

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

RONALDO WILLIAN DA SILVA

**DINÂMICA DE FÓSFORO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE
SUPERFOSFATO TRIPLO ASSOCIADO A BIOCÁRVÕES**

ALEGRE - ES

2021

RONALDO WILLIAN DA SILVA

**DINÂMICA DE FÓSFORO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE
SUPERFOSFATO TRIPLO ASSOCIADO A BIOCÁRVÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia na área de concentração de Solo e Água e Interação com Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Sc. Renato Ribeiro Passos

ALEGRE – ES

2021

RONALDO WILLIAN DA SILVA

**DINÂMICA DE FÓSFORO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE
SUPERFOSFATO TRIPLO ASSOCIADO A BIOCÁRVÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia na área de concentração de Solo e Água e Interação com Plantas.

Aprovada em 25 de maio de 2021

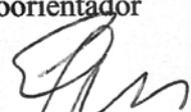
COMISSÃO EXAMINADORA



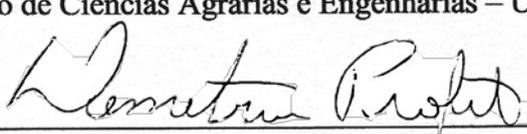
Prof. Dr. Sc. Renato Ribeiro Passos
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias - UFES
Orientador



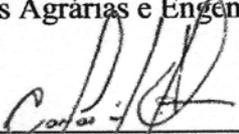
Prof. Dr. Sc. Felipe Vaz Andrade
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias - UFES
Coorientador



Prof. PhD. Sc. Eduardo de Sá Mendonça
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias – UFES



Prof. Dr. Demetrius Profeti
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias – UFES



Prof. Dr. Carlos Henrique Eiterer de Souza
Centro Universitário de Patos de Minas – UNIPAM

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S586d Silva, Ronaldo Willian da, 1990-
Dinâmica de fósforo e eficiência agronômica de superfosfato
triplo associado a biocarvões / Ronaldo Willian da Silva. - 2021.
120 f. : il.

Orientador: Renato Ribeiro Passos.

Coorientador: Felipe Vaz Andrade.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Fertilidade do Solo. 2. Plantas - Nutrição. 3. Adubos e
fertilizantes. 4. Fósforo. 5. Resíduos orgânicos como fertilizantes. I.
Passos, Renato Ribeiro. II. Andrade, Felipe Vaz. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 63

Dedico

Aos meus queridos pais, Nair e José.

Aos meus irmãos, Michelli e Reginaldo.

Ao meu sobrinho Gabriel.

Aos meus avós, Antônio (in memoriam) e Maria Lúcia.

E a todos os amigos que de forma direta e indireta fizeram parte desta trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida, proteção e por sempre me mostrar o caminho mesmo nas horas difíceis.

A minha família, em especial a minha mãe Nair Aparecida da Silva que sempre esteve ao meu lado me apoiando em todas as etapas de minha vida.

À CAPES – Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, pela concessão de bolsa de auxílio aos estudos.

À FAPES – Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo, pelo financiamento do projeto de pesquisa.

À Universidade Federal do Espírito Santo, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao meu orientador, professor Dr. Renato Ribeiro Passos, pela orientação, apoio e confiança depositada desde o período do mestrado.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade, pela parceria, sugestões, orientação e pelas contribuições no desenvolvimento da pesquisa.

Aos Professores Dr. Eduardo de Sá Mendonça e Dr. Otacílio José Passos Rangel pelas sugestões na implantação do projeto e contribuições na defesa de qualificação.

Ao Professor Dr. Demetrius Profeti e ao seu orientando, doutorando Lucas Paquini, pelas contribuições com análises de caracterização dos biocarvões.

Aos estudantes e amigos, Yago, Alex, Rebson, Fabiano, Mateus, Felipe, Amanda, Nathalia e Laís pelas contribuições nos experimentos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Agronomia pela amizade e pelos ensinamentos.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, campus de Alegre, distrito de Rive pela parceria no desenvolvimento do experimento de campo.

Aos funcionários do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da UFES, em especial os que atuam no Laboratório de Química e Física do Solo.

Aos amigos Emily, Samuel, Felipe e Yago, pelo compartilhamento de momentos de lazer, angústias e apoio durante este curso.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a conclusão desta tese.

Muito Obrigado!

**DINÂMICA DE FÓSFORO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE
SUPERFOSFATO TRIPLO ASSOCIADO A BIOCÁRVÕES**

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	7
GENERAL ABSTRACT.....	9
INTRODUÇÃO GERAL	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14
CAPÍTULO 1 - PAPEL DO BIOCÁRVÃO NA SORÇÃO E DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM SOLO ÁCIDO	16
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
2.1 Produção de biocárvão.....	19
2.2 Separação de cinzas	20
2.3 Caracterização dos biocárvões.....	20
2.4 Dinâmica do P em solo incubado com biocárvões	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Características dos biocárvões.....	24
3.2 Retenção de fósforo em biocárvões.....	31
3.3 Características químicas do solo tratado com biocárvões	32
3.4 Efeito do biocárvão na sorção e desorção de P no solo	35
4. CONCLUSÕES	40
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
CAPÍTULO 2 - FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCÁRVÕES E A DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO	46
RESUMO	46
ABSTRACT	47
1. INTRODUÇÃO.....	48
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	49
2.1 Características dos biocárvões.....	49
2.2 Produção dos fertilizantes organofosfatados	50
2.3 Solubilidade dos fertilizantes organofosfatados	51
2.4 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes organofosfatados	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

3.1 Solubilidade dos fertilizantes organofosfatados	53
3.2 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados	58
4. CONCLUSÕES	63
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APÊNDICE	68
Apêndice 1. Granulador rotativo utilizado para a produção dos fertilizantes	69
Apêndice 2. Grânulos de fertilizantes produzidos a partir de biocarvão de palha de café (BPC) de maneira revestida e mistura homogênea nas proporções de biocarvão/SFT de 20 e 40%	70
CAPÍTULO 3 - EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E TAXA DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCÁRVÕES.....	71
RESUMO	71
ABSTRACT	72
1. INTRODUÇÃO.....	73
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	74
2.1 Delineamento experimental e tratamentos	74
2.2 Produção e características dos biocarvões.....	75
2.3 Produção dos fertilizantes organofosfatados	75
2.4 Montagem e condução do experimento.....	78
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1 Produção de matéria seca e eficiência agronômica dos fertilizantes.....	80
3.2 Conteúdo de P no milho e taxa de recuperação de P dos fertilizantes	85
3.3 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados	89
4. CONCLUSÕES.....	93
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
CAPÍTULO 4 - EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCÁRVÕES	98
RESUMO	98
ABSTRACT	99
1. INTRODUÇÃO.....	100
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	101
2.1 Delineamento experimental e tratamentos	101
2.2 Produção e características dos fertilizantes	102
2.3 Área experimental.....	104
2.4 Montagem e condução do experimento.....	106
2.5 Avaliações experimentais	107
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	108

3.1 Produtividade do milho e eficiência agronômica dos fertilizantes.....	108
3.2 Absorção de P.....	111
3.3 Disponibilidade de fosforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados	115
4. CONCLUSÕES	118
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

RESUMO GERAL

SILVA, Ronaldo Willian da, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, Maio de 2021. **Dinâmica de fósforo e eficiência agrônômica de superfosfato triplo associado a biocarvões**. Orientador: Prof. Dr. Sc. Renato Ribeiro Passos. Coorientador: Prof. Dr. Sc. Felipe Vaz Andrade.

A dominância do acentuado grau de intemperismo dos solos brasileiros promove características como baixa disponibilidade de nutrientes e alta capacidade de sorção de fósforo (P). Nessas condições, o solo atua como dreno de P competindo com as plantas pelo nutriente, a eficiência da adubação fosfatada é baixa havendo a necessidade da aplicação de quantidades de fertilizantes fosfatados acima da exigência das culturas agrícolas. Assim, a utilização de fertilizantes fosfatados que contêm tecnologia agregada pode ser uma alternativa para reduzir a sorção de P no solo e aumentar a disponibilidade de P quando comparado aos fertilizantes fosfatados convencionais. Objetivou-se nesta tese: i) avaliar a interação de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) com o íon P e os efeitos desta interação na disponibilidade de P no solo; ii) produzir fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões (BPC, BCA e BCE) de maior eficiência em relação a fertilizantes fosfatados convencionais. Para tal, foram realizados experimentos em condições de laboratório, casa de vegetação e campo, que são apresentados em quatro capítulos da tese. No capítulo 1, o objetivo do estudo foi investigar o efeito de biocarvões (BPC, BCA e BCE) assim como o efeito de retirada de cinzas desses biocarvões na sorção de fosfato sobre solo de carga variável. Os resultados indicaram que a incorporação dos biocarvões aumentou a disponibilidade de P, pode diminuir a capacidade máxima de adsorção de fosfato pelo solo em até 25% e reduzir a energia de ligação do P ao solo fazendo com que maior proporção do P sorvido fosse dessorvido. No capítulo 2, objetivou-se avaliar em laboratório a solubilidade e a disponibilidade de P no solo ao longo do tempo de contato de fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões e do superfosfato triplo (SFT). Os resultados mostraram que os fertilizantes organofosfatados apresentaram menor solubilidade de P em água. Fertilizantes à base de BCA apresentaram solubilidade em água até 50% menor que o SFT. O modo de preparo revestido promoveu menor liberação inicial de P, no entanto apresenta uma liberação final maior que o modo de mistura homogênea. Uma maior proporção de biocarvão no fertilizante reduz a solubilidade em água do fertilizante. No solo, os fertilizantes organofosfatados

apresentaram menor liberação inicial de P, no entanto, também apresentaram as menores reduções dos teores de P ao longo do tempo de contato. No capítulo 3, objetivou-se avaliar em casa de vegetação a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de BPC, BCA e BCE em modo de revestimento e mistura homogênea utilizando milho como planta teste. Os fertilizantes organofosfatados apresentaram em média 5,52% de eficiência agrônômica e 8,16% para taxa de recuperação de P maiores que o SFT. Fertilizantes produzidos no modo de revestimento proporcionaram maior conteúdo de P na planta e taxa de recuperação de P. Considerando a maior eficiência agrônômica, a proporção de 30% de biocarvão/SFT mostrou-se mais eficiente. No capítulo 4, objetivou-se avaliar a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de BPC, BCA e BCE em modo de revestimento e mistura homogênea no cultivo do milho, em condições de campo. Comparados ao SFT, os fertilizantes organofosfatados apresentaram maior eficiência agrônômica (10,8%), recuperação de P (2,4%) e maior disponibilidade de P no solo após a colheita (13,2 mg dm⁻³). Os fertilizantes produzidos a partir de BCA destacaram-se entre as maiores médias de eficiência agrônômica e recuperação de P, além de apresentarem maior concentração de P disponível no solo após a colheita. Quanto ao modo de preparo, os fertilizantes produzidos no modo de revestimento promoveram maior disponibilidade de P no solo. Considerando a maior eficiência agrônômica e recuperação de P, a proporção de 30% de biocarvão/SFT mostrou-se mais eficiente, além de promover maior efeito residual de P no solo.

Palavras-chave: tecnologia em fertilizante, fertilizante organomineral fosfatado, biochar, nutrição de plantas.

GENERAL ABSTRACT

SILVA, Ronaldo Willian da. Center for Agricultural Sciences and Engineering of the Federal University of Espírito Santo, May 2021. **Phosphorus dynamics and agronomic efficiency of triple superphosphate associated with biochars**. Advisor: Dr. Sc. Renato Ribeiro Passos. Co-advisor: Dr. Sc. Felipe Vaz Andrade.

The accentuated degree of weathering dominance of Brazilian soils promotes characteristics such as low nutrient availability and high phosphorus (P) sorption capacity. Under these conditions, the soil acts as a P sink, competing for nutrient with the plants. The phosphate fertilization efficiency is low and there is a need to apply amounts of phosphate fertilizers above the requirement of agricultural crops. Thus, the use of phosphate fertilizers that contain aggregate technology can be an alternative to reduce P sorption in the soil and increase P availability when compared to conventional phosphate fertilizers. This thesis objective was: i) to evaluate the interaction of coffee straw (CSB), poultry litter (PLB) and eucalyptus bark (EBB) biochars with the P ion and this interaction on P availability effects in the soil; ii) to produce organophosphate fertilizers based on biochars (CSB, PLB and EBB) with greater efficiency compared to conventional phosphate fertilizers. To this end, the thesis carried out laboratory, greenhouse and field conditions experiments, which presented throughout the search in four chapters. In Chapter 1, the aim of the study was to investigate the biochars effect (CSB, PLB and EBB), as well as the effect of ash removal from these biochars on phosphate sorption on soil with variable load. The results indicated that the incorporation of biochars increased the P availability. Could decrease the maximum phosphate adsorption capacity by the soil by up to 25% and reduce the P binding energy to the soil, causing a greater proportion of P sorbed, in order to be desorbed. In Chapter 2, the objective was to evaluate the P solubility and availability in the soil in contact with organophosphate fertilizers based on biochars and triple superphosphate (TSP) over time in the laboratory. The results showed that organophosphate fertilizers had lower P solubility in water. PLB-based fertilizers showed up to 50% lower water solubility than TSP. The coated preparation mode promoted lower initial P release; however, it presents a higher final release than the homogeneous mixture mode. A higher biochar proportion in the fertilizer reduces the water fertilizer solubility. The organophosphate fertilizers presented the lowest initial P release in the soil. However,

they also presented the smallest P contents reduction in contact over time. In Chapter 3, the objective was to evaluate the organophosphate fertilizers produced from CSB, PLB and EBB efficiency in coating mode and homogeneous mixture using corn as a test plant in the greenhouse. On average organophosphate fertilizers showed 5.52% agronomic efficiency and 8.16% for P recovery rate higher than TSP. Fertilizers produced in coating mode provided higher P content in the plant and P recovery rate. Considering the higher agronomic efficiency, the 30% biochar/TSP ratio proved to be more efficient. In Chapter 4, the objective was to evaluate the efficiency of organophosphate fertilizers produced from CSB, PLB and EBB in coating mode and homogeneous mixture in corn cultivation under field conditions. Compared to TSP, organophosphate fertilizers showed greater agronomic efficiency (10.8%), P recovery (2.4%) and greater P availability in the soil after harvest (13.2 mg dm⁻³). Fertilizers produced from PLB stood out among the highest averages of agronomic efficiency and P recovery, in addition to having the highest concentration of P available in the soil after harvest. As for the preparation mode, the fertilizers produced in the coating mode promoted greater P availability in the soil. Considering the greater agronomic efficiency and P recovery, the 30% biochar/TSP ratio proved to be more efficient, in addition to promoting a greater P residual effect in the soil.

Keywords: fertilizer technology, phosphate organomineral fertilizer, biochar, plant nutrition.

INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é o segundo nutriente mais importante após o nitrogênio para o crescimento das plantas. O P participa em diversos processos metabólicos, tais como: na formação de proteínas, divisão celular, fotossíntese, armazenamento de energia, respiração e fornecimento de energia (Taiz e Zeiger, 2013). No entanto, a baixa disponibilidade de P decorrente dos processos de sorção nos solos tropicais é um dos fatores limitantes na produtividade das culturas agrícolas (Dias et al., 2015; Teixeira et al., 2016).

Sorção é um termo genérico que engloba os fenômenos de precipitação, adsorção e absorção de P pelo mineral (Novais et al., 2007). A sorção de P no solo consiste de uma combinação de processos de precipitação/dissolução e adsorção/dessorção. A precipitação de minerais contendo P é altamente dependente do pH. Em pH ácido, fosfatos de ferro (Fe) e de alumínio (Al) dominam o precipitado, e em pH neutro ou alcalino ocorre a precipitação de fosfato de cálcio (Ca) ou magnésio (Mg) (Novais et al., 2007). A adsorção/dessorção de íons P ocorre nas superfícies de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e nas bordas de minerais de argila. Os processos de adsorção/dessorção são controlados pelo pH, troca de ligantes e pela competição entre diferentes ânions pelos locais de troca. À medida que o pH é reduzido, a intensidade da adsorção de P aumenta devido a um aumento na carga positiva dos óxidos (Novais et al., 2007; Borna et al., 2018). Portanto, propriedades do solo como pH, textura, capacidade de troca de cátions (CTC), capacidade de troca aniônica (CTA), teor de matéria orgânica do solo (MOS) e mineralogia controlam a disponibilidade de P em diferentes tipos de solo.

Em condições de alto intemperismo, os solos agrícolas mais comuns são Latossolos, nos quais predominam os minerais de argila 1:1 e óxidos de Fe e Al. Essa condição lhes confere elevada capacidade de sorção de P, em que o solo atua como dreno e não como fonte de P para as plantas, sendo necessária a aplicação de quantidades de fertilizantes fosfatados acima da exigência das culturas (Novais e Smyth, 1999; Menezes-Blackburn et al., 2016).

A principal fonte de P utilizada na agricultura é a rocha fosfática, recurso não renovável que não pode ser produzido sinteticamente ou substituído (Cordell et al., 2011). Atualmente, os fertilizantes fosfatados de maior solubilidade (superfosfatos simples e triplo, fosfato monoamônico e diamônico) são os mais utilizados na agricultura brasileira. Esses fertilizantes, quando aplicados nos solos tropicais, com elevada capacidade de sorção de P, apresentam baixa eficiência (Teixeira et al., 2016).

Nesse contexto, é imprescindível a busca por tecnologias que aumentem a eficiência da adubação fosfatada (Teixeira et al., 2016; Frazão et al., 2019). Uma estratégia que tem sido estudada é a utilização de fertilizantes fosfatados que contêm tecnologia agregada capaz de proteger o P dos processos de sorção e aumentar a disponibilidade de P quando comparado aos fertilizantes fosfatados convencionais (Teixeira et al., 2016), sendo denominados nesta tese de fertilizantes fosfatados com proteção integrada.

Podem ser adicionados vários materiais a fertilizantes convencionais durante a produção de fertilizantes fosfatados com proteção integrada. Dentre eles, tem se destacado o uso de polímeros (Figueiredo et al., 2012; Almeida et al., 2016), ácidos orgânicos (Teixeira et al., 2016) e produção de fertilizantes organominerais a partir de resíduos (Frazão et al., 2019).

Fertilizantes protegidos podem aumentar a eficiência agrônômica de culturas agrícolas (Almeida et al., 2016; Teixeira et al., 2016; Grohskopf, et al., 2019). No entanto, essas melhorias são dependentes do tipo de preparo do fertilizante, solo e cultura utilizada, podendo também não ser obtida diferença em relação à adubação convencional (Sakurada et al., 2016; Sá et al., 2017; Frazão et al., 2019).

Recentemente, tem sido proposta a produção de fertilizantes organominerais fosfatados à base de biocarvões (Lustrosa Filho et al., 2020; Li et al., 2020). O biocarvão é um dos produtos da carbonização de resíduos orgânicos em ambiente com ausência ou presença limitada de oxigênio (pirólise) e é indicado como condicionador de solo podendo melhorar seus atributos químicos, físicos e biológicos, além de aumentar o estoque de carbono (Lehmann e Joseph, 2009).

Em solos tropicais, o uso de biocarvão pode aumentar a disponibilidade de P, o que pode ser atribuído à precipitação de Fe e de Al por meio da elevação do pH induzido pelo biocarvão (DeLuca et al., 2015). O aumento na CTC do solo promovido pelo biocarvão também aumenta a repulsão da superfície do solo ao fosfato, o que diminui a intensidade da sorção de fosfato pelo solo (Jiang e Bish, 2015; Borna et al., 2018).

Para melhorar o rendimento das culturas em solos tropicais, geralmente é necessária a aplicação de uma média de 15 t ha⁻¹ de biocarvão (Jeffery et al., 2017), o que é inviável em grande escala devido aos altos custos. Por outro lado, a combinação de biocarvão com fertilizantes fosfatados solúveis é uma estratégia promissora para

umentar a eficiência do uso de P, sendo uma forma ecologicamente correta de aproveitamento de resíduos orgânicos.

Ainda são escassas as pesquisas utilizando biocarvões para a produção de fertilizantes fosfatados protegidos. Essas pesquisas têm se limitado à impregnação da matéria prima com SFT e H_3PO_4 antes da pirólise (Lustrosa Filho et al., 2017; Lustrosa Filho et al., 2019) e a partir da imersão de biocarvão em solução de KH_2PO_4 (Li et al., 2020). Esses fertilizantes apresentaram baixa solubilidade em água e liberação lenta de P, o que promoveu maior disponibilidade de P ao longo do tempo (Lustrosa Filho et al., 2019; Li et al., 2020). No entanto, esses fertilizantes foram testados apenas em condições de laboratório ou casa de vegetação e os resultados apresentados ainda são inconsistentes.

