

Potencial para a elaboração de fertilizantes à base de Biochars produzidos a partir de bagaço de azeitona em Portugal

Potential for elaboration of Biochar-Based Fertilizers produced from olive pomace in Portugal

José Ferreira Lustosa Filho^{1,*}, Zulimar Hernández^{2,3} & Tomás de Figueiredo^{2,3}

¹ MORE-Laboratório Colaborativo, Bragança, Portugal

² SusTEC-Laboratório Associado para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal

³ CIMO-Centro de Investigação de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal

(*E-mail: jfilho@morecolab.pt)

<https://doi.org/10.19084/rca.33387>

Recebido/received: 2023.07.31

Aceite/accepted: 2023.10.16

RESUMO

A gestão do bagaço de azeitona (BA), subproduto da produção de azeite, tem sido um desafio em todos os países mediterrânicos, devido aos vários impactos ambientais no solo quando não tratado. No presente estudo, é proposta uma estratégia para converter esses resíduos em biochar através da pirólise, para sua posterior utilização como fertilizante na agricultura. Especificamente, foram preparados biochars a partir da pirólise de BA a 500 e 800 °C, com e sem H₃PO₄ e MgO nas proporções de 1:0,125, 1:0,25 e 1:0,50 (BA:H₃PO₄) e razão molar P:Mg de 1:1, respetivamente. Os biochars foram caracterizados quanto aos teores totais de C e macronutrientes (P, Ca, Mg e K), além de calculado o rendimento da pirólise. A adição prévia de H₃PO₄ à pirólise aumentou o rendimento dos biochars para todas as proporções BA:H₃PO₄, em ambas as temperaturas (500 e 800 °C). O aumento mais pronunciado foi observado na proporção 1:0,50 (BA:H₃PO₄) com aumento de 46,0% e 78,8%, respetivamente a 500 e 800 °C, em comparação com o rendimento de biochar somente de BA. Os teores totais de P e Mg aumentaram com a adição de H₃PO₄ e MgO, tendo-se obtido valores semelhantes aos dos fertilizantes químicos comerciais de P e Mg. Os biochars modificados podem ter aplicações promissoras para o desenvolvimento agrícola sustentável que na prática implementa a ideia de uma economia circular.

Palavras-chave: Resíduos de Lagares de Azeite, Co-pirólise, Temperatura de pirólise, Impactos ambientais, Economia circular.

ABSTRACT

The management of olive pomace (OP), a by-product of olive oil production, has been a challenge in all Mediterranean countries, due to the various environmental impacts on soil when left untreated. In the present study, a strategy is proposed to convert this waste into biochar through pyrolysis for its subsequent use as a fertilizer in agriculture. Specifically, biochars were prepared from the pyrolysis of OP at 500 and 800 °C, with and without H₃PO₄ and MgO in the proportions of 1:0.125, 1:0.25 and 1:0.50 (OP:H₃PO₄) and P:Mg molar ratio of 1:1, respectively. The biochars were characterized according to the total contents of C and macronutrients (P, Ca, Mg and K), and pyrolysis yields were also calculated. Prior addition of H₃PO₄ to pyrolysis increased the yield of biochars for all OP:H₃PO₄ ratios, at both temperatures (500 and 800 °C). The most pronounced increase was observed for the 1:0.50 ratio (OP:H₃PO₄) with 46.0% and 78.8% increase, respectively at 500 and 800 °C, compared to the yield of biochar only with OP. The total P and Mg contents increased with H₃PO₄ and MgO addition, achieving similar values to those of commercial P and Mg chemical fertilizers. Modified biochars may have promising applications for sustainable agricultural development that implements the idea of a circular economy in practice.

Keywords: Olive mill wastes, Co-pyrolysis, Pyrolysis temperature, Environmental impacts, Circular economy.

