39,38	37,28	37,01a
Soil + RHA2	34,75	34,85	37,67	35,75ab
CV	15,5%			
	54 days after flooding			
Soil	21,72*			Mean
Soil + RHB	25,92	29,91	29,20	28,34b
Soil + RHA1	29,68	35,18	38,07	34,31a
Soil + RHA2	32,56	31,93	31,14	31,88ab
CV	15,5%			
	64 days after flooding			
Soil	17,80*			Mean
Soil + RHB	24,78	30,52	27,40	27,57b
Soil + RHA1	28,19	36,03	36,46	33,56a
Soil + RHA2	32,57	34,02	32,87	33,15a
Mean	28,52B	33,52A	32,25AB	
CV	12,8%			

Table 7. Total calcium in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	Ca in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	48,84*			
Soil + RHB	48,59b	59,43	53,77b	
Soil + RHA1	58,69abB	67,96AB	72,37aA	
Soil + RHA2	63,30a	58,54	56,60b	
CV	11,5%			
	15 days after flooding			
Soil	88,62*			
Soil + RHB	121,72bB	171,04A	144,52bAB	
Soil + RHA1	159,00a	173,84	179,53a	
Soil + RHA2	165,14a	157,19	164,31ab	
CV	10,5%			
	24 days after flooding			
Soil	119,37*			Mean
Soil + RHB	131,45	172,78	155,20	153,14b
Soil + RHA1	167,08	181,38	177,52	175,33a
Soil + RHA2	160,70	162,50	168,66	163,95ab
CV	11,9%			
	36 days after flooding			
Soil	118,11*			Mean
Soil + RHB	113,24	147,67	142,62	134,51b
Soil + RHA1	150,82	169,18	167,09	162,36a
Soil + RHA2	148,60	156,14	165,53	156,75ab
CV	15,1%			
	45 days after flooding			
Soil	95,44*			
Soil + RHB	117,16	125,25	123,53	
Soil + RHA1	128,00	145,36	128,52	
Soil + RHA2	132,97	128,86	138,44	
CV	14,4%			
	54 days after flooding			
Soil	90,83*			Mean
Soil + RHB	103,73	109,76	108,91	107,47b
Soil + RHA1	109,55	126,70	135,39	123,88a
Soil + RHA2	122,12	121,04	121,01	121,39a
CV	11,1%			
	64 days after flooding			
Soil	73,70*			Mean
Soil + RHB	108,00	121,80a	113,51	114,44b
Soil + RHA1	112,94	135,33	135,55AB	127,94ab
Soil + RHA2	129,72	130,73	129,44	129,96a
CV	12,5%			

Table 8. Total cooper in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			Mean
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	Cu in soil solution, mg L ⁻¹			
	4 days after flooding			
Soil	0,04*			
Soil + RHB	0,04	0,04	0,05	0,04c
Soil + RHA1	0,05	0,05	0,05	0,05b
Soil + RHA2	0,06	0,06	0,06	0,06a
CV	0,39%			
	15 days after flooding			
Soil	0,04*			
Soil + RHB	0,04cB	0,04cAB	0,05bA	
Soil + RHA1	0,05bB	0,06bA	0,06abA	
Soil + RHA2	0,07aB	0,09aA	0,07aB	
CV	0,34%			
	24 days after flooding			
Soil	0,07*			
Soil + RHB	0,08	0,08	0,08	0,08b
Soil + RHA1	0,08	0,09	0,09	0,09a
Soil + RHA2	0,09	0,09	0,09	0,09a
CV	0,20%			
	36 days after flooding			
Soil	0,11			
Soil + RHB	0,12	0,11	0,11	
Soil + RHA1	0,11	0,11	0,11	
Soil + RHA2	0,12	0,12	0,12	
CV	0,21%			
	45 days after flooding			
Soil	0,01*			
Soil + RHB	0,02aA	0,00B	0,00B	
Soil + RHA1	0,00b	0,00	0,00	
Soil + RHA2	0,00b	0,00	0,00	
CV	3,62%			
	54 days after flooding			
Soil	0,00			
Soil + RHB	0,00	0,00	0,00	
Soil + RHA1	0,00	0,00	0,00	
Soil + RHA2	0,00	0,01	0,10	
CV	323,45%			
	64 days after flooding			
Soil	0,00*			
Soil + RHB	0,00	0,00	0,00	
Soil + RHA1	0,00	0,00	0,00	
Soil + RHA2	0,00	0,01	0,00	
CV	2,30%			