Diante do exposto, levanta-se a hipótese de que biocarvões associados a fertilizantes fosfatados solúveis dão origem a fertilizantes de maior eficiência, os quais reduzem a sorção de P em solos tropicais, o que proporcionará aumento da disponibilidade de P no solo e maior eficiência de uso pelas plantas.

Neste sentido, objetivou-se: i) avaliar a interação de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) com o íon P e os efeitos desta interação na disponibilidade de P no solo; ii) produzir fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões (BPC, BCA e BCE) de maior eficiência em relação a fertilizantes fosfatados convencionais. Para tal, foram realizados experimentos em condições de laboratório, casa de vegetação e campo. Os experimentos foram divididos para serem apresentados nesta tese no formato de capítulos:

- (1) Papel do biocarvão na sorção e disponibilidade de fósforo em solo ácido;
- (2) Fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões e a disponibilidade de fósforo no solo;
- (3) Eficiência agrônômica e taxa de recuperação de fósforo de fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões;
- (4) Eficiência agrônômica de fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, T.; Pcojeski, E.; Nesi, C.N.; Oliveira, J.P.M.; Silva, L.S. Eficiência de fertilizante fosfatado protegido na cultura do milho. **Scientia Agraria**, v.17, p. 29-35, 2016.
- Borna, M.L.; Müller-Stöver, D.S.; Liu, F. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 963-974, 2018.
- Cordell, D.; Rosemarin, A.; Schröder, J.J.; Smit, A.L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v. 84, p. 747-758, 2011.
- DeLuca, T. H.; Gundale, M. J.; Mackenzie, M. D.; Jones, D. L. **Biochar effects on soil nutrient transformations**. In: Biochar for environmental management: science. Technology and implementation. Taylor and Francis, New York, USA, p. 421-454, 2015.
- Dias, K.G.L.; Furtini Neto, A.E.; Guimarães, P.T.G.; Reis, T.H.P.; Oliveira, C.H.C. Coffee yield and phosphate nutrition provided to plants by various phosphorus sources and levels. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, p. 110–120, 2015.
- Figueiredo, C.C.; Barbosa, D.V.; Oliveira, S.A.; Fagioli, M.; Sato, J.H. Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho. **Revista Ciência Agronômica**. v. 43, p.446-452, 2012.
- Frazão, J.J.; Benites, V.M.; Ribeiro, J.V.S.; Pierobon, V.M.; Lavres, J.; Agronomic effectiveness of a granular poultry litter-derived organomineral phosphate fertilizer in tropical soils: soil phosphorus fractionation and plant responses. **Geoderma**, v. 337, p. 582-593, 2019.
- Jeffery, S.; Abalos, D.; Prodana, M.; Bastos, A.C.; van Groenigen, J.W.; Hungate, B.A.; Verheijen, F. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. **Environmental Research Letters**, v.12, 053001, 2017.
- Jiang, J.; Bish, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.
- Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London; Sterling, VA : Earthscan 2009., editor. 2009.
- Li, H.; Li, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-8, 2020.

- Lustosa Filho, J.F.; Barbosa, C.F.; Carneiro, J.S.S.; Melo, L.C.A. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: visualization, chemical assessment and availability to plants. **Soil and Tillage Research**, v.194, p.104298. 2019.
- Lustosa Filho, J.F.; Penido, E.S.; Castro, P.P.; Silva, C.A.; Melo, L.C.A. Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.9043-9052, 2017.
- Menezes-Blackburn, D.; George, T.S.; Zhang, H.; Stutter, M.; Giles, C.D.; Darch, T.; Cooper, P.; Wendler, R.; Brown, L.; Haygarth, P.M. A Holistic Approach to Understanding the Desorption of Phosphorus in Soils. **Environmental Science & Technology**, v.50, p. 3371-3381, 2016.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1999, 399 p.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fósforo. In:_____. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- Sakurada, R.; Batista, M.A.; Inoue, T.T.; Muniz, A.S.; Pagliari, P.H. Organomineral phosphate fertilizers: agronomic efficiency and residual effect on initial corn development. **Agronomy Journal**, v.108, p.2050-2059, 2016.
- Taiz, L.; Zeiger, E. **Fisiologia Vegetal**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed; 2013, 918p.
- Teixeira, R. S.; Silva, I.R.; Sousa, R.N.; Mattiello, E.M.; Soares, E.M.B. Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v.16, p.1097-1112, 2016.

CAPÍTULO 1

PAPEL DO BIOCARVÃO NA SORÇÃO E DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM SOLO ÁCIDO

RESUMO

O teor de fósforo disponível em solos de carga variável é frequentemente baixo devido à forte sorção de fosfato pelos solos. A aplicação de biocarvões derivados de resíduos de culturas pode alterar as propriedades químicas da superfície de solos de carga variável e, portanto, deve afetar a sorção de fosfato e a disponibilidade de fósforo no solo. O objetivo deste estudo foi investigar o efeito de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE), com e sem a retirada das cinzas desses biocarvões na sorção de fosfato sobre solo de carga variável. O experimento de incubação montado em delineamento inteiramente casualizado seguiu o esquema fatorial 3x3+1 em que os fatores são: três biocarvões (BPC, BCA e BCE), três pré-tratamentos dos biocarvões (biocarvões não lavados, lavados em água e HCl) e mais um tratamento controle somente com solo. Os biocarvões foram adicionados ao solo na taxa de 1% em base de massa e incubados por 30 dias. Em seguida, foram realizadas análises de sorção e dessorção de P no solo. Os biocarvões apresentaram valores de pH alcalinos (>9,13) e alta CTC (> 33 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$), acarretando elevação do pH e CTC do solo ácido. O BPC destacou-se por apresentar elevada CTC (65,43 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) e o BCA apresentou maior teor de P (18,6 g kg^{-1}). O processo de lavagem dos biocarvões reduziu a quantidade de cinzas dos materiais, diminuindo a quantidade de minerais e o pH dos biocarvões. Biocarvões tratados com HCl não se mostram viáveis para uso como condicionadores de solos, pois seu baixo valor de pH promove redução dos valores de pH do solo, além do seu baixo conteúdo de nutrientes disponíveis para as plantas. A incorporação dos biocarvões diminuiu a capacidade máxima de sorção de fosfato pelo solo em até 25%. Biocarvões com maior pH reduziram a energia de ligação do P ao solo fazendo com que maior proporção do P sorvido fosse dessorvido para a solução.

Palavras-chave: adsorção de fosfato, biochar, resíduos agrícolas, fertilidade do solo.

BIOCHAR ROLE IN ACID SOIL PHOSPHORUS SORPTION AND AVAILABILITY

ABSTRACT

The available phosphorus content in variable load soils is often low due to strong soils phosphate sorption. The biochars application derived from crop residues can alter the chemical properties of the soils surface varying load. Therefore, it should affect phosphate sorption and phosphorus availability in the soil. The aim of this study was to investigate the effect of coffee straw (CEB), poultry litter (PLB) and eucalyptus bark (EBB) biochars with and without ash removal from these biochars on phosphate sorption on variable load soil. The incubation experiment set up in a completely randomized design followed the 3x3+1 factorial scheme with the following factors: three biochars (CSB, PLB and EBB), three biochars pre-treatments (unwashed biochars, washed in water and HCl) and one more control treatment with soil only. It added biochars to the soil at a 1% rate, on a mass basis and incubated for 30 days. Then, performed analyzes on soil P sorption and desorption. Biochars presented alkaline pH values (>9.13) and high CTC ($> 33 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), causing an acidic soil pH and CTC increasing. CSB stood out for having a high CTC ($65.43 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) and PLB had higher P content (18.6 g kg^{-1}). The biochar washing process reduced the amount of ash in the materials, decreasing the amount of minerals and the biochars pH. In addition to HCl treated biochars low nutrient content available to plants, it is inviable for use as soil conditioners, as their low pH value promotes a soil pH values reduction. The biochars incorporation reduced the maximum sorption capacity of phosphate soil by up to 25%. Higher pH biochars reduced the P binding energy to the soil, causing a greater proportion of the sorbed P in need of desorbing into the solution.

Keywords: phosphate adsorption, biochar, agricultural waste, soil fertility.

1. INTRODUÇÃO

Grandes áreas de solos de carga variável estão distribuídas em regiões tropicais e subtropicais do Brasil e do mundo. Esses solos são tipicamente ácidos com baixa saturação por bases e ricos em óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) como resultado de condições intensivas de intemperismo e lixiviação (Lopes et al., 2012). O conteúdo de fósforo disponível desses solos é frequentemente baixo porque o fósforo é fortemente ligado pelos óxidos de Fe e Al. A precipitação de P com Fe e Al em solução e a formação de complexos de superfície interna de fósforo nas superfícies de óxidos de Fe e Al (adsorção) são os principais mecanismos que aumentam a sorção do fósforo inorgânico às superfícies dos solos de cargas variáveis (Novais et al., 2007), o que torna o fósforo pouco disponível para as plantas.

O fósforo é um elemento essencial para o crescimento das plantas e sua deficiência no solo restringe o rendimento das culturas (Zhang et al., 2016). Para o cultivo em solos com alto poder de sorção de P, são necessárias altas doses de fertilizantes fosfatados, o que aumenta os custos de produção. Nessas condições, faz-se necessário o desenvolvimento de estratégias para melhorar o aproveitamento de P no solo (Li et al., 2020).

A aplicação de biocarvão melhora a fertilidade do solo, alterando várias propriedades físicas e químicas importantes do solo (Lehmann e Joseph, 2009). Biocarvão é um produto obtido a partir da pirólise de resíduos orgânicos em temperaturas entre 300 e 700 °C. Além do sequestro de carbono, a aplicação de biocarvão é indicada para diminuir a densidade e aumentar a capacidade de retenção de água do solo, área de superfície específica, pH e a capacidade de troca de cátions (Xu et al., 2012). O biocarvão pode aumentar o conteúdo de nutrientes do solo, por conter Ca, Mg, K e P em sua estrutura (Laird et al., 2010), e sua adição também pode favorecer alguns microrganismos benéficos (Chen et al., 2011).

Sabemos pouco sobre o efeito do biocarvão na disponibilidade do fósforo em solos de carga variável. A maior disponibilidade de P por conta da adição de biocarvão nesses solos é atribuída à precipitação de Fe e de Al devido à elevação do pH induzido pelo biocarvão (DeLuca et al., 2015). O aumento na CTC do solo promovido pelo biocarvão aumenta a repulsão da superfície do solo ao fósforo, o que, subsequentemente, diminui a intensidade da adsorção de fósforo pelo solo (Jiang e Bish, 2015).

Nos estudos que relataram o aumento da disponibilidade de P no solo decorrente do uso de biocarvão (Chen et al., 2011; Jiang e Bish, 2015; Borna et al., 2018), os pesquisadores tentaram estabelecer relações entre as características químicas dos biocarvões, área superficial específica, distribuição de poros ou grupos funcionais de superfície e disponibilidade de P no solo. No entanto, o efeito isolado da fração inorgânica na dinâmica do P entre biocarvão e solo tem sido geralmente negligenciado. As frações inorgânicas estão presentes na forma de cinzas como parte do biocarvão quando são aplicadas no solo. Com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de cinzas pode representar mais de 80% da massa do biocarvão (Sun et al., 2013).

Apesar de alguns trabalhos relatarem aumento da disponibilidade de P no solo com o uso de biocarvão, Xu et al. (2014) relataram que a adição de biocarvão aumentou a sorção de P em solo ácido propondo que a influência direta ou indireta do biocarvão no ciclo P no solo varia principalmente de acordo com as características do biocarvão aplicado e do solo em questão, sendo necessário um estudo sistemático para cada situação.

A natureza das interações entre o biocarvão e o solo, bem como os mecanismos do aumento da disponibilidade de P, deve ser elucidada (Xu et al., 2014; Liu et al., 2018). Neste sentido, o objetivo deste estudo foi investigar o efeito de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) assim como o efeito de retirada de cinzas desses biocarvões na sorção de fosfato sobre solo de carga variável.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção de biocarvão

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões, palha de café conilon (*Coffea canephora*) (PC), cama de aviário (CA) e casca de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis* (CE) são caracterizadas como resíduos de difícil descarte ambientalmente correto, os quais podem se acumular em suas unidades de beneficiamento. A PC, oriunda de secagem em terreiro de cimento e composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento, foi proveniente de uma unidade de produção familiar do município de Jerônimo Monteiro - ES. A CA era composta por uma base de palha de café conilon, restos de ração e dejetos de galinhas poedeiras em produção acumulados durante dez meses. Esse resíduo foi proveniente de aviário do Instituto Federal do Espírito Santo, campus de Alegre - ES. A CE,

proveniente do beneficiamento de madeira da empresa Bragança Beneficiamento de Madeiras em Autoclave (BBM), foi passada em picadeira para redução e padronização do tamanho de partículas em torno de 5 cm. Todos os resíduos foram secos ao ar até apresentarem umidade entre 11 e 12%.

Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta a 400 °C, com tempo de permanência nessa temperatura de 60 min. A pirólise foi conduzida em reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹, com adição de N₂ para manter uma atmosfera de gás inerte e condensador de gases com fluxo de água contínuo. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator por 24 horas até que o mesmo atingisse temperatura ambiente.

Os materiais produzidos foram passados em peneira de 0,250 mm para posterior realização das análises de caracterização. Os biocarvões produzidos foram designados: BPC = biocarvão de palha de café; BCA = biocarvão de cama de aviário e BCE = biocarvão de casca de eucalipto.

2.2 Separação de cinzas

Para retirada do excesso de cinzas impregnadas na estrutura dos biocarvões BPC, BCA e BCE, foram adotados procedimentos abordados por Chen et al. (2008) e Zhou et al. (2016). Amostras de 50 g de cada biocarvão foram adicionadas em provetas de 1 L, adicionando-se água deionizada (relação sólido/líquido: 1/20) por oito vezes e filtrado o material sobrenadante. Essas amostras foram referidas pelo sufixo “A”, ou seja, BPCA, BCAA e BCEA. Amostras de biocarvões foram lavadas também com HCl 1 mol L⁻¹ por quatro vezes e posteriormente com água deionizada por mais quatro vezes. Essas amostras foram referidas pelo sufixo “H”, ou seja, BPCH, BCAH e BCEH. Para cada lavagem foi realizada agitação manual com bastão de vidro e mantido um tempo de contato de duas horas. Após o processo de lavagem, as partículas sólidas foram secas a 60 °C por 48 horas. Todos os tratamentos foram conduzidos com três repetições.

2.3 Caracterização dos biocarvões

Foi realizada caracterização dos biocarvões de palha de café, cama de aviário e casca de eucalipto, assim como os materiais resultantes do processo de retirada de cinzas.

Análise FTIR: As análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento da Bruker modelo Tensor 27. Para a análise de

FTIR, amostras de biocarvão foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,150 mm. A aquisição foi realizada em acessório de ATR na região entre 600 e 4000 cm^{-1} coletados com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

Difração de raios X: As amostras foram analisadas pelo método do pó usando um difratômetro da Rigaku, modelo Mini-Flex 600. Os difratogramas foram coletados variando 2θ de 5° a 70° com incrementos de $0,01 \theta \text{ s}^{-1}$, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram analisados por meio do software PANalytical© XPert Pro para identificação das fases. O programa fez uso da base de dados disponível no PDF2 ICCD para a correlação entre os padrões de difração e o difratograma obtido experimentalmente.

O teor de cinzas (CZ) foi obtido por incineração em mufla conforme ASTM (2014). A determinação do pH da suspensão em água foi realizada considerando a relação 1:10 (m/v), após agitação (90 rpm) intermitente por uma hora e repouso de 30 minutos (Singh et al., 2017). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (Gaskin et al., 2008). Os teores totais de P, K, Ca e Mg foram determinados após incineração em mufla e posterior digestão com ácido nítrico em bloco digestor (Enders e Lehmann, 2012). O P extraível em água foi obtido a partir de uma suspensão de 0,1 g de biocarvão e 30 mL de água deionizada agitada em um agitador orbital a 120 rpm por 48 h em tubos falcon de 50 mL e posterior centrifugação (3000 rpm, 10 min) (Zhang et al., 2016). O sobrenadante resultante foi filtrado através de um papel de filtragem lenta e o P dosado no extrato por colorimetria (Murphy e Riley, 1962).

A capacidade de retenção de P de cada biocarvão foi avaliada conforme descrito por Zhang et al. (2016). Em tubos de centrífuga de 50 mL, foi colocado 0,5 g de biocarvão e 30 mL de solução de fosfato (100 e 200 mg L^{-1}), em seguida agitados a 120 rpm em um agitador orbital por 48 h à temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada (3000 rpm, 15 min) e o sobrenadante foi filtrado através de papel filtro de filtragem lenta e o P remanescente dosado no extrato por colorimetria (Murphy e Riley, 1962). A quantidade de P retida nas amostras de biocarvão foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de P na solução de fosfato e a quantidade restante de P no filtrado.

2.4 Dinâmica do P em solo incubado com biocarvões

Com o objetivo de avaliar a influência dos biocarvões na sorção de P no solo, um experimento foi conduzido no Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da UFES. Utilizou-se um Latossolo Vermelho Amarelo previamente seco ao ar, peneirado em malha de 2 mm e, caracterizado química e fisicamente (Tabela 1). As unidades experimentais constituíram-se de potes de polietileno com volume de 0,3 dm³, nos quais foram adicionadas amostras de 198 g de solo e 2 g dos biocarvões.

O experimento seguiu um delineamento inteiramente casualizado com três repetições, disposto em esquema fatorial 3 x 3 + 1 em que os fatores foram: biocarvões oriundos de três resíduos (palha de café, cama de aviário e casca de eucalipto) e três modos de tratamentos dos biocarvões: não lavados (BPC, BCA e BCE), biocarvões lavados com água (BPCA, BCAA e BCEA) e biocarvões lavados com HCl (BPCH, BCAH e BCEH). Um tratamento sem biocarvão foi utilizado como controle.

Como os biocarvões possuem capacidades distintas de alterar o pH do solo, apenas no tratamento controle foi adicionado CaCO₃, a fim de elevar a saturação de bases a 70% e o pH do solo em torno de 6,0.

Tabela 1. Características químicas e físicas do Latossolo Vermelho Amarelo utilizado

pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	CMAP
	-----mg dm ⁻³ -----		-----cmol _c dm ⁻³ -----					mg g ⁻¹
4,72	0,98	26,33	0,60	0,25	0,69	4,12	5,04	0,9
Ds	Dp	Areia	Silte		Argila		COT	
-----kg dm ⁻³ -----		-----%						
1,14	2,05	48	6		46		0,99	

pH em H₂O (relação 1:2,5); K, Na: potássio e sódio trocáveis, por extração com Mehlich-1 e determinação por fotometria de chama; Ca, Mg: cálcio e magnésio trocáveis por extração com cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹ e determinação em absorção atômica; Al: alumínio trocável extraído com KCl e determinação por titulação; H +Al: acidez potencial por extração com acetato de cálcio e determinação por titulação; P: fósforo extraído com Mehlich-1 e determinado por colorimetria; CTC: capacidade de troca catiônica potencial (Teixeira et al., 2017); CMAP: Capacidade máxima de adsorção de fósforo; COT: carbono orgânico total (Yeomans e Bremmer, 1988); Areia, silte e argila: Método da pipeta por agitação lenta; Ds = Densidade do solo determinada pelo método da proveta e Dp = Densidade de partículas determinada pelo método do balão volumétrico (Teixeira et al., 2017).

O solo e os biocarvões foram completamente misturados e umedecidos com água deionizada para 70% da capacidade de campo (-10 kPa). Todos os tratamentos foram conduzidos com três repetições. Os potes foram cobertos com tampa de plástico para minimizar a perda de umidade e dispostos em prateleiras metálicas em ambiente com temperatura controlada a 25°C (±2). Os recipientes foram abertos a cada 48 horas para permitir a troca de gases. Após 30 dias de incubação, as amostras de solo foram secas a 45 °C em estufa de circulação forçada de ar e passadas em peneira de malha de 2 mm.

Amostras de solo de cada tratamento foram analisadas quimicamente para avaliar o efeito dos tratamentos sobre o pH em água e P extraído por Mehlich-1, segundo Teixeira et al. (2017). A CTC do solo foi determinada pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (Gaskin et al., 2008).

Para avaliar a influência de cada tratamento na capacidade de sorção de P, amostras de 2 g de cada tratamento foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 ml e suspensas em 20 ml de solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ contendo 0, 20, 40, 60, 80, 100, 160 e 240 mg L⁻¹ de P adicionado como KH₂PO₄. O equilíbrio foi feito em agitador orbital por 24 horas a 150 rpm em temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, filtradas através de um papel filtro de filtragem lenta e analisadas quanto ao P por colorimetria (Murphy e Riley, 1962). A quantidade de P sorvida foi calculada pela diferença entre a concentração adicionada e a concentração de equilíbrio. Os dados de sorção de P foram ajustados à equação de Langmuir da seguinte forma:

$$S = \frac{K_L S_m C}{1 + (K_L C)}$$

Em que: K_L - coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg⁻¹), S - quantidade de fósforo adsorvido (mg g⁻¹), S_m - capacidade máxima de sorção (mg g⁻¹) e C - concentração de fósforo na solução de equilíbrio (mg L⁻¹) (Lair et al., 2009).