INTRODUÇÃO

Portugal é o sexto maior produtor de azeitona do mundo, tendo alcançado mais de 1 milhão de toneladas em 2021 (Sales *et al.*, 2022). A extração do azeite gera enormes quantidades de bagaço de azeitona (BA) como principal resíduo (por cada litro de azeite, 5,5 litros de BA) que, pelas quantidades geradas e pela composição fitotóxica, representa um importante ativo para valorização agroindustrial (Moura *et al.*, 2022). A conversão de BA em biochar através do processo de pirólise é uma estratégia de gestão relevante para alcançar a neutralidade de carbono numa economia circular, atendendo às preocupações ambientais e sociais (Zhu *et al.*, 2022). A aplicação de biochar pode melhorar várias propriedades físico-químicas do solo, como o pH, a agregação, a capacidade de retenção de água e a disponibilidade de nutrientes (Vanek e Lehmann, 2015; Zhang *et al.*, 2021). Recentemente, aumentou o interesse da utilização de biochar enriquecido com nutrientes como fertilizante de liberação lenta. Por exemplo, Lustosa Filho *et al.* (2017, 2019) sintetizaram fertilizantes à base de biochar (BBFs) por co-pirólise (processo semelhante à pirólise, mas envolvendo a combinação de duas ou mais matérias-primas) de biomassa com fosfato e magnésio. Estes autores verificaram que a impregnação de um resíduo, como a cama de aviário, com superfosfato triplo (TSP) e ácido fosfórico (H_3PO_4) combinado com óxido de magnésio (MgO) neutralizou a acidez e gerou BBFs de liberação lenta com um elevado potencial para aumentar a absorção de P e o crescimento do milho. Além disso, Carneiro *et al.* (2018) observaram que a adição de MgO e H_3PO_4 aumentou a superfície específica do biochar. Lustosa Filho *et al.* (2017) encontraram um aumento no pH e na capacidade de troca catiônica (CTC) no biochar enriquecido com MgO e H_3PO_4 quando comparado com o mesmo biochar enriquecido apenas com H_3PO_4 . Portanto, essas mudanças nas características físicas do biochar, causadas pelo enriquecimento químico progressivo com MgO e H_3PO_4 , tornam esses materiais promissores como adsorventes de poluentes orgânicos e inorgânicos e podem aumentar a eficiência no tratamento de águas residuais.

Nas florestas afetadas por incêndios florestais, a vegetação é completamente removida e o solo fica descoberto e, portanto, suscetíveis a fluxos erosivos,

especialmente em zonas com declives acentuados, como na região Nordeste de Portugal. Assim, para restaurar os solos degradados pelo fogo, a matéria orgânica do solo (MOS) precisa de ser reconstruída enquanto a erosão do solo é evitada. Neste sentido, a aplicação de biochar rico em nutrientes (por exemplo, P e Mg) poderia acelerar a recuperação do solo e prestar serviços de ecossistemas às comunidades locais (por exemplo, infiltração de água e menor perda por erosão). Recentemente, um primeiro estudo de campo avaliou a eficácia combinada da aplicação de biochar com uma cobertura morta de palha para reduzir a erosão pós-incêndio em dois locais (Prats *et al.*, 2021). Ambos os locais, Monchique (Portugal) e Casares (Espanha), mostraram reduções semelhantes na erosão devido à co-aplicação de cobertura morta de palha-biochar, ou seja, 74% e 65%, respectivamente. Além disso, a aplicação da cobertura morta de palha e biochar aumentou a fração de matéria orgânica refratária devido à presença de biochar, que pode sequestrar C e melhorar as propriedades físico-químicas do solo a longo prazo (Prats *et al.*, 2021).

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito do pré-tratamento da biomassa de BA com H_3PO_4 e MgO no rendimento de elaboração e no teor de nutrientes do biochar, visando a sua posterior aplicação em áreas degradadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do bagaço de azeitona e aditivos

Obagaço de azeitona (BA) foi obtido num lagar localizado na Quinta do Prado (41°21'05.2"N 7°05'53.7"W), empresa Acushla, S.A., Portugal. As amostras de BA foram secas até massa constante em estufa a 70 °C e moídas para passar por um crivo de 1,00 mm. O BA foi misturado com ácido fosfórico concentrado quimicamente puro (H_3PO_4) e óxido de magnésio (MgO). O MgO foi adicionado visando reduzir a acidez residual do H_3PO_4 e também aumentar a área superficial dos BBFs. O BA foi misturado com H_3PO_4 e MgO para atingir a razão de BA: H_3PO_4 de 1:0,50, 1:0,25 e 1:0,125 (p/p) e para alcançar uma razão molar P:Mg de 1:1, como descrito por Lustosa Filho *et al.* (2017). Após a homogeneização completa, as amostras pré-tratadas (BA + H_3PO_4 + MgO) foram umedecidas para melhor homogeneização,

permanecendo por 16 horas em repouso. Após este período, as amostras pré-tratadas foram secas em placa de aquecimento a 80 °C até massa constante antes de serem pirolisadas.