Table 9. Total zinc in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate		
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹
	Zn in soil solution, mg L ⁻¹		
	4 days after flooding		
Soil	0,4*		
Soil + RHB	0,27	0,30	0,22
Soil + RHA1	0,32	0,20	0,19
Soil + RHA2	0,20	0,20	0,18
CV	36,9%		
	15 days after flooding		
Soil	0,27		
Soil + RHB	0,15	0,67	0,22
Soil + RHA1	0,68	0,31	0,26
Soil + RHA2	0,21	0,16	0,18
CV	96,4%		
	24 days after flooding		
Soil	0,32*		
Soil + RHB	0,14	0,10	0,11
Soil + RHA1	0,15	0,13	0,14
Soil + RHA2	0,16	0,14	0,12
CV	53,7%		
	36 days after flooding		
Soil	0,67*		
Soil + RHB	0,29	0,21	0,18
Soil + RHA1	0,32	0,15	0,20
Soil + RHA2	0,18	0,25	0,21
CV	37,5%		
	45 days after flooding		
Soil	0,23		
Soil + RHB	0,24	0,12	0,15
Soil + RHA1	0,29	0,11	0,12
Soil + RHA2	0,14	0,17	0,14
Média	0,22A	0,13B	0,13B
CV	44,3%		
	54 days after flooding		
Soil	0,25		
Soil + RHB	0,13	0,11	0,14
Soil + RHA1	0,30	0,10	0,18
Soil + RHA2	0,10	0,14	0,16
CV	69,9%		
	64 days after flooding		
Soil	0,13		
Soil + RHB	0,17	0,12	0,14
Soil + RHA1	0,14	0,12	0,10
Soil + RHA2	0,08	0,15	0,17
CV	49,0%		

Table 10. pH in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate		
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹
4 days after flooding			
Soil	5,14		
Soil + RHB	5,33	5,05	5,11
Soil + RHA1	5,04	5,12	5,18
Soil + RHA2	5,04	5,06	4,97
CV	3,3%		
15 days after flooding			
Soil	6,47		
Soil + RHB	6,47	6,35	6,35
Soil + RHA1	6,40	6,40	6,42
Soil + RHA2	6,40	6,35	6,32
CV	1,5%		
24 days after flooding			
Soil	6,67*		
Soil + RHB	6,59	6,55	6,59
Soil + RHA1	6,59	6,64	6,64
Soil + RHA2	6,56	6,58	6,57
CV	1,0%		
36 days after flooding			
Soil	6,78		
Soil + RHB	6,66	6,77	6,75
Soil + RHA1	6,72	6,80	6,79
Soil + RHA2	6,78	6,75	6,77
CV	1,0%		
45 days after flooding			
Soil	6,61		
Soil + RHB	6,57	6,62	6,60
Soil + RHA1	6,61	6,67	6,66
Soil + RHA2	6,61	6,66	6,65
CV	0,9%		
54 days after flooding			
Soil	6,61		
Soil + RHB	6,63	6,72	6,55
Soil + RHA1	6,71	6,74	6,77
Soil + RHA2	6,73	6,65	6,69
CV	1,74%		
64 days after flooding			
Soil	6,65		
Soil + RHB	6,69	6,68	6,70
Soil + RHA1	6,68	6,33	6,70
Soil + RHA2	6,72	6,72	6,69
CV	4,0%		

Table 11. Eh (mV) in soil solution after many days under cultivation in flooded soil with rice husk biochar (RHB) and rice husk ashes (RHA1 and RHA2) application

Treatment	Application rate			
	5 ton ha ⁻¹	10 ton ha ⁻¹	15 ton ha ⁻¹	
	4 days after flooding			
Soil	115,0			
Soil + RHB	105,0	121,7	96,1	
Soil + RHA1	109,9	117,1	98,8	
Soil + RHA2	115,5	108,2	115,1	
CV	18,2%			
	15 days after flooding			
Soil	-69,4			
Soil + RHB	-65,1	-60,5	-51,8	
Soil + RHA1	-61,05	-58,1	-58,5	
Soil + RHA2	-55,8	-47,4	-49,4	
CV	24,9%			
	24 days after flooding			
Soil	-113,9			Mean
Soil + RHB	-90,7	-101,6	-103,2	-98,5a
Soil + RHA1	-103,9	-117,5	-118,6	-113,4b
Soil + RHA2	-103,15	-109,7	-102	-104,9ab
CV	11,6%			
	36 days after flooding			
Soil	-116,7			
Soil + RHB	-115,3	-118,9	-111,1	
Soil + RHA1	-112,0	-125,3	-124,5	
Soil + RHA2	-131,2	-119,9	-119,3	
CV	8,8%			
	45 days after flooding			
Soil	-80,2*			
Soil + RHB	-80,9	-89,4	-97,2	
Soil + RHA1	-92	-104,5	-111,9	
Soil + RHA2	-100,4	-106,4	-100,9	
CV		16,7%		
	54 days after flooding			
Soil	-22,9			
Soil + RHB	-17,0	-19,8	-14,7	
Soil + RHA1	8,9	-18,1	-25,9	
Soil + RHA2	-21,0	-16,2	-18,7	
CV	107,8%			
	64 days after flooding			
Soil	-42,9			
Soil + RHB	-51,9	-49,1	-48,3	
Soil + RHA1	-47,4	-59,0	-28,5	
Soil + RHA2	-56,2	-54,7	-45,7	
CV	39,6%			