Após a remoção dos sobrenadantes do processo de sorção de P, tubos contendo amostras saturadas com três níveis de P (20, 100 e 240 mg L⁻¹) foram selecionados para o processo de dessorção de P conforme Xu et al. (2014). Cada tubo foi pesado previamente com solo seco e após a centrifugação do processo de sorção para estimar o volume da solução residual e contabilizar o P não sorvido ao solo retido naquela solução. Em seguida, os resíduos foram misturados com 20 mL de solução de KCl (0,01 mol L⁻¹) para dessorção do P. Os tubos foram agitados por 24 horas a 120 rpm, em seguida foram centrifugados a 3000 rpm e determinada a concentração de P nos

sobrenadantes. Esse processo de dessorção foi repetido duas vezes e a quantidade de P extraído no sobrenadante foram determinadas a cada vez (Xu et al., 2014).

O conjunto de dados foi submetido à análise de variância pelo teste F a 5 % de probabilidade. Quando verificados efeitos significativos, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de significância. No experimento de incubação, o fatorial foi comparado ao tratamento controle por meio da comparação de médias por contrastes ortogonais (Alvarez V e Alvarez, 2006). Todos os dados de dessorção são apresentados como médias aritméticas. Barras de erro foram usadas para representar os desvios padrão de determinações triplas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características dos biocarvões

Os espectros de DRX dos biocarvões produzidos a partir de palhas de café, cama de aviário e casca de eucalipto são apresentados na Figura 1. As análises por DRX conduzidas no BPC (Figura 1A) evidenciaram uma estrutura majoritariamente amorfa com algumas estruturas cristalinas. Nesse sentido, foi verificada a presença de quartzo nos picos 36,7; 43,11; 50,12; 81,34 Å. Além disso, foi verificada a presença de fases amorfas de grafita nos picos 15,06 e 24,29 Å.

De acordo com Domingues et al. (2017), esperava-se a presença de calcita (CaCO_3) e silvita (KCl) em biocarvões de palha de café, o que não foi encontrado neste trabalho. Yuan et al. (2011) não encontraram fases cristalinas em biocarvões de palha de milho e soja produzidos a 300 °C, no entanto, ocorreu a presença de calcita e silvita em biocarvões destes materiais produzidos a partir de 500 °C.

As análises conduzidas nos biocarvões de cama de aviário (Figura 1B) evidenciaram um material de estrutura cristalina mista. De modo específico, foram encontradas no BCA as fases correspondentes ao quartzo nos picos 20,90; 26,72; 36,7; 39,4; 50,29; 60,0; 68 e 69,3 Å e de calcita evidenciada nos picos 29,51; 31,0 e 48,6 Å. Não foram encontradas alterações no BCAA em relação ao BCA. Já a lavagem com HCl (BCAH) promoveu remoção da fase cristalina calcita. Além disso, a fase de grande destaque após a lavagem continuou sendo a de quartzo, porém com picos mais atenuados. Uma fase inédita de grafita apareceu no BCAH, estando essa presente em um pico amorfo de 25 Å.

O BCE e suas lavagens apresentam estrutura com cristalinidade intermediária entre BCA e BPC, ora com picos cristalinos bem definidos e ora com picos amorfos

(Figura 1C). O BCE apresentou-se majoritariamente composto por fases de oxalato de cálcio hidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e de calcita. A presença do oxalato de cálcio hidratado deu-se nos picos 14,9; 24,3; 38,17 Å, estando este no sistema cristalino monoclinico. Por outro lado, as fases de calcita foram identificadas pelos picos 29,5 e 47,5. A lavagem com água do BCE não alterou seu perfil de difração, já o BCEH apresentou grandes alterações quando comparado ao BCE e BCEA, uma vez que as fases de oxalato de cálcio hidratado e calcita não foram identificadas.

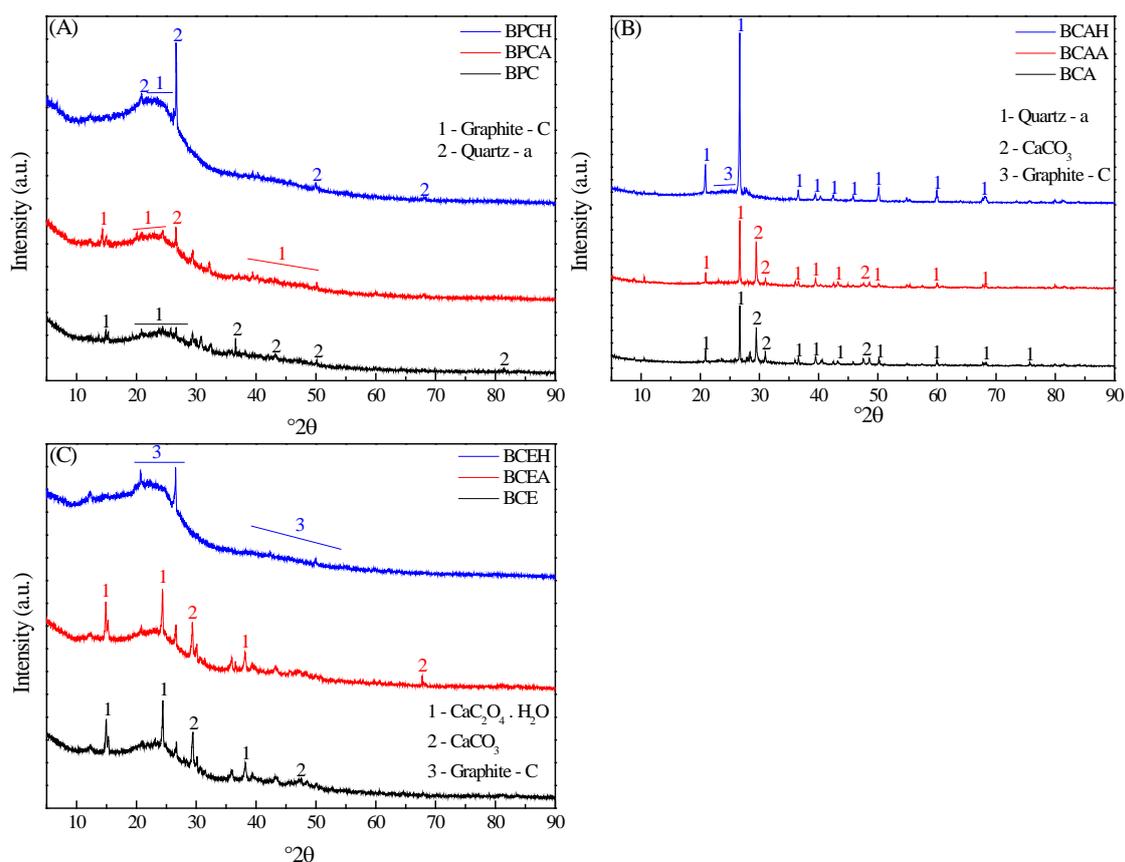


Figura 1. Espectros de difração de raios X de biocarvões de palha de café (A), cama de aviário (B) e casca de eucalipto (C) e, seus respectivos processos de lavagem.

A calcita é o principal constituinte da cinza derivada de muitas espécies vegetais e em biocarvões (Yuan et al., 2011; Domingues et al., 2017). A calcita pode se formar diretamente a partir da carbonização do material orgânico ou por meio da hidratação e carbonatação do óxido de Ca (Singh et al., 2017).

A presença de carbonatos em biocarvões é frequentemente relatada (Yuan et al., 2011; Zhang et al., 2016; Domingues et al., 2017), os quais são os principais responsáveis pela alcalinidade do biocarvão (Yuan et al., 2011). Era esperado o

desaparecimento da calcita nos biocarvões lavados com HCl (Zhang et al., 2016), devido à dissolução dos cristais de CaCO_3 em BCA e BCE. O Ca dissolvido nesse tratamento foi retirado do biocarvão pelas lavagens com água deionizada.

Os espectros de FTIR relativos aos biocarvões BPC, BCA e BCE, bem como de seus respectivos tratamentos de lavagem, revelaram a presença de grupos funcionais nas superfícies dos biocarvões (Figura 2). As bandas relacionadas ao intervalo de $3.400 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$ estão associadas às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio ou nitrogênio (C-H, O-H e N-H). Em específico, verifica-se uma banda forte em BPC, BCA e BCE. Essa banda foi verificada em intensidade moderada nos espectros relativos às espécies que sofreram tratamento de lavagem. Especificamente, essas bandas estão relacionadas a associações entre R-O-H e suas intensidades dependem exclusivamente da concentração desses grupos no material (Pavia et al., 2010).

Os grupos O-H são responsáveis pela geração de cargas na superfície. O biocarvão pode ter muitas cargas negativas em sua superfície e tem uma elevada CTC devido à presença de grandes quantidades de grupos funcionais ácidos (Yuan et al., 2011). Esses grupos garantem a estabilidade elétrica do material em função do pH de trabalho e a distribuição das cargas, pois controlam o grau de protonação/desprotonação (Schulz e Glaser, 2012). Sendo assim, verificou-se que os tratamentos de lavagem com ácido e com água atenuaram a intensidade dessas bandas nos espectros, uma vez que esse tratamento promove degradação dos grupos funcionais R-OH e/ou o arraste de moléculas com esses grupos da superfície (Domingues et al., 2017).

Na faixa de $2980 - 2775 \text{ cm}^{-1}$ verificou-se a banda de estiramento axial da ligação C-H. Essa banda foi bastante evidente no BPC (Figura 2A) e em seus tratamentos e, em BCE e BCEA. As bandas localizadas nos números de onda de $2415 - 2248 \text{ cm}^{-1}$ são intrínsecas ao estiramento de moléculas de CO_2 gasoso no plano (Čejka et al., 2013). Essas bandas apresentam intensidade variável nos três gráficos em virtude da calibragem do equipamento e da saturação da atmosfera em que as análises foram realizadas (Frost e Erickson, 2004).

As bandas nas regiões de $1660 - 1530 \text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos C=C ou C=O em deformações angulares e/ou em cetonas conjugadas (Pavia et al., 2010). A presença dessa banda tende a ser forte nas espécies BCE e BPC. Já o BCA apresenta uma banda muito discreta, indicando a baixa concentração desse grupo. Os tratamentos de lavagem também atenuaram essa banda no BPC e BCE, principalmente os

tratamentos ácidos, os quais possivelmente degradaram o grupo funcional carbonila (Domingues et al., 2017; Schulz e Glaser, 2012).

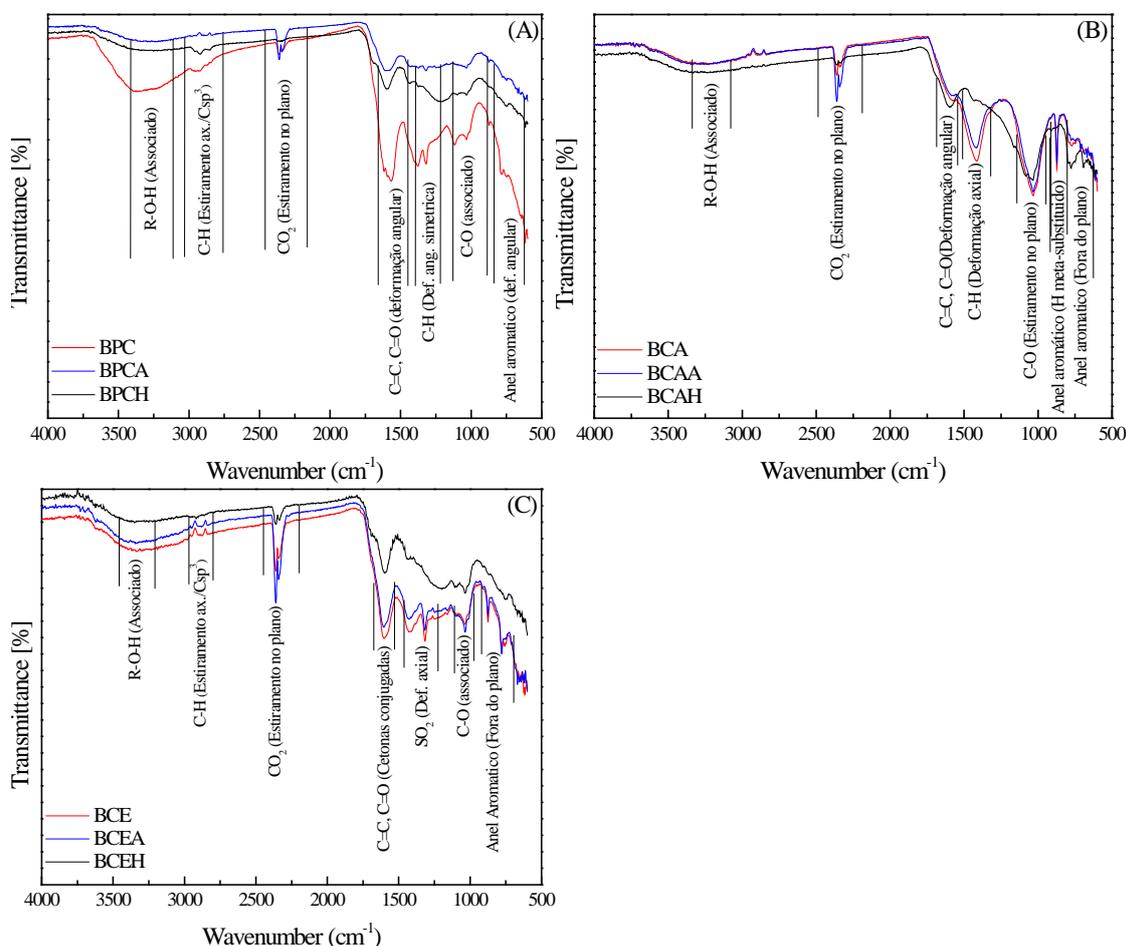


Figura 2. Espectros de FTIR de biocarvões de palha de café (A), cama de aviário (B) e casca de eucalipto (C) e, seus respectivos processos de lavagem.

As bandas na região $1170 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao estiramento das ligações C–O no plano ou associadas em cadeias poliméricas (Pavia et al., 2010). Essas bandas tendem a ser maiores no BPC sem tratamento. Nos demais biocarvões, o efeito do tratamento de lavagem não alterou significativamente o comportamento do grupo no espectro. As bandas localizadas no intervalo de $880 - 660 \text{ cm}^{-1}$ são pertencentes a anéis aromáticos (Domingues et al., 2017; Schulz e Glaser, 2012). Essas bandas não sofreram alterações nos biocarvões de cama de aviário lavados. Porém, as lavagens fizeram com que essa banda fosse atenuada no BPC e BCE, como consequência direta das mudanças estruturais sofridas durante os processos de lavagem (Domingues et al., 2017; Schulz e Glaser, 2012).

De um modo geral, os biocarvões BPC e BCE apresentaram os grupos O–H, C–H, grupos C–O e grupos C=O e C=C. Esses grupos por sua vez são associados a materiais ligno-celulósicos, como celulose, hemicelulose e alguns grupos metoxil da lignina. Durante as lavagens, alguns desses grupos tiveram suas concentrações atenuadas, o que sugere que tais processos acabaram por modificar a estrutura lignocelulósica do material (Domingues et al., 2017; Schultz e Glasser, 2012). Esses grupos foram também identificados no biocarvão BCA, com exceção do grupo C–H com deformação axial no Csp^3 que está ausente e da banda C=C e C=O que está muito atenuada. Essas características permitem avaliar a baixa concentração lignocelulósica da cama de aviário, uma vez que a biomassa de partida apresenta-se como sendo à base de palha de café, restos de ração e dejetos de galinhas poedeiras em produção acumulados, sendo sua maioria de origem em materiais pobres em lignina.

O BCA apresentou elevada concentração de cinzas (44,59 %) (Tabela 2), esta proporção manteve-se elevada em relação aos demais biocarvões, mesmo após o tratamento de extração de cinzas devido à grande quantidade de compostos inorgânicos (K, P, Ca e Mg) neste material, seguido por BPC e BCE com as menores concentrações, explicado pelos menores teores de nutrientes.

Ambos os processos de extração reduziram a quantidade de cinzas dos biocarvões. O tratamento com HCl 1 mol L⁻¹ promoveu maior redução de cinzas independente do biocarvão tratado (Tabela 2). Esses resultados condizem com Zhou et al. (2016), os quais constataram que a lavagem de biocarvões com HCl 1 mol L⁻¹ foi mais eficaz que a água na remoção de minerais do biocarvão devido ao seu caráter ácido ter maior poder de solubilização dos compostos.

As cinzas são formadas por compostos inorgânicos (K, P, Ca e Mg), os quais são concentrados no biocarvão após a volatilização dos compostos C, O e H durante o processo de pirólise (Domingues et al., 2017). Após a aplicação de biocarvão no solo, as cinzas podem ser solubilizadas rapidamente e esses minerais são, em parte, liberados para a solução. No entanto, a extração de cinzas dos biocarvões reduz o aporte de nutrientes, os quais podem ser importantes na fertilidade do solo e consequente nutrição de plantas (Laird et al., 2010).

Tabela 2. Características químicas dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) sem retirada de cinzas e após tratamento com água e HCl para retirada de cinzas

Variáveis	Biocarvão	Tratamento do biocarvão			CV (%)
		Não lavado	Água	HCl	
CZ (%)	BPC	10,32Ba	8,56Bb	7,90Bc	1,78
	BCA	44,59Aa	39,00Ab	27,24Ac	
	BCE	9,24Ca	3,56Cb	1,59Cc	
pH	BPC	9,70Ba	9,22Bb	2,32Bc	0,80
	BCA	10,40Aa	10,02Ab	2,64Ac	
	BCE	9,13Ca	8,50Cb	2,33Bc	
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	BPC	65,43Aa	66,70Aa	44,77Ab	2,69
	BCA	36,60Bb	44,77Ba	34,97Bb	
	BCE	33,03Cb	39,66Ca	34,69Bb	
P - Total (g kg ⁻¹)	BPC	3,82Ba	2,98Bb	1,39Bc	2,15
	BCA	18,57Aa	17,37Ab	1,98Ac	
	BCE	2,12Ca	2,08Ca	1,51Bb	
P - Água (mg kg ⁻¹)	BPC	160,33Ba	24,33Bb	5,33Ac	2,75
	BCA	220,00Aa	198,02 Ab	5,67Ac	
	BCE	29,67Ca	23,01Bb	5,33Ac	
K (g kg ⁻¹)	BPC	76,13Aa	17,72Ab	1,09Bc	1,10
	BCA	40,42Ba	16,82Bb	2,17Ac	
	BCE	7,78Ca	3,26Cb	0,47Cc	
Ca (g kg ⁻¹)	BPC	4,37Ca	3,85Ca	0,10Ab	3,94
	BCA	37,07Aa	29,17Ab	0,74Ac	
	BCE	8,34Ba	7,56Ba	0,16Ab	
Mg (g kg ⁻¹)	BPC	3,67Ca	3,43Cb	0,63Cc	2,21
	BCA	9,53Aa	9,18Ab	1,56Bc	
	BCE	4,37Ba	3,99Bb	2,14Ac	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey $p > 0,05$).

Ambos os tratamentos (lavagem com água e HCl) reduziram o pH dos biocarvões. No entanto, a lavagem com água manteve o pH alcalino próximo ao original dos

biocarvões sem tratamento. Já a lavagem com HCl 1 mol L⁻¹ removeu os carbonatos dos biocarvões (Figura 1), o que reduziu o seu pH, levando à acidez (Tabela 2). A lavagem com HCl promove a remoção de grupamentos OH acarretando a protonação desses grupamentos (Figura 2). Os valores de pH extremamente baixos dos biocarvões lavados com HCl podem tornar esses materiais impróprios para o uso como condicionadores do solo, visto que a elevação do pH é um dos principais benefícios do biocarvão em solos ácidos (Yuan et al., 2011).

Os valores de CTC variaram muito e dependem principalmente das biomassas. Os biocarvões de BPC apresentaram maior CTC chegando a 66,7 cmol_c kg⁻¹. No geral, a CTC foi maior nos materiais lavados com água, a qual pode estar relacionada com um desentupimento de poros do biocarvão durante o processo de lavagem (Gaskin et al., 2008). A lavagem com água pode promover também hidrólise do material orgânico aumentando a densidade de cargas, principalmente o grupamento OH. Densidade de carga negativa em superfícies de biocarvão produzidas a baixas temperaturas é atribuída à exposição de grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos liberados por despolimerização de celulose e lignina (Bruun et al., 2011; Domingues et al., 2017).