Produção dos biochars

As amostras pré-tratadas (BA + H₃PO₄ + MgO) e não tratadas (apenas BA) foram acondicionadas em dois cadinhos colocados um em posição invertida sobre o outro. As bordas dos cadinhos foram polidas para que se encaixassem bem, reduzindo o teor de oxigênio a entrar e permitindo a saída dos gases produzidos, conforme descrito em detalhes por Bekiaris *et al.* (2016). A pirólise das amostras foi realizada em mufla (Hobersal Furnaces & Ovens Technology, modelo HD-230), na qual os cadinhos foram submetidos a uma taxa de aquecimento de ~16 °C min⁻¹ até 500 ou 800 °C (temperatura alvo) com 2 h de tempo de espera, garantindo uma carbonização completa em biochars modificados por sais ou óxidos metálicos (Lustosa Filho *et al.*, 2017). Após a pirólise, as amostras foram mantidas dentro da mufla para resfriar lentamente até a temperatura ambiente, moídas em almofariz de porcelana e peneiradas a <2,0 mm. As amostras dos biochars são aqui identificadas com um acrônimo referido como biomassa (BA), aditivo fosfatado (H₃PO₄) adicionado ao bagaço de azeitona, proporções BA:H₃PO₄ (1:0,50, 1:0,25 e 1:0,125) e temperatura de pirólise (500 ou 800 °C). Os biochars produzidos foram assim identificados da seguinte forma: BA₅₀₀, BA:H₃PO₄-1:0,50₅₀₀, BA:H₃PO₄-1:0,25₅₀₀, BA:H₃PO₄-1:0,125₅₀₀, BA₈₀₀, BA:H₃PO₄-1:0,50₈₀₀, BA:H₃PO₄-1:0,25₈₀₀ e BA:H₃PO₄-1:0,125₈₀₀.

Caracterização dos biochars

O rendimento da pirólise foi calculado de acordo com a equação abaixo, descrita no trabalho de Zhao *et al.* (2014).

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{P_{\text{biochar}}}{P_{\text{biomassa}} + P_{\text{aditivos}}} \right) \times 100$$

onde P_{biochar}, P_{biomassa} e P_{aditivos} representa, respectivamente, o peso seco (g) dos biochars, da biomassa (BA) e dos aditivos (H₃PO₄ e MgO).

Os teores totais de P, Mg, Ca e K foram determinados de acordo com Enders e Lehmann (2012). Para isso, 0,20 g de biochar foram incinerados em mufla por 8 h a 500 °C. Após a incineração, foi realizada a digestão com ácido nítrico concentrado (HNO₃, cerca de 65%) a 120 °C e adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, cerca de 35%) na etapa final da digestão. Finalmente, o material digerido foi dissolvido em 20 mL de solução concentrada de ácido clorídrico (HCl, cerca de 37%) (5%, v/v) usando sonicação. Os resíduos finais dos tubos foram filtrados em membranas (<0,45 μm) e os teores totais de P, Ca, Mg e K foram quantificados por ICP-OES. A análise elementar foi realizada para determinar os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos BBFs (BA:H₃PO₄-1:0,50) produzidos a 500 e 800 °C. A análise foi conduzida em analisador elementar CHNSO Perkin Elmer 2400.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o rendimento do biochar somente de BA e dos BBFs produzidos a diferentes temperaturas. Os valores do rendimento para os BBFs seguiram uma ordem (P < 0,05) de BA:H₃PO₄-1:0,50 = BA:H₃PO₄-1:0,25 > BA:H₃PO₄-1:0,125 > BA. O rendimento diminuiu significativamente (P < 0,05) de