Os biocarvões de cama de aviário apresentaram maiores teores de P, Na, Ca e Mg. Já os biocarvões de palha de café apresentaram maior teor de K. Essas características são resultantes da matéria prima de cada biocarvão, onde a cama de aviário contém maiores concentrações de P, Na, Ca e Mg, enquanto a palha de café contém maior quantidade de K. Esses minerais acumularam-se após a volatilização dos compostos C, O e H durante o processo de pirólise (Domingues et al., 2017), e podem ser em parte liberados para o solo após a aplicação.

Os maiores teores de P-total observados nos biocarvões de cama de aviário apresentaram-se em maior proporção no biocarvão não lavado (18,57 g kg⁻¹), os quais chegam a ser 4,9 e 8,8 vezes maiores que os teores observados nos biocarvões não lavados de palha de café e casca de eucalipto, respectivamente.

Esses resultados condizem com a matéria prima originária de cada biocarvão. Os biocarvões derivados de plantas têm alto teor de C aromático devido à maior quantidade de lignina e celulose presentes, o que confere ao biocarvão alta estabilidade e resistência à decomposição microbiana (Lehmann e Joseph, 2009). Os esterco animais possuem alto teor de compostos orgânicos e inorgânicos lábeis, resultando em biocarvões com alto teor de cinzas, o que proporcionam biocarvões mais ricos em nutrientes e de maior

poder alcalinizante no solo (Wan et al., 2012; Domingues et al., 2017). Concentrações mais elevadas de cinzas, N, S, Na e P foram observadas em biocarvão de cama de frango em relação aos biocarvões de cascas de amendoim e nozes (Novak et al., 2009), bem como de biocarvões de serragem de eucalipto, palha de café e bagaço de cana (Domingues et al., 2017).

O P-água representa parte da fração de P dos biocarvões prontamente disponível. O biocarvão de cama de aviário não lavado apresentou a maior concentração de P-água (220 mg kg⁻¹). No entanto, esse valor representa apenas 1,2% do P-total, enquanto os biocarvões de palha de café e casca de eucalipto apresentaram teores de P-água em torno de 4,2 e 1,4% do P-total respectivamente.

O processo de lavagem dos biocarvões, principalmente a lavagem com HCl reduziram os teores de P-total e P-água abruptamente em todos os biocarvões, o que pode limitar estes materiais como fonte de P para o solo.

3.2 Retenção de fósforo em biocarvões

A capacidade do biocarvão de reter P variou com o tipo de biocarvão e a concentração de P na solução. O BCA diferiu dos demais biocarvões testados, mostrando maior capacidade de retenção de P em ambas as soluções (taxa de retenção de P de 4,15% em solução de 100 mg L⁻¹ de P e de 8,56% em solução de 200 mg L⁻¹ de P) (Figura 3), o que corresponde a uma capacidade de retenção de 249 e 1027 mg kg⁻¹ de P de biocarvão para as soluções de 100 e 200 mg L⁻¹ de P, respectivamente. Os demais biocarvões não apresentaram capacidade de reter P, os quais liberaram P para a solução.

A retenção de P pelo biocarvão, quando aplicado ao solo, pode ser uma estratégia importante para reduzir o fenômeno da adsorção de P por óxidos, visto que o P retido pelo biocarvão é mais facilmente liberado para as plantas (Zhang et al., 2016). Chintala et al. (2014) e Zhang et al. (2015) também descobriram que a retenção de P nos biocarvões foi significativamente afetada pela concentração inicial de P e tipo de biocarvão. Esses resultados indicaram que nem todos os biocarvões podem ser utilizados para aumentar a retenção de fertilizantes fosfatados nos solos.

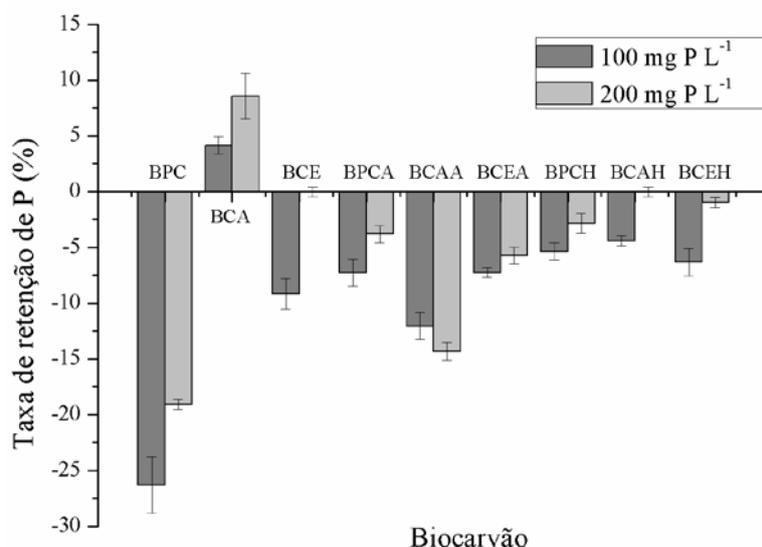


Figura 3. Retenção de fósforo (P) por diferentes tipos de biocarvões. A retenção negativa corresponde à liberação de P a partir de amostras de biocarvão. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Entretanto, a capacidade do biocarvão de aumentar a disponibilidade de P nos solos é bastante variável. Essa capacidade pode ser atribuída também ao poder de alguns biocarvões de elevar o pH do solo, o que promove a precipitação de Fe e Al (DeLuca et al., 2015), bem como ao aumento de cargas negativas induzido por biocarvões aumenta a repulsão da superfície do solo ao fosfato (Jiang e Bish, 2015).

3.3 Características químicas do solo tratado com biocarvões

A utilização de biocarvão alterou o pH original do solo (4,72), este efeito chegou a ser mais pronunciado que o tratamento controle com calagem. Essa alteração apresentou-se distinta conforme características de cada material. Biocarvões não lavados proporcionaram maior elevação do pH do solo, no qual o BCA se destacou dos demais, proporcionando elevação de 2,42 unidades de pH chegando a 7,14 (Tabela 3).

A presença de carbonatos foi previamente relatada como os principais componentes alcalinos dos biocarvões (Yuan et al., 2011). Em estudo realizado por Domingues et al. (2017), biocarvões produzidos a partir de esterco de aves apresentaram forte presença de carbonato de cálcio e biocarvões de palha de café apresentaram carbonato de potássio. Esses autores relataram que o valor corretivo da acidez do solo do biocarvão é regulado principalmente pelo teor de cinzas e composição química da biomassa (especialmente dos cátions básicos) e, em menor grau, pelo pH do biocarvão.

Essa característica deve ser considerada quando o biocarvão é adicionado aos solos para corrigir a acidez, pois doses elevadas de biocarvão podem elevar o pH do solo além da faixa considerada adequada para a maioria das culturas agrícolas 5,5 - 6,0 (Novais et al., 2007), podendo gerar danos como diminuição da disponibilidade de alguns micronutrientes (Fe, Zn, Cu e Mn), ou a precipitação de P como fosfato de cálcio (Xu et al., 2014).

Tabela 3. Caracterização química do solo tratado com os biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) sem retirada de cinzas e após tratamento com água e HCl para retirada de cinzas

Variáveis	Biocarvão	Tratamento do biocarvão			Controle	CV %
		Não lavado	Água	HCl		
pH (Água)	BPC	6,51Ba	5,46Cb	4,31Bc	6,22**	0,18
	BCA	7,14Aa	6,80Ab	4,40Ac		
	BCE	6,00Ca	5,72Bb	4,31Bc		
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	BPC	9,03Ca	8,55Bb	6,80Bc	6,19**	2,25
	BCA	9,83Aa	8,83Ab	6,85Ac		
	BCE	9,55Ba	8,55Bb	6,62Cc		
P - Mehlich-1 (mg dm^{-3})	BPC	2,73Ba	2,08Ba	0,99Aa	1,25**	12,43
	BCA	43,01Aa	40,61Aa	1,03Ab		
	BCE	1,67Ba	1,78Ba	1,03Aa		

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey $p > 0,05$). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p < 0,01$).

A presença de carbonatos foi previamente relatada como os principais componentes alcalinos dos biocarvões (Yuan et al., 2011). Em estudo realizado por Domingues et al. (2017), biocarvões produzidos a partir de esterco de aves apresentaram forte presença de carbonato de cálcio e biocarvões de palha de café apresentaram carbonato de potássio. Esses autores relataram que o valor corretivo da acidez do solo do biocarvão é regulado principalmente pelo teor de cinzas e composição química da biomassa (especialmente dos cátions básicos) e, em menor grau, pelo pH do biocarvão. Essa característica deve ser considerada quando o biocarvão é adicionado aos solos para corrigir a acidez, pois doses elevadas de biocarvão podem elevar o pH do solo além da

faixa considerada adequada para a maioria das culturas agrícolas 5,5 - 6,0 (Novais et al., 2007), podendo gerar danos como diminuição da disponibilidade de alguns micronutrientes (Fe, Zn, Cu e Mn), ou a precipitação de P como fosfato de cálcio (Xu et al., 2014).

Biocarvões lavados com água também elevaram o pH do solo, no entanto, em proporção menor que os materiais originais. Já os biocarvões lavados com HCl 1 mol L⁻¹, devido a suas características ácidas, reduziram o pH do solo em até 0,41 unidades. Esses resultados demonstram que a lavagem ácida de biocarvões podem tornar estes materiais impróprios para a aplicação como condicionador de solos ácidos, visto que a elevação do pH do solo é um dos principais benefícios do biocarvão (Yuan et al., 2011), podendo agravar o problema de acidez.

A adição de biocarvões promoveu aumento da CTC do solo superior ao tratamento com calagem (Tabela 3). Essa elevação da CTC foi maior em tratamentos com BCA seguida por BPC e BCE respectivamente. Biocarvões não lavados promoveram maior elevação da CTC, seguidos por biocarvões lavados em água e em HCl, respectivamente. O aumento da CTC é atribuído à alta superfície específica e densidade de carga do próprio biocarvão (Liang et al., 2006) e também pode ser associado à desprotonação de H⁺ a partir da superfície de partículas minerais ou orgânicas com carga variável presentes no solo, em consequência do aumento do pH pela alcalinidade do biocarvão (Van Zwieten et al., 2010). Esse segundo mecanismo parece se sobressair ao primeiro, devido ao fato de BCA apresentar menor CTC do que BPC, no entanto o mesmo proporcionou maior elevação do pH do solo.

Os teores de P disponíveis no solo apresentaram aumentos mais relevantes somente com a utilização de BCA e BCAA. Isso pode ser explicado pelo alto teor de P encontrado nesses materiais, 18,57 e 17,37 g kg⁻¹ de P-total em BCA e BCAA, respectivamente. Já os demais biocarvões apresentam teores de P-total inferiores a 3,82 g kg⁻¹. A liberação de P do biocarvão para o solo depende da solubilidade do elemento em água. Limwikran et al. (2018) relatam que na maioria dos biocarvões, apenas proporções menores que 35% dos minerais Ca, K, Mg, Mn, P e S dissolveram-se em água.

Considerando a taxa de aplicação de biocarvão ao solo de 1% e as respectivas concentrações de P-total e P-água de cada material, foram aplicados ao solo via BCA e BCAA, respectivamente, 186 e 174 mg kg⁻¹ de P, dos quais, 2,2 (BCA) e 2 mg kg⁻¹ de P

(BCAA) eram solúveis em água. Contudo, verifica-se que, além do P prontamente solúvel, uma boa parte do P-total dos biocarvões foi liberada para o solo.

3.4 Efeito do biocarvão na sorção e dessorção de P no solo

Os dados de sorção de P de cada amostra podem ser descritos pela equação de Langmuir ($R^2 > 0,98$). A sorção de P foi aumentada pela concentração inicial crescente de P em todas as amostras, com ou sem biocarvão (Figura 4). Em concentrações mais baixas de P adicionado ($<40 \text{ mg L}^{-1}$), o P sorvido não apresentou grande variação com a calagem ou com a adição de biocarvão. No entanto, quando a concentração de P foi aumentada, o P sorvido tornou-se maior, principalmente nos biocarvões lavados com HCl e solo sem tratamento algum.

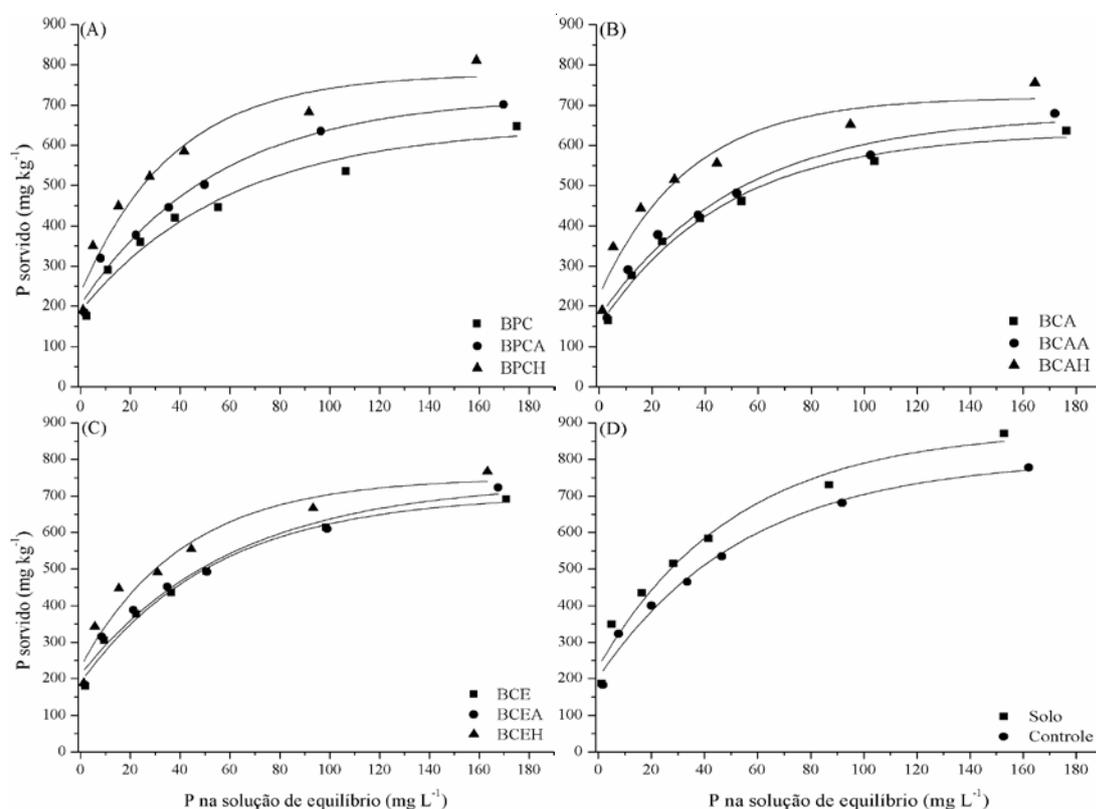


Figura 4. Isothermas de adsorção de fosfato ajustadas pelo modelo de Langmuir em solo incubado com biocarvões de palha de café (A) cama de aviário (B), casca de eucalipto (C) e, solo original sem incubação e tratamento controle incubado com CaCO_3 (D).

O S_m representa a capacidade máxima de adsorção de P do solo e refere-se ao número de sítios de sorção de fosfato nos coloides do solo. Verifica-se que a adição de biocarvão reduziu a S_m do solo em todos os materiais aplicados, esse efeito foi mais

pronunciado em biocarvões não lavados, nos quais o BPC proporcionou a maior redução, baixando a S_m do solo de 916 para 681 mg kg^{-1} (Tabela 4), Já o tratamento controle (calagem), reduziu a S_m do solo para 837 mg kg^{-1} .

A redução da S_m em solos de carga variável por conta da adição de biocarvão é relatada na literatura (Jiang e Bish, 2015; Liu et al., 2018; Eduha et al., 2019). Essa redução foi maior proporcionalmente ao aumento da taxa de aplicação do biocarvão de até 5% (Liu et al., 2018) e apresentou-se variável de acordo com o tipo de biocarvão e solo utilizado (Jiang e Bish, 2015), onde solos com maior teor de óxidos, apesar de sorverem maior quantidade de P, apresentam maior redução da S_m com a adição de biocarvão.

Tabela 4. Parâmetros de adsorção de fósforo descrito pela equação de Langmuir em solo incubado com biocarvões de palha de café, cama de aviário e casca de eucalipto, tratamento controle incubado com CaCO_3 e solo original sem incubação

Tratamento	Estimado pela equação de Langmuir		
	K_L (L mg^{-1})	S_m (mg kg^{-1})	R^2
BPC	0,051Ab	681Cc	0,98
BPCA	0,061Ab	749Bb	0,98
BPCH	0,103Aa	783Ba	0,99
BCA	0,049Ab	691Bc	0,99
BCAA	0,050Bb	729Cb	0,99
BCAH	0,092ABa	776Ca	0,99
BCE	0,056Ab	741Ac	0,98
BCEA	0,057Ab	761Ab	0,98
BCEH	0,081Ba	795Aa	0,99
Controle	0,055**	837**	0,98
Solo	0,065	916	0,98

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si (Tukey $p > 0,05$). Letras maiúsculas comparam biocarvões de diferentes matérias primas dentro de um mesmo modo de preparo. Letras minúsculas comparam os modos de preparo dos biocarvões de mesma matéria prima. **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p < 0,01$).

Duas explicações possíveis para a redução da S_m após a aplicação de biocarvão são relatadas para solos de carga variável: (1) Carbonatos e ânions orgânicos são as principais formas de substâncias alcalinas no biocarvão (Yuan et al., 2011). Semelhante a ácidos orgânicos ou ácidos húmicos, os ânions orgânicos fornecidos pelo biocarvão podem competir com o fosfato pelos locais de sorção na superfície do colóide do solo reduzindo significativamente a S_m do solo (Liu et al., 2018); e (2) Devido ao aumento do pH, ocorre a precipitação de Fe e de Al além da redução da carga positiva e aumento da carga negativa na superfície do colóide (DeLuca et al., 2015), promovendo forte aumento de forças de repulsão eletrostática (Schneider e Haderlein, 2016), o que também leva a uma redução na S_m .

A menor redução do valor de S_m promovido pelo tratamento controle (8,6%) e os valores ácidos de pH do solo promovidos pelos tratamentos com biocarvões lavados com HCl indicam que o aumento do pH do solo promovido pelo biocarvão influencia em menor proporção a redução da S_m . Nestas condições, provavelmente o aumento de cargas negativas e concorrência entre sítios de adsorção tenham se sobressaído na redução da sorção de P.

A energia de ligação (K_L) é o fator de intensidade para a sorção de P no solo, geralmente indicando a afinidade do fosfato nos colóides, um maior valor de K_L indica uma maior intensidade da sorção de P no solo (Liu et al., 2018). A adição de biocarvões não lavados e lavados com água, assim como o tratamento controle (calagem), reduziu a energia de ligação sugerindo que o fosfato sorvido nesses tratamentos possa ser mais facilmente dessorvido. Já os tratamentos com biocarvões lavados com HCl promoveram aumento de K_L indicando que o P sorvido deva ser dessorvido em menor proporção.

Xu et al. (2014) e Liu et al. (2018) verificaram que os valores de K_L diminuíram com o aumento da dose de biocarvão em todos os solos testados. Essa menor energia de ligação parece estar ligada principalmente à alteração do pH do solo promovido pelo biocarvão. Biocarvões lavados com água e HCl promoveram os menores valores de pH do solo (Tabela 3), respectivamente. Estes também apresentam, respectivamente, os maiores valores de K_L . À medida que o pH aumenta, a superfície do solo torna-se mais carregada negativamente, aumentando assim a repulsão do ânion e diminuindo a sorção de P (Xu et al., 2014).

A quantidade de P dessorvida foi influenciada pela taxa de aplicação de P e tipo de biocarvão (Figura 5). Uma quantidade maior de P é dessorvida à medida que a adição de P aumenta. A porcentagem média de P dessorvido em relação à menor dose de P

aplicado (20 mg L^{-1}) foi de 18% (Figura 5A). Por outro lado, 57 e 73% do P recentemente sorvido foi liberado nos solos onde foram aplicados 100 (Figura 5B) e 240 mg L^{-1} (Figura 5C), respectivamente.

Solos tratados com biocarvões não lavados apresentaram maior dessorção de P, em contrapartida, tratamentos com biocarvões lavados com HCl apresentaram dessorção de P menor até que o solo sem calagem. Esses resultados estão coerentes com os valores de K_L , nos quais a energia de ligação foi menor em tratamentos com biocarvões não lavados e aumentaram em tratamentos com biocarvões lavados em HCl. Xu et al. (2014) e Liu et al. (2018) também encontraram maior dessorção de P nos tratamentos em que o biocarvão reduziu os valores de K_L no solo.