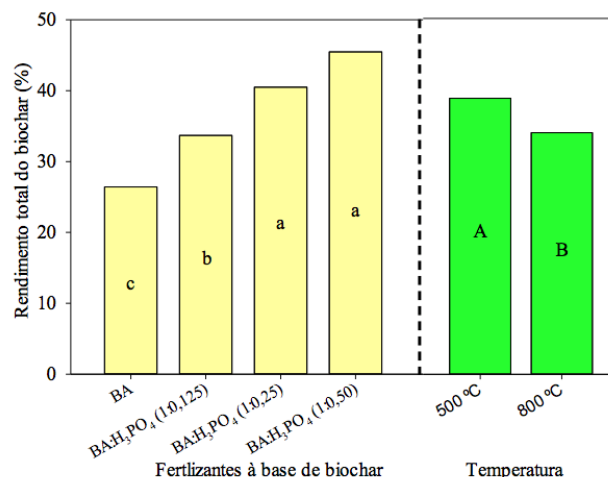


Figura 1 - Rendimento de elaboração do biochar somente de bagaço de azeitona (BA) e dos fertilizantes à base de biochar (BBFs) produzidos por pirólise da biomassa de BA pré-tratada com H₃PO₄ e MgO a 500 °C e 800 °C.

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (proporções BA:H₃PO₄) e maiúscula (temperaturas de pirólise) não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey, P = 0,05).

38,95% para 34,09% com o aumento da temperatura de pirólise de 500 °C para 800 °C. Conforme observado em outros estudos, o rendimento dos biochars diminuiu com o aumento da temperatura devido à volatilização dos constituintes da biomassa por descarboxilação, desidratação, eliminação, aromatização, condensação e outras reações que ocorrem durante a pirólise (Kambo & Dutta, 2015).

De forma detalhada, a adição prévia de H₃PO₄ à pirólise a 500 °C aumentou os rendimentos para 38,6%, 43,8% e 46,0% nas proporções de 1:0,125, 1:0,25 e 1:0,50 (BA:H₃PO₄), respectivamente, em comparação com o rendimento do biochar puro (BA) que foi de 29,3%. O incremento no rendimento foi ainda maior nos BBFs produzidos a 800 °C quando comparado ao biochar puro, produzido também a 800 °C. Os rendimentos totais dos BBFs aumentaram em 37,2%, 50,6% e 78,8% quando comparados ao biochar somente de BA, respectivamente, numa proporção de pré-mistura de 1:0,125, 1:0,25 e 1:0,50 (BA:H₃PO₄) (Figura 1).

Muitos estudos mostraram uma tendência semelhante quando o H₃PO₄ foi adicionado às biomassas antes da pirólise. Por exemplo, a co-pirólise de H₃PO₄ com biomassas aumentou o rendimento do biochar da palha de trigo em 80% (Zhao *et al.*, 2014) e aumentou o rendimento do biochar em 98% e 54% para casca de café e cama de aves, respectivamente (Carneiro *et al.*, 2018). Os aditivos químicos (por exemplo, H₃PO₄ e MgO) misturados à biomassa podem ter potencial para causar “passivação de carbono” durante a pirólise, uma vez que podem formar um revestimento durável na superfície do biochar (Jiang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016).

Os teores totais de P, Mg, Ca e K de todas as amostras dos biochars são apresentados no Quadro 1. O conteúdo total de P aumentou significativamente (P < 0,05) com a adição de H₃PO₄ e MgO, obtendo-se valores semelhantes aos encontrados nos fertilizantes fosfatados convencionais (Quadro 1). Os teores de potássio e cálcio foram reduzidos significativamente (P < 0,05) nos biochars tratados com H₃PO₄-MgO, provavelmente devido à diluição causada pela incorporação dos aditivos minerais (H₃PO₄ and MgO) ao BA. Por outro lado, o teor de magnésio aumentou de 10,6 a 21,0 vezes quando o MgO foi adicionado ao BA (Quadro 1).