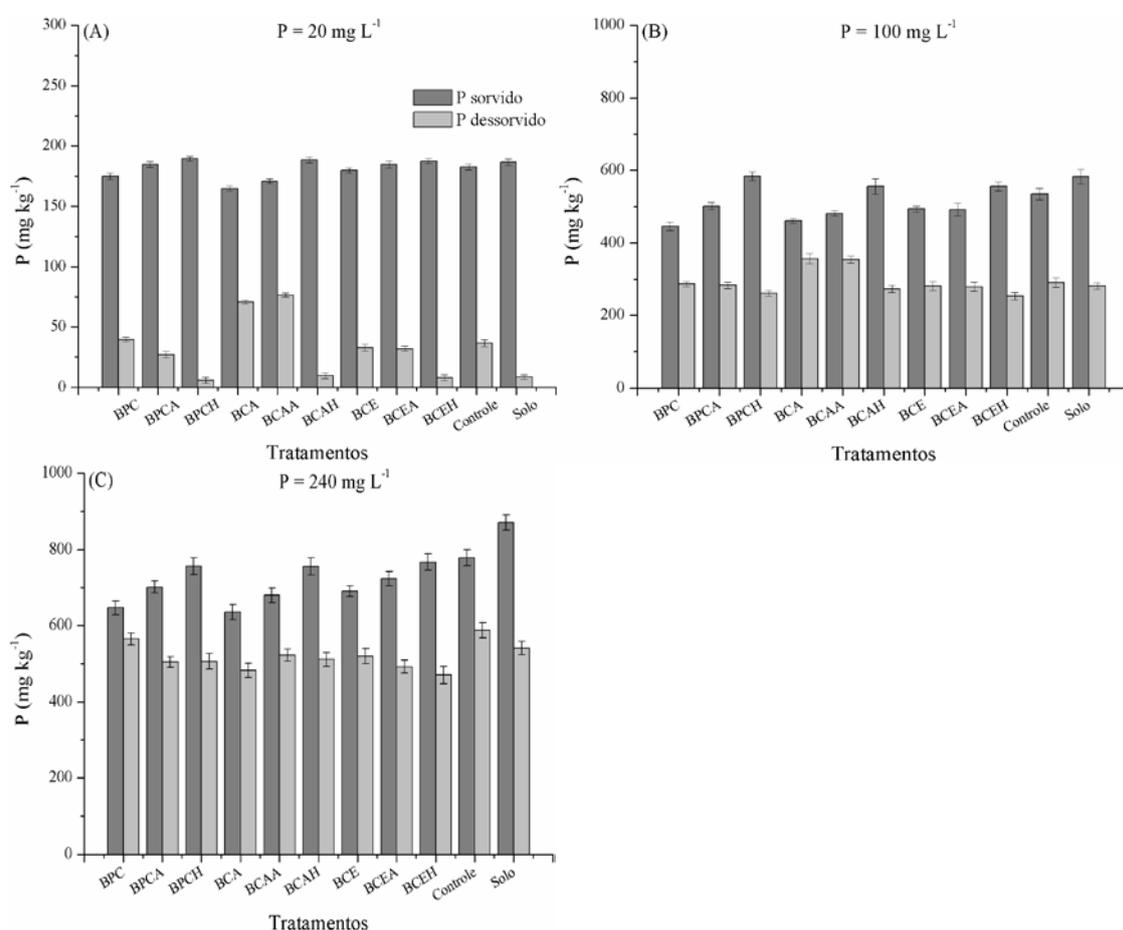


Figura 4. Quantidade de P sorvido e dessorvido em solos através da dessorção com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ quando as amostras foram carregadas com soluções contendo 20, 100 e 240 mg P L^{-1} , (A), (B) e (C) respectivamente. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Dentre os biocarvões não lavados, o BCA foi o tratamento que proporcionou maior dessorção de P. As taxas de P dessorvido nesse tratamento foram de 43, 77 e 85% para as respectivas aplicações de 20, 100 e 240 mg P L⁻¹. Já o tratamento com calagem, para as mesmas proporções de aplicação de P, apresentou dessorção de 20, 54 e 75% respectivamente.

A redução da energia de ligação e o aumento da dessorção de P no solo indicam que solos tratados com biocarvão podem manter o P adicionado via adubação por mais tempo em formas disponíveis para a absorção por plantas (Jiang e Bish, 2015), melhorando a fertilidade do solo e o aproveitamento da adubação.

4. CONCLUSÕES

As características dos biocarvões variaram de acordo com a matéria prima de origem. Biocarvões apresentaram em sua estrutura carbonatos e grupos funcionais ácidos que lhes conferem valores de pH alcalinos e alta CTC.

Individualmente, o BCA apresentou maior valor de pH, porcentagem de CZ, e concentração elevada de P, o que o torna uma potencial fonte de P para o solo. Já o BPC se destacou por apresentar maior CTC.

O processo de lavagem dos biocarvões reduziu a quantidade de CZ dos materiais diminuindo a quantidade de nutrientes e pH dos biocarvões principalmente na extração com HCl. Materiais lavados com água podem expressar um efeito mais duradouro do biocarvão no solo, visto que o efeito químico imediato promovido pelas CZ foi reduzido. Biocarvões tratados com HCl não se mostram viáveis para uso como condicionadores do solo, pois seu baixo valor de pH promove redução dos valores de pH do solo, além do seu baixo conteúdo de nutrientes disponíveis para as plantas.

A incorporação dos biocarvões diminuiu a sorção de fosfato pelo solo. Biocarvões não lavados e lavados com água reduziram a energia de ligação do P ao solo fazendo com que maior proporção do P sorvido fosse desorvido para a solução. Esses efeitos promovidos no solo, principalmente pelos biocarvões não lavados, podem tornar o P aplicado via fertilizantes disponível por maior tempo no solo, melhorando o aproveitamento da adubação fosfatada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez V, V.H.; Alvarez, G.A.M. Comparações de médias ou testes de hipóteses? Contrastes! **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2006.
- ASTM. Standard Test Method for Density, Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, p. 1-6, 2014.
- Borna, M.L.; Müller-Stöver, D.S.; Liu, F. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 963-974, 2018.
- Bruun, E.W.; Hauggaard-Nielsen, H.; Ibrahim, N.; Egsgaard, H.; Ambus, P.; Jensen, P.A. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1182-1189, 2011.
- Čejka, J.; Sejkora, J.; Jebavá, I.; Xi, Y.; Couperthwaite, S.J.; Frost, R.L. A Raman spectroscopic study of the basic carbonate mineral callaghanite $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 108, p. 171-176, 2013.
- Chen, B.L.; Zhou, D.D.; Zhu, L.Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5137-5143, 2008.
- Chen, B.; Chen, Z.; Li, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 716-723, 2011.
- Chintala, R.; Schumacher, T.E.; McDonald, L.M.; Clay, D.E.; Malo, D.D.; Papiernik, S.K.; Clay, S.A.; Julson, J.L. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures. **Clean Soil Air Water**, v. 42, p. 626-634, 2014.
- DeLuca, T. H.; Gundale, M. J.; Mackenzie, M. D.; Jones, D. L. **Biochar effects on soil nutrient transformations**. In: *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Taylor and Francis, New York, USA, p. 421-454, 2015.
- Domingues, R.R.; Trugilho, P.F.; Silva, C.A.; Melo, I.C.N.A.; Melo, L.C. A.; Magriotis, Z.M.; Monedero, M.A.S. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental

- benefits. **PLoS ONE**, v.12, p.1-19, 2017.
- Enders, A.; Lehmann, J. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p. 1042-1052, 2012.
- Fidel, R.B.; Laird, D.A.; Thompson, M.L.; Lawrinenko, M. Characterization and quantification of biochar alkalinity. **Chemosphere**, v. 167, p. 367-373, 2017.
- Frost, R.L.; Erickson, K. L. Vibrational spectroscopy of stichtite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 13, p. 3001–3005, 2004.
- Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, C.; Bibens, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 2061-2069, 2008.
- Jiang, J.; Bish, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.
- Lair, G.J.; Zehetner, F.; Khan, Z.H.; Gerzabek, M.H. Phosphorus sorption–desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River. **Geoderma**, v. 149, p. 39-44, 2009.
- Laird, D.A.; Fleming, P.; Davis, D.D.; Horton, R.; Wang, B.Q.; Karlen, D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, p. 443-449, 2010.
- Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London; Sterling, VA : Earthscan 2009., editor. 2009.
- Li, H.; Li, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere**, v.244, p.1-8, 2020.
- Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyangi J.; Grossman, J.; O'Neill, B.; Skjemstad, J.O.; Thies, J.; Luizão, F.J.; Petersen, J.; Neves, E.G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.1719-1730, 2006.
- Limwikran, T.; Kheoruenromne, I.; Suddhiprakarn, A.; Prakongkep, N.; Gilkes, R.J. Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils Author links open overlay panel. **Geoderma**, v.312, p.139-150, 2018.
- Liu, Y.; Zhu, Z.Q.; He, X.S.; Yang, C.; Du, Y.Q.; Huang, Y.D.; Su, P.; Wang, S.;

- Zheng, X.; Xue, Y.J. Mechanisms of rice straw biochar effects on phosphorus sorption characteristics of acid upland red soils. **Chemosphere**, v.207, p.267-277, 2018.
- Lopes, A.S.; Guilherme, L. R.G.; Ramos, S.J. The saga of the agricultural development of the Brazilian cerrado. **International Potash Institute**, e-ifc, n. 32, 2012.
- Murphy, J., Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fósforo. In:_____. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- Novak, J.M.; Lima, I.; Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Das, K.C.; Ahmedna, M.; Rehrh, D.; Watts, D.W.; Busscher, W.J.; Schomberg, H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**. v. 3, p. 195-206, 2009.
- Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. **Introdução à espectroscopi** – Tradução da 4ª edição norte-americana [s.l.] Cengage Learning, 2010, 716p.
- Schneider, F.; Haderlein, S.B. Potential effects of biochar on the availability of phosphorus-mechanistic insights. **Geoderma**, v. 277, p. 83-90, 2016.
- Schulz, H.; Glaser, B. Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 175, p. 410-422, 2012.
- Singh, B.; Singh, B.P.; Cowie, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v.8, p.516-525, 2010.
- Teixeira, P. C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**—3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017. 573 p.
- Van Zwieten, L.; Kimber, S.; Morris, S.; Chan, K.Y.; Downie, A.; Rust, J.; Joseph, S.; Cowie, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil**, v. 327, p. 235-246, 2010.
- Wan, Q.; Yuan, J.H.; Xu, R.K.; Li, X.H. Pyrolysis temperature influences ameliorating effects of biochars on acidic soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 2486-2495, 2014.
- Xu, G.; Sun, J.; Shao, H.; Chang, S.X. Biochar had effects on phosphorus sorption

- and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, v. 62, p. 54-60, 2014.
- Xu, R.K.; Zhao, A.Z.; Yuan, J.H.; Jiang, J. pH Buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. **Journal Soils Sediments**, v. 12, p. 494-502, 2012.
- Yeomans, J.C.; Bremner, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, p. 1467-1476, 1988.
- Yuan, J.H.; Xu, R.K.; Qian, W.; Wang, R.H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3488-3497, 2011.
- Zhang, H.; Chen, C.; Gray, E.M.; Boyd, S.E.; Yang, H.; Zhang, D. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v.276, p.1-6, 2016.
- Zhou, D.; Ghosh, S.; Zhang, D.; Liang, N.; Dong, X.; Wu, M.; Pan, B. Role of Ash Content in Biochar for Copper Immobilization, **Environmental Engineering Science**, v. 33, p. 962-969, 2016.

CAPÍTULO 2

FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCARVÕES E A DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO NO SOLO

RESUMO

Devido à baixa eficiência do uso de fósforo (P) de fertilizantes fosfatados solúveis, é necessário desenvolver fontes de P de liberação mais sincronizadas com o ciclo das culturas em solos tropicais muito intemperizados. Esse trabalho teve como hipótese que a mistura ou recobrimento do fertilizante solúvel com biocarvão reduz a solubilidade do fertilizante proporcionando liberação lenta e gradual de P, o que aumenta a disponibilidade de P no solo. Objetivou-se avaliar em laboratório, a solubilidade e a disponibilidade de P no solo ao longo do tempo de contato com fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões e do superfosfato triplo (SFT). Os fertilizantes foram granulados a partir da mistura homogênea ou recobrimento do SFT com biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) nas proporções de 20 e 40% biocarvão/SFT. Avaliou-se a solubilidade dos fertilizantes e a disponibilidade de P no solo através de incubação dos fertilizantes a um Latossolo Vermelho Amarelo ao longo de 30 dias. No geral, os fertilizantes organofosfatados apresentaram menor solubilidade de P em água liberando o P de maneira mais lenta e gradual. Fertilizantes à base de BCA apresentaram solubilidade em água até 50% menor que o SFT e um padrão de liberação de P mais lento e constante. O modo de preparo revestido promoveu menor liberação inicial de P, no entanto apresenta liberação final maior que o modo de mistura homogênea. A maior proporção de biocarvão no fertilizante reduz a solubilidade em água do fertilizante. No solo, os fertilizantes à base de biocarvões apresentaram menor liberação inicial de P, no entanto, também apresentaram as menores reduções dos teores de P ao longo do tempo de contato. Esses resultados sinalizam que a adição de biocarvões ao fertilizante pode melhorar a eficiência do fertilizante fosfatado solúvel.

Palavras-chave: adubação fosfatada, biochar, tecnologia em fertilizantes.

ORGANOPHOSPHATE FERTILIZERS BASED ON BIOCHARS AND THE PHOSPHORUS AVAILABILITY IN THE SOIL

ABSTRACT

Due to the low phosphorus (P) use efficiency of soluble phosphate fertilizers, it is necessary to develop P release sources more synchronized with the crop cycle in highly weathered tropical soils. This work hypothesis was that mixing or coating the soluble fertilizer with biochar reduces the fertilizer solubility, providing a slow and gradual P release, increasing P availability in the soil. The objective of this study was to evaluate the P solubility and availability in the soil in contact with organophosphate fertilizers based on biochars and triple superphosphate (TSP) over time in the laboratory. The laboratory research granulated the fertilizers from homogeneous mixture or TSP coating with coffee straw biochars (CEB), poultry litter (PLB) and eucalyptus bark (EBB) in proportions of 20 and 40% biochar/TSP. The solubility of fertilizers and the P availability in the soil evaluated incubating the fertilizers in a Red-Yellow Latosol for 30 days. In general, organophosphate fertilizers had lower P solubility in water, releasing P more slowly and gradually. BCA-based fertilizers showed up to 50% lower water solubility than SFT, and a slower and more constant P release pattern. The coated preparation mode promoted lower initial P release. However, it presented a higher final release than the homogeneous mixture mode. The higher biochar proportion in the fertilizer reduces the water solubility of the fertilizer. In the soil, biochar-based fertilizers presented the lowest initial P release. Nevertheless, it also presented the smallest reductions in P contents contact over time. These results indicate that the addition of biochars to fertilizer can improve the soluble phosphate fertilizer efficiency.

Keywords: phosphate fertilization, biochar, fertilizer technology.

1. INTRODUÇÃO

O manejo de fertilizantes fosfatados é um fator chave na produção agrícola, especialmente em solos tropicais altamente intemperizados. Devido à alta afinidade do P com óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), formando complexos de superfície interna com alta energia de ligação e baixa reversibilidade, em solos mais intemperizados como a maioria dos solos agrícolas no Brasil, a aquisição de P pelas plantas é geralmente limitada (Novais e Smyth, 1999; Novais et al., 2007), exigindo taxas de aplicação de P que chegam a ser dez vezes maiores do que as demandas reais da planta (Novais e Smyth, 1999).

Devido à baixa eficiência de uso de P proveniente de fertilizantes fosfatados comerciais (Teixeira et al., 2016), os quais são fabricados a partir de reservas finitas de rocha fosfática (Van Dijk et al., 2016; Sarkar et al., 2018), é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir as perdas de fósforo e aumentar sua eficácia (Lustrosa Filho et al., 2017; Chen et al., 2018; Peng et al., 2019).

Uma das melhores estratégias para aumentar a disponibilidade de P e eficácia do fertilizante seria reduzir o contato do P com o solo (Shen et al., 2011; Teixeira et al., 2016). Dentre as tecnologias desenvolvidas para melhorar a eficiência de fertilizantes fosfatados solúveis, tem se destacado o uso de polímeros (Wu e Liu, 2008; Figueiredo et al., 2012; Almeida et al., 2016), ácidos orgânicos (Teixeira et al., 2016), produção de fertilizantes organominerais (Frazão et al., 2019) e produção de fertilizantes organominerais fosfatados à base de biocarvões (Lustrosa Filho et al., 2017; Li et al., 2020).

O biocarvão é um dos produtos da pirólise da biomassa indicado como condicionador de solo podendo melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos do solo, além de aumentar o estoque de carbono (Lehmann e Joseph, 2009). Estudos sugerindo que esses materiais possam ter potencial para serem usados na produção de fertilizantes fosfatados mais eficientes surgiram recentemente, após muitos trabalhos relatarem o aumento da disponibilidade de P no solo decorrente do uso de biocarvão (Chen et al., 2011; Xu et al., 2014; Liu et al., 2018; Borna et al., 2018).

As pesquisas utilizando biocarvões para a produção de fertilizantes fosfatados mais eficientes ainda são escassas e têm se limitado à impregnação da matéria prima com SFT e H_3PO_4 antes da pirólise (Lustrosa Filho et al., 2017; Lustrosa Filho et al., 2019) e, a partir da imersão de biocarvão em solução de KH_2PO_4 (Li et al., 2020). Basicamente, esses fertilizantes apresentaram uma baixa solubilidade em água e

liberação lenta de P, o que promoveu maior disponibilidade de P ao longo do tempo (Lustrosa Filho et al., 2019; Li et al., 2020).

Os fertilizantes fosfatados com eficiência aumentada devem controlar a taxa de liberação de nutrientes de acordo com as diferentes condições ambientais e demanda da cultura, evitar o acúmulo de resíduos sintéticos indesejáveis no solo e minimizar a frequência e dosagem de aplicações de fertilizantes. No entanto, é difícil encontrar um material que possibilite esses recursos (Teixeira et al., 2016).

Neste estudo, nosso grupo de pesquisa produziu fertilizantes fosfatados à base de biocarvões e SFT. Levanta-se a hipótese de que a mistura ou recobrimento do fertilizante solúvel com biocarvão reduz a solubilidade do fertilizante proporcionando liberação lenta e gradual de P, o que pode aumentar a disponibilidade de P no solo. Objetivou-se avaliar em laboratório a solubilidade e a disponibilidade de P no solo ao longo do tempo de contato dos fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões e do SFT.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Características dos biocarvões

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões (palha de café conilon, cama de aviário e casca de eucalipto) foram secas ao ar até apresentarem umidade entre 11 e 12%. Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta a 400 °C, com tempo de permanência nessas temperaturas de 60 min. A pirólise foi conduzida em um reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹, com adição de N₂ para manter uma atmosfera de gás inerte e condensador de gases com fluxo de água contínuo. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator por 24 horas até que o mesmo atingisse temperatura ambiente.

O material produzido foi passado em peneira de 0,250 mm e posteriormente foram realizadas análises de caracterização (Tabela 1). Os biocarvões produzidos foram designados: BPC = biocarvão de palha de café; BCA = biocarvão de cama de aviário e BCE = biocarvão de casca de eucalipto.

Tabela 1. Caracterização química dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE)

Características	BPC	BCA	BCE
CZ (%)	10,32	44,59	9,24
pH (H ₂ O)	9,70	10,40	9,13
P (g kg ⁻¹)	3,82	18,57	2,12
K (g kg ⁻¹)	76,13	40,42	7,78
Ca (g kg ⁻¹)	4,37	37,07	8,34
Mg (g kg ⁻¹)	3,67	9,53	4,37
Na (g kg ⁻¹)	2,17	8,79	4,79
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	65,43	36,60	33,03
TPGA (s)	1137	615	884

Cinzas (CZ): por incineração em mufla (ASTM, 2014); pH em água (Singh et al., 2017); Teores totais de P, K, Ca, Mg e Na por digestão com ácidos nítrico e perclórico (Enders e Lehmann, 2012); Capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (Gaskin et al., 2008); TPGA: tempo de penetração da gota de água (Letey, 1969).

2.2 Produção dos fertilizantes organofosfatados

Para a produção dos fertilizantes organofosfatados, os biocarvões BPC, BCA e BCE foram adicionados a uma fonte de P de duas formas (revestimento e mistura homogênea) e duas proporções biocarvão/SFT (20 e 40%). O fertilizante superfosfato triplo (SFT) foi utilizado como fonte de P, sendo o mesmo, assim como os biocarvões, moído e passado em peneira de 250 µm (60 mesh) para a formulação dos fertilizantes em modo de mistura homogênea. O SFT e biocarvão em pó foram adicionados em granulador rotativo (Apêndice 1) inclinado (45°), usando rotação de cerca de 50 rpm, utilizou-se como aglutinante uma solução de sacarose (20%), que foi pulverizada sobre a mistura durante a granulação. Para o preparo dos fertilizantes revestidos, foram selecionados grânulos de SFT entre 2 e 3 mm, os quais foram inseridos no granulador em funcionamento e adicionado gradativamente o biocarvão ao mesmo tempo em que era pulverizada a solução de sacarose. Após o preparo, os fertilizantes foram secos em estufa de circulação de ar forçada a 45 °C até peso constante (72 horas). Em seguida, os grânulos (Apêndice 2) foram padronizados por separação granulométrica (2,00 – 4,00 mm) e caracterizados quanto ao teor de P₂O₅ (Tabela 2) conforme metodologia proposta para fertilizantes organominerais (MAPA, 2014).

Tabela 2. Teor de P₂O₅ e pH dos fertilizantes à base de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE), e do superfosfato triplo (SFT).

Biocarvão	Modo de preparo	Proporção de BC (%)	Sigla	P ₂ O ₅ Total (%)	pH (CaCl ₂)
BPC	Recobrimento	20	BPCR20	37,8	3,13
BPC	Recobrimento	40	BPCR40	29,5	3,63
BPC	Mistura	20	BPCM20	37,9	3,02
BPC	Mistura	40	BPCM40	29,6	3,34
BCA	Recobrimento	20	BCAR20	39,3	3,35
BCA	Recobrimento	40	BCAR40	31,7	3,78
BCA	Mistura	20	BCAM20	39,6	2,99
BCA	Mistura	40	BCAM40	31,6	3,51
BCE	Recobrimento	20	BCER20	37,3	3,06
BCE	Recobrimento	40	BCER40	27,7	3,26
BCE	Mistura	20	BCEM20	37,2	3,01
BCE	Mistura	40	BCEM40	27,5	3,13
SFT	-	-	SFT	46,6	2,90

P₂O₅ total (nitro-perclórica, relação 1:4 HClO₄:HNO₃) e pH em CaCl₂ 0,01M (MAPA, 2014).

2.3 Solubilidade dos fertilizantes organofosfatados

O teor de P solúvel em água foi determinado em amostras de 1,0 g de fertilizantes após lavagens sucessivas com água deionizada até atingir um volume final de 250 mL, sendo o processo de lavagem concluído em uma hora. Solução de citrato neutro de amônio (pH 7) foi usada para extrair o P solúvel em CNA+H₂O, as soluções foram analisadas para P por colorimetria (Murphy e Riley, 1962). Esses procedimentos analíticos foram realizados de acordo com os métodos oficiais de fertilizantes fosfatados (MAPA, 2014).

A liberação de P dos fertilizantes foi avaliada de acordo com metodologia proposta por Liang et al. (2014). Resumidamente, amostras contendo 200 mg de P de cada fertilizante à base de biocarvão, mais um tratamento controle com SFT, foram misturadas a 200 mL de água deionizada e depois agitadas em um agitador orbital a 120 rpm. As suspensões (5 mL) foram coletadas nos tempo de 0,25; 0,5; 1; 3 e 6 horas de

agitação. Após coleta, as soluções foram analisadas para P por colorimetria (Murphy e Riley, 1962). A liberação de P como função do tempo de amostragem foi ajustada matematicamente com base em seu coeficiente de determinação (R^2).

2.4 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes organofosfatados

Um experimento foi realizado no Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, em Alegre - ES, em condições de laboratório com temperatura controlada a 25 °C (± 2) para avaliar a disponibilidade de P no solo influenciada pelos fertilizantes fosfatados produzidos.

Foram utilizadas amostras superficiais (0 - 0,20 m) de um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado na região de Alegre - ES. O solo foi seco ao ar e passado em peneira de 2 mm e realizada a caracterização química e física (Teixeira et al., 2017) (Tabela 3). Em seguida, o pH do solo foi ajustado para 6,0 baseado na curva de incubação com carbonato de cálcio (Alabi et al., 1986). O solo foi incubado por 30 dias, mantendo-se a umidade a 70 % da capacidade de campo. Posteriormente, foi seco ao ar e passado em peneira de 2 mm para a montagem do experimento.

Tabela 3. Características químicas e físicas do Latossolo Vermelho Amarelo utilizado

pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	CMAP
	-----mg dm ⁻³ ----		----- cmol _c dm ⁻³ -----					mg g ⁻¹
4,72	0,98	26,33	0,60	0,25	0,69	4,12	5,04	0,9
Ds	Dp	Areia	Silte		Argila		COT	
-----kg dm ⁻³ ----		-----%-----						
1,14	2,05	48	6		46		0,99	

pH em H₂O (relação 1:2,5); K, Na: potássio e sódio trocáveis, por extração com Mehlich-1 e determinação por fotometria de chama; Ca, Mg: cálcio e magnésio trocáveis por extração com cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹ e determinação em absorção atômica; Al: alumínio trocável extraído com KCl e determinação por titulação; H +Al: acidez potencial por extração com acetato de cálcio e determinação por titulação; P: fósforo extraído com Mehlich-1 e determinado por colorimetria; CTC: capacidade de troca catiônica potencial (Teixeira et al., 2017); COT: Carbono orgânico total (Yeomans e Bremmer, 1988); Areia, silte e argila: Método da pipeta por agitação lenta; Ds = Densidade do solo determinada pelo método da proveta e Dp = Densidade de partículas determinada pelo método do balão volumétrico (Teixeira et al., 2017).

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, distribuídas em esquema de parcelas subdivididas no tempo, sendo a parcela principal

composta por três biocarvões que compõem os fertilizantes (BPC, BCA e BCE), dois modos de preparo dos fertilizantes (recobrimento e mistura homogênea) e duas proporções de biocarvão no fertilizante (20 e 40%); e a subparcela composta por cinco tempos de contato (2, 5, 10, 20 e 30 dias após a adição dos fertilizantes fosfatados). A dose de P aplicada foi 180 mg kg^{-1} , correspondente a 20 % da CMAP do solo.

Como unidades experimentais foram utilizadas placas de Petri (86 mm de diâmetro), nas quais as amostras de solo (65 g) foram adicionadas. Em seguida, foi adicionada água deionizada até atingir a capacidade de campo (-10 kPa) e as placas de Petri foram incubadas por 24 horas, a fim de garantir maior uniformidade na distribuição da água no solo. Após esse período, um grânulo do fertilizante fosfatado de cada tratamento foi colocado no centro da placa de Petri. As placas foram acomodadas em câmara climatizada com temperatura de 25 °C e umidade do ar de 60% constantes durante todo o experimento.

Ao final de cada tempo de contato, os grânulos dos fertilizantes fosfatados foram retirados. Em seguida, foram coletadas amostras de solo na forma de anéis concêntricos nas distâncias 0,0 - 0,5; 0,5 - 1,0 e 1,0 - 1,5 cm distante do grânulo do fertilizante fosfatado, iniciando-se pela região central. As subamostras foram secas a 40 °C até massa constante (48 horas), para posterior determinação da concentração de P. Foi realizada extração de P por Mehlich-1 e a determinação por colorimetria.

O conjunto de dados foi submetido à análise de variância pelo teste F a 5 % de probabilidade. Quando verificados efeitos significativos, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de significância. A média dos demais tratamentos foi comparada ao tratamento controle (SFT) por meio da comparação de médias por contrastes ortogonais (Alvarez V e Alvarez, 2006) testado pelo teste F nos níveis de 5 % de probabilidade. Os dados quantitativos (tempos de contato) foram avaliados por análise de regressão escolhendo o melhor ajuste pela significância dos betas e maior coeficiente de determinação (R^2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Solubilidade dos fertilizantes organofosfatados

Os fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões apresentaram teores elevados de P total, os quais variaram entre 27,5 e 39,6% de P_2O_5 (Tabela 2), dependendo principalmente da proporção de mistura biocarvão/SFT. O elevado teor de P nesses fertilizantes é uma característica positiva considerando o uso comercial e aplicação em grandes áreas de plantio. Li et al. (2020) relatam dificuldades em produzir

fertilizantes organominerais à base de biocarvão que sejam eficientes na liberação de P e que contenham teores elevados de P em relação a fertilizantes comerciais como o SFT que contém 46% de P_2O_5 .

As porcentagens das frações solúveis em relação ao P total são mostradas na Figura 1. Os fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões apresentaram teores de P solúvel em água menores que o SFT. Fertilizantes à base de biocarvões de cama de aviário (Figura 1B) apresentaram menor solubilidade em água em relação aos demais. No geral, o aumento da proporção de biocarvão/SFT promoveu maior redução da solubilidade em água. Em geral, a quantidade relativa de P extraído por CNA+H₂O foi em torno de 80%, essa proporção não apresentou grandes variações entre os modos de preparo dos fertilizantes organofosfatados e corresponde em torno de 10% menor que o valor encontrado para o SFT.

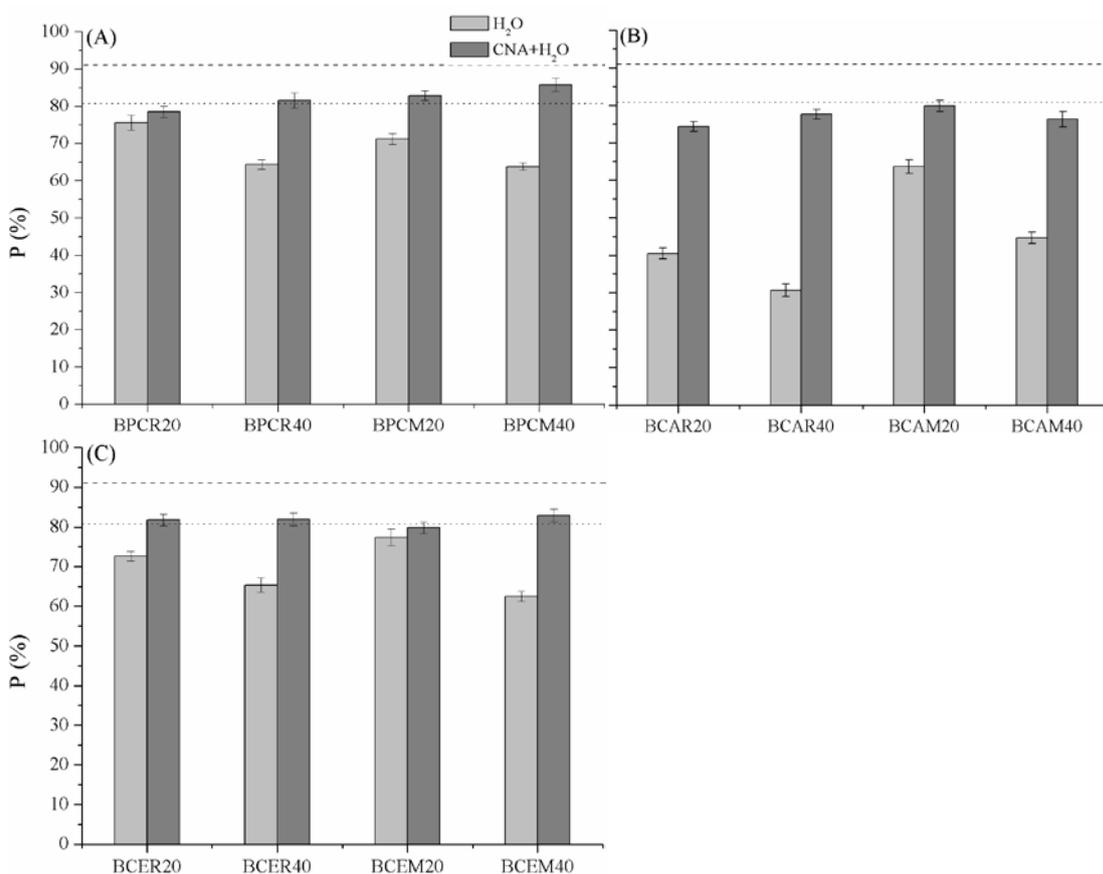


Figura 1. Proporção de P solúvel em relação ao P total dos fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões de palha de café (A), cama de aviário (B) e casca de eucalipto (C). e: representam a proporção de P solúvel em H₂O e CNA+H₂O respectivamente do superfosfato triplo (SFT). As barras de erro apresentam o erro padrão da média.

A menor solubilidade pode ser explicada por esses fertilizantes conterem uma maior proporção de P proveniente dos biocarvões, o qual é menos solúvel que o P proveniente do SFT. No entanto, nos fertilizantes com maior proporção de biocarvão de cama de aviário (40%), apenas 1,7% do P é decorrente do biocarvão, o que mostra que esse não é o único mecanismo atuando na redução da solubilidade de P.

A menor solubilidade de P em água dos fertilizantes à base de biocarvões pode ser também atribuída à barreira física imposta pelo biocarvão nos fertilizantes revestidos e também à formação de compostos de P insolúveis em água, como pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e pirofosfato de magnésio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (Lustosa Filho et al., 2017). A menor solubilidade imposta por biocarvões de cama de aviário pode estar relacionada à combinação pH elevado e altas concentrações de Ca e Mg (Tabela 1), facilitando a formação de compostos estáveis de baixa solubilidade.

Conforme mostrado na tabela 1, de acordo com limites descritos por Dekker e Jungerius (1990), os biocarvões apresentam grau severo de repelência à água, o que retarda a infiltração de água no fertilizante contribuindo com a redução da solubilidade em água.

A redução da solubilidade de P em água, sem diminuir a solubilidade em $\text{NAC}+\text{H}_2\text{O}$, apresentada pelos fertilizantes organominerais à base de biocarvões de cama de aviário é uma estratégia eficaz para reduzir a rápida sorção de P e a baixa reversibilidade da ligação de P aos óxidos de Fe e Al. Esse comportamento é importante nos solos ácidos e altamente intemperizados das regiões tropicais (Lustosa Filho et al., 2019; Teixeira et al., 2016).

Os resultados da dinâmica de liberação de P dos fertilizantes organofosfatados, bem como do SFT, são mostrados na Figura 2. No geral, a liberação de P de todos os fertilizantes aumentou ao longo do tempo de amostragem. Como esperado, o SFT (solúvel) liberou mais P quando comparado com todas as outras fontes. Cerca de 72% do P total do SFT foi solubilizado após uma hora de agitação. Após três horas de agitação, cerca de 86% de P foi liberado e esse valor permaneceu constante a partir de então.

A cinética do P liberado do SFT ajustou-se bem à equação de Elovich ($R^2 = 0,88$) (Figura 2). Neste modelo ($K_t = a + b \ln(t)$), K_t é o P cumulativo liberado no tempo t ; a é o P inicialmente liberado e b é a constante de liberação de P. A liberação de P inicialmente rápida na primeira hora para o SFT foi atribuída ao processo de dessorção

de íons e/ou dissolução de alguns fosfatos cristalinos (Lustrosa Filho et al., 2017). A liberação rápida do SFT é sinal de que o P desta fonte está prontamente disponível às plantas. No entanto, o fosfato liberado rapidamente pode ser fortemente sorvido por óxidos e hidróxidos de Fe e Al em solos tropicais (Novais et al., 2007).

O modelo de Elovich também foi o mais adequado para descrever o P cumulativo lançado ao longo do tempo pelos fertilizantes à base de biocarvões ($R^2 > 0,89$) (Figura 2). Apesar de liberarem diferentes quantidades de P, os fertilizantes organofosfatados exibiram padrões de liberação de P semelhantes. A maior parte do P extraível em água foi liberada nas três primeiras horas, depois as quantidades acumuladas de P liberadas foram mantidas constantes ou com incrementos leves.

Os fertilizantes à base de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto (Figuras 2A e 2C, respectivamente) apresentaram padrão de liberação de P em água mais aproximados ao SFT, embora suas taxas de liberação de P tenham sido mais baixas. Já os fertilizantes à base de cama de aviário (Figura 2B) apresentaram as menores proporções de P liberado em todo o tempo de agitação, o que era esperado de acordo com a menor solubilidade desse material em água (Figura 1B).

O modelo de Elovich é uma equação empírica baseada nas influências da dessorção de P da amostra (Jalali e Zinli, 2011). As constantes a e b na equação de Elovich são consideradas taxa de liberação inicial e a constante de dessorção, respectivamente (Jalali e Zinli, 2011). A liberação de P do SFT foi inicialmente controlada por dissolução rápida (alta constante a) para formar alta concentração de P na solução, enquanto os outros fertilizantes apresentaram menor taxa de liberação inicial (constante a), sendo o P liberado por processo de difusão mais lenta.

Uma constante de dessorção menor indica a liberação mais lenta de um nutriente (Lustrosa Filho et al., 2017). O P liberado dos fertilizantes organofosfatados, principalmente os formulados com biocarvões de cama de aviário, foi menor do que o P liberado pelo SFT.

O aumento da proporção biocarvão/SFT nos fertilizantes organofosfatados reduziram a taxa inicial de liberação de P e a constante de dessorção de P ao longo do tempo indicando uma liberação mais lenta de P destes materiais (Figura 2).

Fertilizantes revestidos com biocarvões apresentaram liberação inicial de P menor que a formulação em mistura homogênea (Figura 2). No entanto, com o aumento do tempo de agitação, apresentaram tendência de liberar mais P para a solução que os fertilizantes produzidos no modo de mistura homogênea. Isso pode ser explicado pela

barreira física imposta pelo biocarvão revestido, limitando o acesso de água ao interior do grânulo e posterior difusão de P para a solução. Com o aumento do tempo de agitação, a camada de biocarvão pode sofrer dilatação ou ser fragmentada, aumentando a liberação de P. Já os fertilizantes preparados no modo de mistura devem apresentar P de maneira homogênea em toda sua estrutura permitindo o contato direto do P com a solução, o que promove liberação inicial maior. Contudo, o maior contato do P ao biocarvão nesses fertilizantes favorece a formação de precipitados, reduzindo a solubilidade total em água desses materiais (Lustrosa Filho et al., 2017).

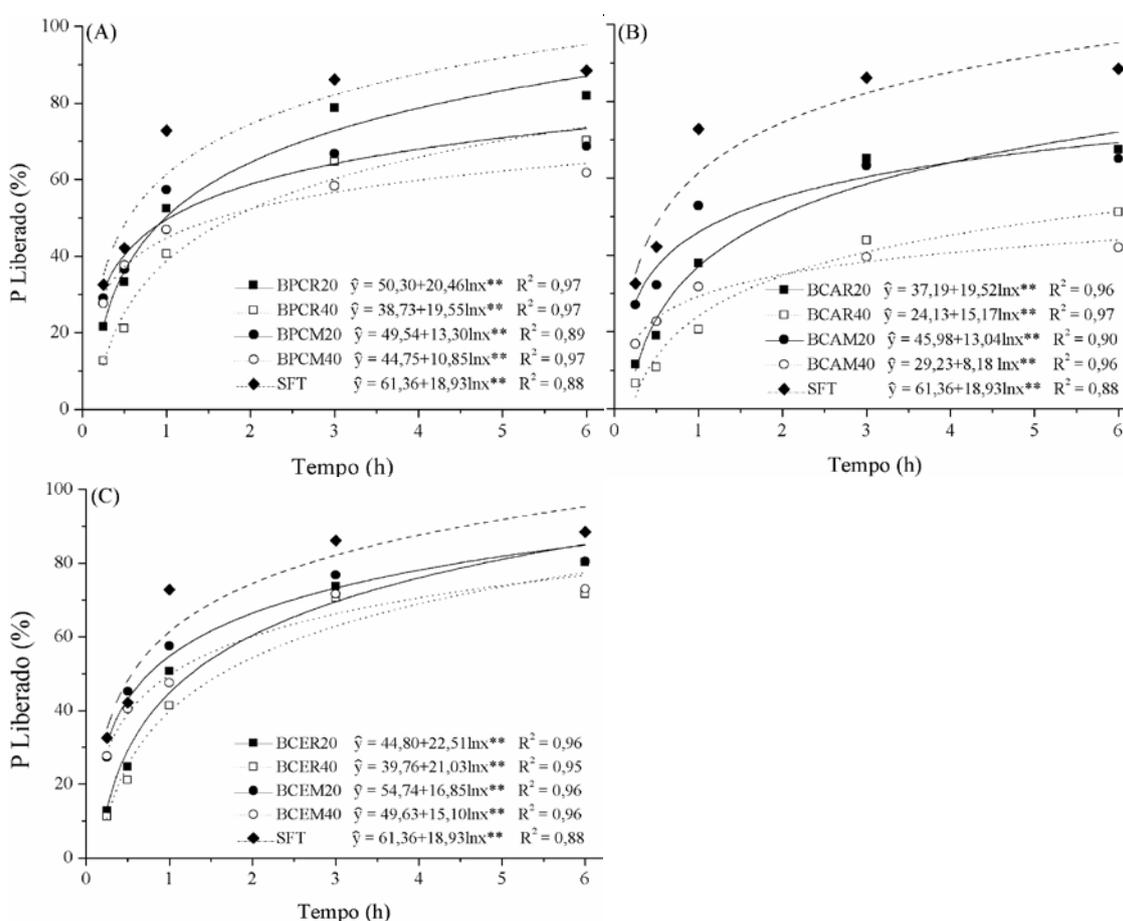


Figura 2. Liberação de P em água ao longo do tempo de contato, de grânulos de superfosfato triplo (SFT) e fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões de palha de café (A), cama de aviário (B) e casca de eucalipto (C). **: significativo ao nível de 1%.