Quadro 1 - Teor total de nutrientes^a (g kg⁻¹) do biochar somente de bagaço de azeitona (BA) e dos fertilizantes à base de biochar (BBFs) produzidos a 500 °C por pirólise da biomassa de BA pré-tratada com H₃PO₄ e MgO

Biochars	P	Mg	Ca	K
BA	9,38 d	6,28 d	12,6 a	73,7 a
BA:H ₃ PO ₄ (1:0,125)	111 ± 1,36 c	66,4 ± 0,00 c	10,2 ± 0,00 b	50,6 ± 0,00 b
BA:H ₃ PO ₄ (1:0,25)	144 ± 0,09 b	106 ± 1,74 b	8,62 ± 0,09 c	38,6 ± 1,47 c
BA:H ₃ PO ₄ (1:0,50)	168 ± 7,33 a	132 ± 2,05 a	6,10 ± 0,09 d	24,7 ± 0,85 d

^a Números após ± expressa erro padrão da média, n = 2. Valores médios seguidos da mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si (teste de Tukey, P = 0,05).

A composição elementar dos biochars mostraram uma perda de H e N com um aumento na temperatura de pirólise (Quadro 2). A perda destes elementos poderá estar relacionada à contínua degradação e remoção de hemicelulose, celulose, lignina e outras substâncias facilmente decompostas na biomassa sob alta temperatura de pirólise (Usman *et al.*, 2015). Ao contrário, o teor de C elementar foi concentrado para o biochar produzido na temperatura de pirólise mais alta (800 °C), indicando maior potencial de fixação de C no biochar produzido na maior temperatura quando comparado ao biochar de baixa temperatura. As proporções de H:C têm sido usadas para medir sua aromaticidade (Lehmann & Joseph, 2015). Quando a relação H:C é baixa, a presença de compostos com estrutura aromática é maior e, portanto, há maior estabilidade (Pariyar *et al.*, 2020). As proporções de H:C de ambos os biochars foram menores do que 0,15, o que pode ser considerado baixo, indicando alta estabilidade ou recalcitrância. Assim, esses biochars apresentam potencial de uso para o sequestro de C no solo.

Quadro 2 - Análise elementar (%) de fertilizantes à base de biochar (BBFs) produzidos por pirólise da biomassa de BA pré-tratada com H₃PO₄ e MgO (BA:H₃PO₄-1:0,25) produzidos a 500 °C e 800 °C

Temperatura (°C)	C	H	N	H:C
500	38,6 ± 0,62	1,85 ± 0,02	0,78 ± 0,01	0,0485 ± 0,00
800	45,2 ± 0,05	1,13 ± 0,02	0,62 ± 0,00	0,025 ± 0,00

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o pré-tratamento da biomassa de bagaço de azeitona com aditivos minerais contendo fósforo e magnésio (H_3PO_4 e MgO) é eficaz para aumentar o rendimento de elaboração do biochar e, portanto, reduzir a perda de carbono durante a pirólise. Este estudo apresenta uma nova perspectiva para a valorização do bagaço de azeitona através da produção de um biochar enriquecido em nutrientes e com características físico-químicas melhoradas, o que permite torná-lo uma ferramenta com potencial para o sequestro de carbono e melhoria da qualidade dos solos, elementos essenciais para acelerar a recuperação de áreas degradadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto SOILING (PT-ENVIRONMENT-0059), financiado pelo EEA Grants Portugal (*) e cofinanciado pela Secretaria-Geral

do Ambiente e Ação Climática (operador do programa) ao abrigo do programa Ambiente.

(*) Através do Acordo sobre o Espaço Económico Europeu (EEE), a Islândia, o Liechtenstein e a Noruega são parceiros no mercado interno com os Estados-Membros da União Europeia. Como forma de promover um contínuo e equilibrado reforço das relações económicas e comerciais, as partes do Acordo do EEE estabeleceram um Mecanismo Financeiro plurianual, conhecido como EEA Grants. Esse tem como objetivos reduzir as disparidades sociais e económicas na Europa e reforçar as relações bilaterais entre estes três países e os países beneficiários. Para o período 2014-2021, foi acordada uma contribuição total de 2,8 mil milhões de euros para 15 países beneficiários. Portugal beneficiará de uma verba de 102,7 milhões de euros.