O padrão de liberação de P indica que os fertilizantes organofosfatados apresentam características de liberar P lentamente no solo. Tecnicamente, os fertilizantes organofosfatados teriam tempo de liberação P mais longo e taxa de

liberação mais lenta do que o fertilizante fosfato solúvel. Essa característica de liberação pode resultar em uma absorção mais eficiente de P pelas plantas se atenderem às demandas da cultura (Lustrosa Filho et al., 2017). Por outro lado, fertilizantes fosfatados altamente solúveis em água, quando incorporados ao solo, liberam a maior parte do P de uma só vez, que se não for absorvido pelas plantas, pode ser rapidamente adsorvido nas superfícies dos colóides do solo, causando baixo efeito residual (Teixeira et al., 2016; Lustrosa Filho et al., 2019). Nesse sentido, a liberação gradual de P dos fertilizantes organofosfatados pode fornecer uma fonte de P de longo prazo para o crescimento da cultura, em comparação ao SFT.

3.2 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados

Os teores de P lábil (P- Mehlich-1) no solo, aqui tratados como P disponível, foram maiores para o tratamento com SFT em todas as distâncias avaliadas (Tabela 4). Esse tratamento apresentou 1657, 887 e 362 mg P kg⁻¹, para as distâncias 1 (0-0,5 cm), 2 (0,5-1,0 cm) e 3 (1,0-1,5 cm), respectivamente. Esses valores correspondem a concentrações de P disponível de 29, 23 e 29% maiores que a média conjunta dos fertilizantes organofosfatados para as distâncias 1, 2 e 3, respectivamente.

Maiores teores de P disponível em solos incubados com SFT em relação a fertilizantes à base de biocarvões também foram encontrados por Lustrosa Filho et al. (2019) e Li et al. (2020), o que é atribuído à alta solubilidade do SFT que libera grande quantidade de P em um curto espaço de tempo. No entanto, se não for absorvido pelas plantas, o P liberado em solução é rapidamente sorvido no solo diminuindo drasticamente a disponibilidade de P e a eficiência da adubação (Li et al., 2020; Teixeira et al., 2016).

Verifica-se grande redução nas concentrações de P com o aumento da distância dos grânulos dos fertilizantes, o que é decorrente da baixa difusão de P em solos tropicais (Novais, et al., 2007).

Independente da distância do grânulo avaliada, os tratamentos com fertilizante à base de biocarvão de cama de aviário apresentaram os menores teores de P disponível. No geral, os fertilizantes formulados no modo de mistura tenderam a promover menores concentrações de P em relação a fertilizantes revestidos. Quanto à proporção de biocarvão no fertilizante, a maior proporção biocarvão/SFT proporcionou menor concentração de P.

Esses resultados estão relacionados à solubilidade de cada fertilizante, em que fertilizantes à base de biocarvão de cama de aviário apresentaram menores taxas de solubilidade (Figura 2), assim como o modo de preparo em mistura e a maior proporção biocarvão/SFT promoveram fertilizantes menos solúveis. Portanto, fertilizantes menos solúveis tendem a promover menor incremento de P disponível no solo em um curto espaço de tempo (Lustrosa Filho et al., 2019).

Tabela 4. Teores médios de P disponível no solo (mg kg^{-1}) independente do tempo de contato, influenciados pelos fertilizantes fosfatados em três distâncias a partir do grânulo

Fonte de P	Contraste SFT x Fatorial	Modo de preparo	Proporção de biocarvão	
			20%	40%
0 – 0,5 cm				
BPC+SFT	1322,58	Revestimento	1411Aa	1197Bb
		Mistura	1428Aa	1254Ab
BCA+SFT	1169,25	Revestimento	1354Aa	1147Ab
		Mistura	1266Ba	910Bb
BCE+SFT	1348,00	Revestimento	1502Aa	1275Ab
		Mistura	1456Ba	1159Bb
SFT	1656,33 ^(376,39**)	-	-	-
0,5 – 1,0 cm				
BPC+SFT	744,58	Revestimento	859Aa	679Ab
		Mistura	785Ba	655Bb
BCA+SFT	614,41	Revestimento	784Aa	553Ab
		Mistura	688Ba	433Bb
BCE+SFT	804,58	Revestimento	890Aa	775Ab
		Mistura	874Ba	680Bb
SFT	887,33 ^(166,14**)	-	-	-
1,0 – 1,5 cm				
BPC+SFT	304,42	Revestimento	364Aa	294Ab
		Mistura	304Ba	256Bb
BCA+SFT	220,58	Revestimento	324Aa	190Ab
		Mistura	249Ba	120Bb
BCE+SFT	317,50	Revestimento	367Aa	281Ab
		Mistura	347Ba	275Ab
SFT	361,66 ^(80,83**)	-	-	-

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs

((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

A dissolução de um fertilizante fosfatado de alta solubilidade como o SFT cria duas zonas distintas ao redor do grânulo à medida que é dissolvido pela solução do solo (Hedley e McLaughlin, 2005). É provável que a rápida hidratação e dissolução do fertilizante liberem P para a solução do solo formando uma zona saturada de P imediatamente adjacente ao grânulo, permitindo assim a rápida difusão de P para áreas mais distantes ainda insaturadas. Nas zonas saturadas por P, é provável que se formem precipitados de P com íons metálicos reduzindo a sua solubilidade (Khaliwada et al., 2012; Teixeira et al., 2016). Mesmo em solos ácidos, além dos precipitados de Fe-P e Al-P, o Ca-P também pode ser formado, o que limita a disponibilidade de P de fertilizantes (Khaliwada et al., 2012; McLaughlin et al., 2011). Nas zonas ainda insaturadas por P mais distantes do grânulo do fertilizante, a capacidade máxima de sorção do P não é excedida. Nessa zona insaturada com P, a adsorção de P pelos minerais do solo é dominante e o aumento do tempo de contato com os óxidos de Fe e Al reduz drasticamente a dessorção (Teixeira et al., 2016). Portanto, fontes de P de liberação lenta, como alguns fertilizantes à base de biocarvão apresentados nesse trabalho, são menos propensas a esse comportamento devido à liberação contínua de P, que pode atender melhor às demandas da planta e reduzir a sorção de P no solo.

A disponibilidade de P no solo ao longo do tempo de contato do fertilizante com o solo é mostrada na Figura 4. Na zona mais próxima ao grânulo (0-0,5 cm), verifica-se para todos os tratamentos maior concentração de P disponível na primeira época avaliada, a qual vai diminuindo com o aumento do tempo de contato (Figuras 4A, B e C). Essa redução na disponibilidade de P com o aumento do tempo de contato pode ser atribuída aos processos de precipitação, adsorção (Li et al., 2020) e também de difusão de P para áreas mais distantes do grânulo (Teixeira et al., 2016).

Nessa região mais próxima ao grânulo, o SFT, devido a sua alta solubilidade, proporcionou, na primeira época avaliada, teor de P cerca de 32% superior à média dos demais tratamentos. No entanto, apresentou a maior redução de P ao longo de 30 dias (54%). Já os tratamentos com fertilizantes produzidos com maior proporção biocarvão/SFT, os quais apresentam menor solubilidade em água, promoveram menor liberação inicial de P e menor redução de P ao longo do tempo, a exemplo do BCAM40 (Figura 4B) que apresentou redução de 37% na concentração de P do solo.

Na distância de 0,5-1,0 cm do grânulo, são verificados comportamentos similares aos encontrados na primeira distância, com exceção dos tratamentos com BPCR40, BCER40 e principalmente BCAM40 (Figuras 4D, 4F e 4E respectivamente), os quais apresentaram aumento nas concentrações de P nos primeiros dias avaliados devido à baixa liberação inicial de P.

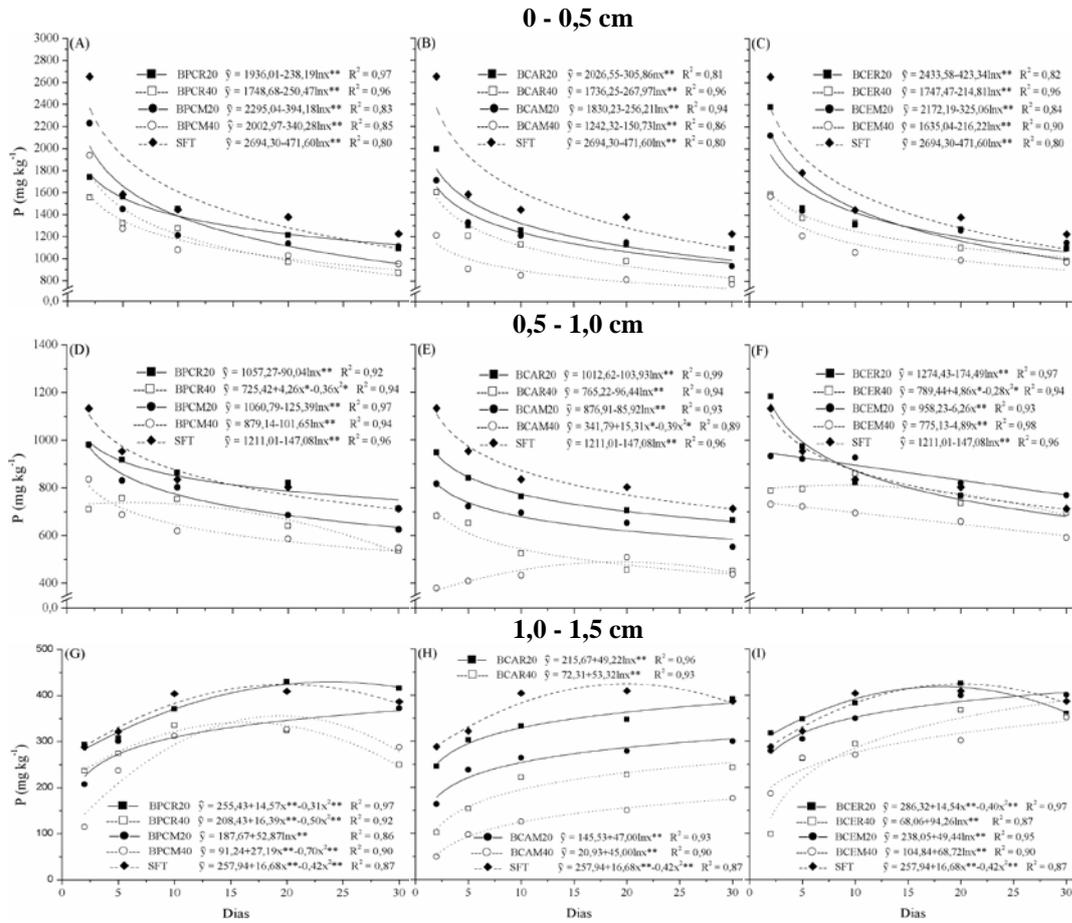


Figura 4. Teores de P disponível ao longo dos tempos de contato influenciados pelos fertilizantes fosfatados em três distâncias a partir do grânulo. ** e *: significativo ao nível de 1 e 5% respectivamente.

Os teores de P aumentaram ao longo do tempo na maior distância (1,0-1,5 cm) do grânulo do fertilizante (Figuras 4G, 4H e 4I). Esse aumento é resultante da difusão de P de zonas já saturadas por P na proximidade do fertilizante (Lustrosa Filho et al., 2019). Verifica-se que, para a maioria dos fertilizantes organofosfatados, o aumento dos teores de P nessa região mostrou-se mais constante que o SFT, indicando uma liberação gradual de P ao longo do tempo.

A menor redução do P disponível ao longo do tempo na região mais próxima ao grânulo dos fertilizantes organofosfatados e o aumento na região mais distante avaliada podem também ser atribuídos a um possível aumento do pH da solução nesse entorno induzido pelo biocarvão presente no fertilizante (Lustrosa Filho et al., 2019), o que reduz a intensidade da adsorção de P no solo (Novais e Smyth, 1999; Novais et al., 2007) mantendo-o disponível por mais tempo. Essa hipótese é reforçada pelos maiores valores de pH dos fertilizantes organofosfatados em relação ao SFT (Tabela 2).

Grupos funcionais aniônicos do biocarvão, semelhante a ácidos orgânicos ou ácidos húmicos, podem competir com o fosfato pelos locais de adsorção na superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Jiang e Bish, 2015; Liu et al., 2018), o que pode reduzir a adsorção de fosfato no entorno do grânulo do fertilizante.

Resumidamente, em comparação com a aplicação de fertilizante mineral fosfatado de alta solubilidade, como o SFT, a aplicação de fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões poderia manter um nível mais alto de P disponível no solo em longo prazo. Isso se deve principalmente ao padrão de liberação lenta de P (Li et al., 2020), mas em proporções que podem atender a demanda atual das plantas permitindo preservar o P do contato imediato com o solo e disponibilizando-o também para cultivos futuros.

Esses dados de testes em laboratório precisam de confirmação com dados de cultivo em casa de vegetação e campo de longo prazo. No entanto, se os fertilizantes fosfatados à base de biocarvões forem comprovadamente mais eficientes, eles podem ser uma alternativa para a produção de fertilizantes organofosfatados, que ajudam a reciclar e agregar valor aos resíduos orgânicos e reduzir a pressão nas reservas finitas de rocha fosfática.

4. CONCLUSÕES

No geral, a adição de biocarvões ao superfosfato triplo (SFT) modifica a solubilidade e o padrão de liberação de P, o movimento de P do grânulo do fertilizante para o solo e a disponibilidade de P ao longo do tempo. Os fertilizantes organofosfatados apresentaram menor solubilidade de P em água, liberando P de maneira mais lenta e gradual. No solo, os fertilizantes organofosfatados apresentaram menor liberação inicial de P e menores reduções dos teores de P ao longo do tempo de contato. Esse comportamento pode reduzir o contato imediato do P com o solo e manter maior teor de P disponível para as plantas por tempo mais prolongado.

Fertilizantes à base de biocarvões de cama de aviário apresentaram menor solubilidade em água e um padrão de liberação de P mais lento e constante. O modo de preparo revestido promoveu menor liberação inicial de P, no entanto apresenta liberação final maior que o modo de mistura homogênea. Uma maior proporção de biocarvão no fertilizante reduz a solubilidade em água do mesmo, promovendo liberação mais lenta e gradual de P. É possível confeccionar fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões de modo a modular a liberação de P por fertilizantes solúveis, como SFT, e favorecer a absorção pelas plantas em vez da formação de formas menos disponíveis de P no solo, melhorando assim a eficiência do uso do fertilizante fosfatado solúvel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alabi, K.E.; Sorensen, R.C.; Knudsen, D.; Rehm, G.W. Comparison of several lime requirement methods on coarse-textured soils of northeastern Nebraska. *Soil Science Society of America Journal*, v.50, p. 937-941, 1986.
- Almeida, T.; Pocojeski, E.; Nesi, C.N.; Oliveira, J.P.M.; Silva, L.S. Eficiência de fertilizante fosfatado protegido na cultura do milho. ***Scientia Agraria***, v.17, p. 29-35, 2016.
- Alvarez V, V.H.; Alvarez, G.A.M. Comparações de médias ou testes de hipóteses? **Contrastes! Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2006.
- ASTM. Standard Test Method for Density , Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, p. 1-6, 2014.
- Borna, M.L.; Müller-Stöver, D.S.; Liu, F. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 963-974, 2018.
- Chen, B.; Chen, Z.; Li, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 716-723, 2011.
- Chen, Q.; Qin, J.; Sun, P.; Cheng, Z.; Shen, G. Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil- crop system. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2009-2018, 2018.
- Cordell, D.; Rosemarin, A.; Schröder, J.J.; Smit, A.L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v. 84, p. 747-758, 2011.
- Dekker, L.W.; Jungerius, P.D. **Water repellency in the dunes with special reference to the Netherlands**. In: *Dunes of the European coasts* (ed. Bakker, T.W.), pp. 173-183. Catena-Verlag, Cremlingen-Destedt. 1990.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627p.
- Enders, A.; Lehmann, J. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p. 1042-1052, 2012.
- Figueiredo, C.C.; Barbosa, D.V.; Oliveira, S.A.; Fagioli, M.; Sato, J.H. Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros

- morfológicos de milho. **Revista Ciência Agronômica**. v. 43, p.446-452, 2012.
- Frazão, J.J.; Benites, V.M.; Ribeiro, J.V.S.; Pierobon, V.M.; Lavres, J.; Agronomic effectiveness of a granular poultry litter-derived organomineral phosphate fertilizer in tropical soils: soil phosphorus fractionation and plant responses. **Geoderma**, v. 337, p. 582-593, 2019.
- Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, C.; Bibens, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 2061-2069, 2008.
- Jalali1, M.; Zinli, N.A.M. Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, p. 38-46, 2011.
- Jiang, J.; Bish, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.
- Hedley, M.J.; McLaughlin, M.J. **Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils**. In: Sims J.T., Sharpley, A.N. (eds). Phosphorus: Agriculture and the environment. Agronomy Monograph Publisher, Madison, WI, v. 46, p. 181-252, 2005.
- Khatiwada, R.; Hettiarachchi, D.B.; Mengel, G.M.; Fei, M. Speciation of phosphorus in a fertilized, reduced-till soil system: in-field treatment incubation study. **Soil Science Society of America Journal**, 76, 2006–2018. 2006.
- Lair, G.J.; Zehetner, F.; Khan, Z.H.; Gerzabek, M.H. Phosphorus sorption–desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River. **Geoderma**, v. 149, p. 39-44, 2009.
- Laird, D.A.; Fleming, P.; Davis, D.D.; Horton, R.; Wang, B.Q.; Karlen, D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, p. 443-449, 2010.
- Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London; Sterling, VA : Earthscan 2009., editor. 2009.
- Letey, J. **Measurement of contact angle, water drop penetration time and critical surface tension**. In: Proc. Symp. Water Rep. Soils, Riverside, 1968. Univ. of Calif., 1969. p. 43-48.
- Li, H.; Li, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus

- availability. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-8, 2020.
- Liang, Y.; Cao, X.; Zhao, L.; Xu, S.; Harris, W. Phosphorus Release from Dairy Manure, the Manure-Derived Biochar, and Their Amended Soil: Effects of Phosphorus Nature and Soil Property. **Journal of Environmental Quality**, v.43, p.1504-1509, 2014.
- Limwikran, T.; Kheoruenromne, I.; Suddhiprakarn, A.; Prakongkep, N.; Gilkes, R.J. Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils Author links open overlay panel. **Geoderma**, v.312, p.139-150, 2018.
- Liu, Y.; Zhu, Z.Q.; He, X.S.; Yang, C.; Du, Y.Q.; Huang, Y.D.; Su, P.; Wang, S.; Zheng, X.; Xue, Y.J. Mechanisms of rice straw biochar effects on phosphorus sorption characteristics of acid upland red soils. **Chemosphere**, v. 207, p. 267-277, 2018.
- Lustosa Filho, J.F.; Barbosa, C.F.; Carneiro, J.S.S.; Melo, L.C.A. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: visualization, chemical assessment and availability to plants. **Soil and Tillage Research**, v.194, p.104298. 2019.
- Lustosa Filho, J.F.; Penido, E.S.; Castro, P.P.; Silva, C.A.; Melo, L.C.A. Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.9043-9052, 2017.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília- DF; 2014.
- McLaughlin, M.J.; McBeath, T.M.; Smernik, R.; Stacey, S.P.; Ajiboye, B.; Guppy, C. The chemical nature of P accumulation in agricultural soils-implications for fertilizer management and design: an Australian perspective. **Plant Soil**, v. 349, p. 69-87, 2011.
- Murphy, J., Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31–36, 1962.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1999, 399 p.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fósforo. In:_____. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.