Os co-autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) e aos fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) pelo apoio financeiro ao CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e SusTEC (LA/P/0007/2021).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bekiaris, G.; Peltre, C.; Jensen, L.S. & Bruun, S. (2016) - Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 168, p. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.049>
- Carneiro, J.S.S.; Lustosa Filho, J.F.; Nardis, B.O.; Ribeiro-Soares, J.; Zinn, Y.L. & Melo, L.C.A. (2018) - Carbon Stability of Engineered Biochar-Based Phosphate Fertilizers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, n. 11, p. 14203–14212. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02841>
- Enders, A. & Lehmann, J. (2012) - Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 43, p. 1042–1052. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.656167>
- Jiang, T.; Feng, X.; Wang, Q.; Xiao, Z.; Wang, F. & Xie, Y. (2014) - Fire performance of oak wood modified with N-methylol resin and methylolated guanylurea phosphate/boric acid-based fire retardant. *Construction and Building Materials*, vol. 72, p. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.004>
- Kambo, H.S. & Dutta, A. (2015) - A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 359–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2015) - *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. (2 ed), Routledge, London.
- Lustosa Filho, J.F.; Barbosa, C.F.; Carneiro, J.S.S. & Melo, L.C.A. (2019) - Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization, chemical assessment and availability to plants. *Soil and Tillage Research*, vol. 194, art. 104298. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104298>
- Lustosa Filho, J.F.; Penido, E.S.; Castro, P.P.; Silva, C.A. & Melo, L.C.A. (2017) - Co-Pyrolysis of Poultry Litter and Phosphate and Magnesium Generates Alternative Slow-Release Fertilizer Suitable for Tropical Soils. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, n. 10, p. 9043–9052. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01935>

- Moura, P.; Henriques, J.; Alexandre, J.; Oliveira, A.C.; Abreu, M.; Gírio, F. & Catarino, J. (2022) - Sustainable value methodology to compare the performance of conversion technologies for the production of electricity and heat, energy vectors and biofuels from waste biomass. *Cleaner Waste Systems*, vol. 3, art. 100029. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100029>
- Pariyar, P.; Kumari, K.; Jain, M.K. & Jadhao, P.S. (2020) - Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. *Science of the Total Environment*, vol. 713, art. 136433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136433>
- Prats, S.A.; Merino, A.; Gonzalez-Perez, J.A.; Verheijen, F.G.A. & La Rosa, J.M. (2021) - Can straw-biochar mulching mitigate erosion of wildfire-degraded soils under extreme rainfall? *Science of the Total Environment*, vol. 761, art. 143219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143219>
- Sales, H.; Figueiredo, F.; Vaz Patto, M.C. & Nunes, J. (2022) - Assessing the environmental sustainability of Portuguese olive growing practices from a life cycle assessment perspective. *Journal of Cleaner Production*, vol. 355, art. 131692. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131692>
- Usman, A.R.A.; Abduljabbar, A.; Vithanage, M.; Ok, Y.S.; Ahmad, M.; Ahmad, M.; Alfaki, J.; Abdulazeem, S.S. & Al-Wabel, M.I. (2015) - Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 115, p. 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.016>
- Vanek, S.J. & Lehmann, J. (2015) - Phosphorus availability to beans via interactions between mycorrhizas and biochar. *Plant and Soil*, vol. 395, p. 105–123. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2246-y>
- Zhang, Y.; Wang, J. & Feng, Y. (2021) - The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: A review. *Catena*, vol. 202, art. 105284. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105284>
- Zhao, L.; Cao, X.; Zheng, W. & Kan, Y. (2014) - Phosphorus-Assisted Biomass Thermal Conversion: Reducing Carbon Loss and Improving Biochar Stability. *PLoS One*, vol. 9, art. e115373. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0115373>
- Zhao, L.; Cao, X.; Zheng, W.; Scott, J.W.; Sharma, B.K. & Chen, X. (2016) - Copyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers to Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, n. 3, p. 1630–1636. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01570>
- Zhu, X.; Labianca, C.; He, M.; Luo, Z.; Wu, C.; You, S. & Tsang, D.C.W. (2022) - Life-cycle assessment of pyrolysis processes for sustainable production of biochar from agro-residues. *Bioresource Technology*, vol. 360, art. 127601. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127601>