- Peng, Y.; Sun, Y.; Sun, R.; Zhou, Y.; Tsang, D.C.W.; Chen, Q. Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr) oxides-biochars to maximize phosphate removal via response surface model. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p.117770, 2019.
- Sarkar, A.; Biswas, D.R.; Datta, S.C.; Roy, T.; Moharana, P.C.; Biswas, S.S.; Ghosh, A. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an inceptisol. **Soil and Tillage Research**, v. 180, p. 48-62, 2018.
- Shen, J.B.; Yuan, L.X.; Zhang, J.L.; Li, H.G.; Bai, Z.H.; Chen, X.P.; Zhang, W.F.; Zang, F.S. Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant Physiology**, v. 156, p. 997-1005, 2011.
- Teixeira, P. C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**—3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017. 573 p.
- Teixeira, R. S.; Silva, I.R.; Sousa, R.N.; Mattiello, E.M.; Soares, E.M.B. Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v.16, p.1097-1112, 2016.
- Van Dijk, K.C.; Lesschen, J.P.; Oenema, O. Phosphorus flows and balances of the European Union member states. **Science of The Total Environment**, v. 542, p.1078-1093, 2016.
- Wu, L.; Liu, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 240-247, 2008.
- Xu, G.; Sun, J.; Shao, H.; Chang, S.X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, v. 62, p. 54-60, 2014.
- Xu, R.K.; Zhao, A.Z.; Yuan, J.H.; Jiang, J. pH Buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. **Journal Soils Sediments**, v. 12, p. 494-502, 2012.
- Yeomans, J.C.; Bremner, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, p. 1467-1476, 1988.

APÊNDICE

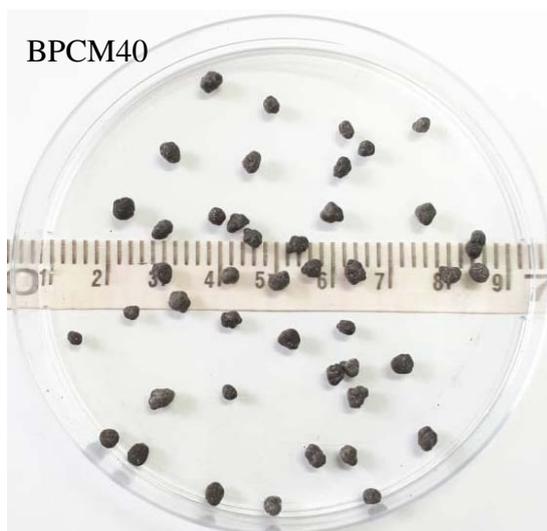
Apêndice 1. Granulador rotativo utilizado para a produção dos fertilizantes

Apêndice 2. Grânulos de fertilizantes produzidos a partir de biocarvão de palha de café (BPC) de maneira revestida e mistura homogênea nas proporções de biocarvão/SFT de 20 e 40%

BPCR20

BPCM20

BPCR40



CAPÍTULO 3

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E TAXA DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCÁRVÕES

RESUMO

Devido ao baixo aproveitamento do fósforo (P) fornecido por meio de fertilizantes convencionais na agricultura tropical, o desenvolvimento de fertilizantes com proteção integrada tem sido proposto para reduzir o consumo acelerado de reservas finitas de P mineral. Neste sentido, objetivou-se avaliar em casa de vegetação a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de biocárvoes de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) em modo de revestimento e mistura homogênea comparando-os ao superfosfato triplo (SFT). Os tratamentos foram distribuídos em esquema fatorial 3 x 2 x 4, sendo três biocárvoes que compõem os fertilizantes (BPC, BCA e BCE), dois modos de preparo dos fertilizantes (mistura homogênea e recobrimento) e quatro proporções de biocárvão/SFT na composição dos fertilizantes (10, 20, 30 e 40% m/m). Foram conduzidos ainda dois tratamentos controle, um com SFT (controle positivo) e um sem aplicação de P (controle negativo). Foi aplicado uma dose de P de 174,8 mg dm³ de um Latossolo Vermelho-Amarelo em três cultivos sucessivos de milho como planta teste. Os fertilizantes organofosfatados à base de biocárvoes apresentaram em média 5,52% de eficiência agronômica e 8,16% para taxa de recuperação de P maiores que o SFT. Fertilizantes produzidos no modo de revestimento proporcionaram maior conteúdo de P na planta e taxa de recuperação de P. Considerando a maior eficiência agronômica, a proporção de 30% de biocárvão/SFT mostrou-se mais eficiente. O aumento da proporção biocárvão/SFT promove maior disponibilidade de P no solo ao longo do tempo, principalmente nos tratamentos com BCA.

Palavras-chave: adubação fosfatada, biochar, fertilizantes protegidos.

AGRONOMIC EFFICIENCY AND PHOSPHORUS RECOVERY RATE OF BIOCHAR-BASED ORGANOPHOSPHATE FERTILIZERS

ABSTRACT

Due to the low use of phosphorus (P) conventional fertilizers provides in tropical agriculture, the development of fertilizers with integrated protection have been proposed to reduce the finite mineral P reserves accelerated consumption. Hereupon, the objective was to evaluate the organophosphate fertilizers produced efficiency from coffee straw biochar (CSB), poultry litter (PLB) and eucalyptus bark (EBB) in coating mode and homogeneous mixture, comparing them to triple superphosphate (TSP) in a greenhouse. The research treatments distributed were a 3 x 2 x 4 factorial scheme, with three biochars that make up the fertilizers (CSB, PLB and EBB), two ways of preparing the fertilizers (homogeneous mixture and coating) and four proportions of biochar/TSP in the composition of the fertilizers (10, 20, 30 and 40% m/m). It carried out two control treatments. One with TSP (positive control) and one without application of P (negative control). It applied a P dose of 174.8 mg dm³ of a Red-Yellow Latosol to three successive maize crops as a test plant. Biochar-based organophosphate fertilizers showed an average of 5.52% agronomic efficiency and 8.16% for P recovery rate higher than TSP. Fertilizers produced in coating mode provided higher P content in the plant and P recovery rate. Considering the higher agronomic efficiency, the 30% biochar/TSP ratio proved to be more efficient. The increase in the biochar/SFT ratio promotes greater P availability in the soil over time, especially in treatments with PLB.

Keywords: phosphate fertilization, biochar, protected fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para o crescimento das plantas e sua deficiência em solos tropicais intemperizados é frequentemente relatada (Rodrigues et al., 2016; Teixeira et al., 2016). Esses solos contêm um alto teor de minerais com alta capacidade de adsorver P, como óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) (Novais et al., 2007), o processo de adsorção de P possui pouca reversibilidade (Novais e Smyth, 1999), o que resulta em baixa recuperação de P do fertilizante pelas culturas. Assim, a frequente aplicação de altas doses de P é necessária para a manutenção da produtividade das culturas, o que reduz os recursos finitos não renováveis de P (Frazão et al., 2019).

A maioria dos fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura brasileira são altamente solúveis em água, e são adsorvidos rapidamente aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Teixeira et al., 2016), causando baixa eficiência de uso de P e baixos valores residuais dessas fertilizações para cultivos futuros (Li et al., 2020).

Como alternativa para reduzir os processos de adsorção, aumentando a disponibilidade de P nos solos, tem sido estudada a utilização de fertilizantes fosfatados que contêm tecnologia agregada promovendo a proteção do P aos processos de adsorção. Esses fertilizantes reduzem o contato do P com os constituintes do solo promovendo sua liberação de maneira lenta ou gradual (Teixeira et al., 2016).

Os fertilizantes fosfatados com proteção integrada podem ser revestidos ou misturados com diferentes materiais, dentre eles, tem se destacado o uso de polímeros (Figueiredo et al., 2012; Almeida et al., 2016), ácidos orgânicos (Teixeira et al., 2016), produção de fertilizantes organominerais (Sá et al., 2017; Frazão et al., 2019) e, recentemente, a produção de fertilizantes organominerais fosfatados à base de resíduos orgânicos carbonizados, os quais são chamados de biocarvões (Lustrosa Filho et al., 2020; Li et al., 2020).

Embora vários autores tenham avaliado a resposta de muitas culturas à aplicação de fertilizantes fosfatados com proteção integrada produzidos a partir de diferentes materiais (Teixeira et al., 2016; Mazeika et al., 2016; Frazão et al., 2019), o potencial de melhoria da eficiência produtiva a partir destas fontes ainda não é bem definido e resultados contrastantes são relatados. Almeida et al. (2016) e Teixeira et al. (2016) observaram uma maior eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados protegidos comparados à adubação mineral na cultura do milho. No entanto, Sakurada et al. (2016) Sá et al. (2017) e Frazão et al. (2019) constataram que o uso de fertilizantes

organominerais fosfatados não aumentou a produção de biomassa do milho comparativamente à adubação mineral.

Estudando fertilizantes organominerais fosfatados à base de biocarvões, Li et al. (2020) encontraram maior disponibilidade de P no solo em relação ao SFT. Por sua vez, Lustrosa Filho et al. (2019) encontraram menor eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados granulados à base de biocarvão comparados ao SFT em 30 dias de cultivo do milho. Já Lustrosa Filho et al. (2020) verificaram que, apesar de fertilizantes fosfatados à base de biocarvão promoverem menor produção de biomassa no primeiro corte do capim Marandu, esses fertilizantes apresentaram maior eficiência agrônômica considerando-se o acumulado de três cortes.

Esses resultados contrastantes sobre a eficácia de fertilizantes fosfatados protegidos podem ser parcialmente explicados por diferenças na capacidade de adsorção de P no solo, material utilizado e modo de preparo do fertilizante (Frazão et al., 2019). Esses fertilizantes geralmente apresentam liberação lenta de P e promovem um efeito maior nas fases tardias do crescimento da planta, enquanto fertilizantes solúveis como o SFT comercial é mais favorável para a absorção de P e crescimento da planta em fases iniciais (Teixeira et al., 2016; Lustrosa Filho et al., 2020).

Neste estudo, é levantada a hipótese de que fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões e SFT produzidos pelo grupo de pesquisa aumentam a disponibilidade de P no solo e promovem maior eficiência no aproveitamento de P por plantas. Neste sentido, objetivou-se avaliar em casa de vegetação a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de BPC, BCA e BCE em modo de revestimento e mistura homogênea utilizando milho como planta teste.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Delineamento experimental e tratamentos

Para avaliar a eficiência dos fertilizantes granulados com biocarvões foi conduzido um ensaio em casa de vegetação, utilizando milho como planta teste. Os tratamentos foram dispostos em um delineamento em blocos casualizados com três repetições, distribuídos em esquema fatorial 3 x 2 x 4, sendo três biocarvões que compõem os fertilizantes (BPC, BCA e BCE), dois modos de preparo dos fertilizantes (mistura homogênea e recobrimento) e quatro proporções de biocarvão/SFT na composição dos fertilizantes (10, 20, 30 e 40% m/m). Foram conduzidos ainda dois

tratamentos controle, um com SFT (controle positivo) e um tratamento sem aplicação de P (controle negativo).

2.2 Produção e características dos biocarvões

As matérias primas utilizadas na produção dos biocarvões, palha de café conilon, cama de aviário e casca de eucalipto foram secas ao ar até apresentarem umidade entre 11 e 12%. Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta a 400 °C, com tempo de permanência nessas temperaturas de 60 min. A pirólise foi conduzida em um reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹, com adição de N₂ para manter uma atmosfera de gás inerte e condensador de gases com fluxo de água contínuo. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator por 24 horas até que o mesmo atingisse temperatura ambiente.

Os materiais produzidos foram passados em peneira de 0,250 mm e posteriormente foram realizadas análises de caracterização (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização química dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE)

Características	BPC	BCA	BCE
CZ (%)	10,32	44,59	9,24
pH (H ₂ O)	9,70	10,40	9,13
P (g kg ⁻¹)	3,82	18,57	2,12
K (g kg ⁻¹)	76,13	40,42	7,78
Ca (g kg ⁻¹)	4,37	37,07	8,34
Mg (g kg ⁻¹)	3,67	9,53	4,37
Na (g kg ⁻¹)	2,17	8,79	4,79
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	65,43	36,60	33,03
TPGA (s)	1137	615	884

Cinzas (CZ): por incineração em mufla (ASTM, 2014); pH em água (Singh et al., 2017); Teores totais de P, K, Ca, Mg e Na por digestão com ácidos nítrico e perclórico (Enders e Lehmann, 2012); Capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (Gaskin et al., 2008); TPGA: tempo de penetração da gota de água (Letey, 1969).

2.3 Produção dos fertilizantes organofosfatados

Para a produção dos fertilizantes organofosfatados, os biocarvões BPC, BCA e BCE foram adicionados a uma fonte de P (superfostato triplo – SFT) de duas formas

(revestimento e mistura homogênea) e quatro proporções biocarvão/SFT (10, 20, 30 e 40%) em base de massa. O SFT, assim como os biocarvões, foi moído e passado em peneira de 250 μm (60 mesh) para a formulação dos fertilizantes em modo de mistura homogênea. O SFT e biocarvão em pó foram adicionados em granulador rotativo inclinado (45°), usando rotação de cerca de 50 rpm, utilizando como aglutinante uma solução de sacarose (20%), que foi pulverizada sobre a mistura durante a granulação. Para o preparo dos fertilizantes revestidos, foram selecionados grânulos de SFT entre 2 e 3 mm, os quais foram inseridos no granulador em funcionamento e adicionado gradativamente o biocarvão ao mesmo tempo em que era pulverizada a solução de sacarose. Após o preparo, os grânulos foram secos em estufa de circulação de ar forçada a 45°C até peso constante (72 horas). Em seguida, os grânulos foram padronizados por separação granulométrica (2,00 – 4,00 mm) e caracterizados quanto ao teor de P_2O_5 e pH (Tabela 2) conforme metodologia proposta para fertilizantes organominerais (MAPA, 2014).

Tabela 2. Teor de P₂O₅ dos fertilizantes à base de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE), e do superfosfato triplo (SFT)

Biocarvão	Modo de preparo	Proporção de BC (%)	Sigla	pH	P ₂ O ₅ (%)		
					H ₂ O	CNA+H ₂ O	Total
BPC	Recobrimento	10	BPCR10	3,01	31,0	32,6	42,2
BPC	Recobrimento	20	BPCR20	3,13	28,6	29,7	37,8
BPC	Recobrimento	30	BPCR30	3,38	22,6	25,7	33,2
BPC	Recobrimento	40	BPCR40	3,63	19,0	24,08	29,5
BPC	Mistura	10	BPCM10	2,93	29,8	33,1	42,0
BPC	Mistura	20	BPCM20	3,02	27,0	31,4	37,9
BPC	Mistura	30	BPCM30	3,15	23,1	28,8	33,2
BPC	Mistura	40	BPCM40	3,34	18,9	25,4	29,6
BCA	Recobrimento	10	BCAR10	2,98	23,3	33,2	43,7
BCA	Recobrimento	20	BCAR20	3,35	15,9	29,2	39,3
BCA	Recobrimento	30	BCAR30	3,59	15,7	27,0	35,7
BCA	Recobrimento	40	BCAR40	3,78	9,7	24,6	31,7
BCA	Mistura	10	BCAM10	2,95	32,7	34,6	43,8
BCA	Mistura	20	BCAM20	2,99	25,2	31,6	39,6
BCA	Mistura	30	BCAM30	3,15	19,2	28,8	35,4
BCA	Mistura	40	BCAM40	3,51	14,1	24,1	31,6
BCE	Recobrimento	10	BCER10	2,99	32,5	34,8	41,9
BCE	Recobrimento	20	BCER20	3,06	27,1	30,5	37,3
BCE	Recobrimento	30	BCER30	3,11	24,4	25,8	32,6
BCE	Recobrimento	40	BCER40	3,26	21,1	22,7	27,7
BCE	Mistura	10	BCEM10	2,95	32,4	34,7	41,7
BCE	Mistura	20	BCEM20	3,01	28,8	29,7	37,2
BCE	Mistura	30	BCEM30	3,07	21,2	25,4	32,5
BCE	Mistura	40	BCEM40	3,13	17,2	22,8	27,5
SFT	-	-	SFT	2,90	37,7	42,4	46,6

BC: biocarvão; P₂O₅ solúvel em água (H₂O); citrato neutro de amônio (CNA+H₂O) e total (nitro-perclórica, relação 1:4 HClO₄:HNO₃), e pH em CaCl₂ 0,01M (MAPA, 2014).

2.4 Montagem e condução do experimento

O experimento foi conduzido na área experimental do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. O solo - Latossolo Vermelho-Amarelo de textura argilosa foi coletado na camada de 0-20 cm, seco ao ar, passado em peneira com malha de 2 mm e caracterizado quanto às características químicas e físicas conforme (Teixeira et al., 2017) e capacidade máxima de adsorção de P - CMAP (Olsen e Watanabe, 1957), como observado na Tabela 3.

Tabela 3. Características químicas e físicas do Latossolo Vermelho Amarelo utilizado

pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	CMAP
	-----mg dm ⁻³ -----		-----Cmol _c dm ⁻³ -----					mg g ⁻¹
4,72	0,98	26,33	0,60	0,25	0,69	4,12	5,04	0,9
Ds	Dp	Areia	Silte		Argila		COT	
-----kg dm ⁻³ -----		-----%-----						
1,14	2,05	48	6		46		0,99	

pH em H₂O (relação 1:2,5); K , Na: potássio e sódio trocáveis, por extração com Mehlich-1 e determinação por fotometria de chama; Ca, Mg: cálcio e magnésio trocáveis por extração com cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹ e determinação em absorção atômica; Al: alumínio trocável extraído com KCl e determinação por titulação; H +Al: acidez potencial por extração com acetato de cálcio e determinação por titulação; P: fósforo extraído com Mehlich-1 e determinado por colorimetria; CTC: capacidade de troca catiônica potencial (Teixeira et al., 2017); COT: carbono orgânico do solo (Yeomans e Bremmer, 1988); Areia, silte e argila: Método da pipeta por agitação lenta; Ds = Densidade do solo determinada pelo método da proveta e Dp = Densidade de partículas determinada pelo método do balão volumétrico (Teixeira et al., 2017).

Após a caracterização química, o solo (2 kg) foi incubado em sacos plásticos com carbonato de cálcio para elevar o pH para 6,0, com base na curva de incubação com carbonato de cálcio (Alabi et al., 1986). As amostras foram incubadas durante 30 dias, mantendo-se a umidade dos solos a 70% da capacidade de campo (-10 kPa).

Após a incubação, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm e foram fertilizadas com solução de fertilizante basal de macronutrientes (N: 100 mg kg⁻¹, K: 150 mg kg⁻¹ e S: 40 mg kg⁻¹) e micronutrientes (Zn: 4,0 mg kg⁻¹, Mn: 3,66 mg kg⁻¹, Fe: 1,55 mg kg⁻¹, Cu: 1,33 mg kg⁻¹, B: 0,81 mg kg⁻¹ e Mo: 0,15 mg kg⁻¹), seguindo as recomendações para experimentos em ambiente controlado (Novais et al., 1991).

As unidades experimentais consistiam em vasos plásticos de 4 dm³, nos quais foram semeadas cinco sementes de milho híbrido por vaso e realizado desbaste após sete dias deixando-se três plantas por vaso. A dose de P utilizada foi de 174,8 mg dm³, que corresponde a aproximadamente 17% da CMAP do solo, aplicada em linha, 4 cm abaixo das sementes. A umidade do solo foi elevada com água deionizada para 70 % da capacidade de campo e ajustada nessa capacidade por todo o experimento.

Foram conduzidos três cultivos consecutivos de milho por um período de 40 dias cada cultivo. Ao fim de cada cultivo, a parte aérea das plantas foi coletada e seca a 65 °C em estufa com circulação de ar forçada por 72 horas, pesada para determinação da massa seca da parte aérea (MS) e moída para análise química. As amostras foram digeridas em um sistema de digestão em bloco digestor usando ácidos nítrico e perclórico concentrados na relação 3:1 (Silva, 2009) e o teor de P foi determinado por colorimetria (Murphy e Riley, 1962). O conteúdo de P da parte aérea do milho foi determinado multiplicando o teor de P pelo respectivo rendimento de massa seca. A eficiência agrônômica dos fertilizantes foi avaliada pela seguinte equação:

$$EA (\%) = \frac{\text{Fertilizante} - \text{Controle}}{\text{SFT} - \text{Controle}} \times 100$$

Em que: EA = Eficiência agrônômica do fertilizante; Fertilizante = Produção de matéria seca com o fertilizante de interesse (g/vaso); SFT = Produção de matéria seca com o superfosfato triplo (g/vaso); Controle = Produção de matéria seca com o tratamento controle sem adição de P (g/vaso).

Além disso, foi avaliada a taxa de recuperação de P de acordo com a seguinte equação:

$$TR (\%) = \frac{\text{P exportado} - \text{P controle}}{\text{P aplicado}} \times 100$$

Em que: TR = taxa de recuperação; P exportado = P exportado pelas colheitas da parte aérea das plantas (mg/vaso); P controle = P obtido do tratamento controle (mg/vaso), P aplicado = teor de P aplicado (mg/vaso).

Ao final do experimento (141 dias), quatro subamostras de solo foram coletadas por meio de amostrador tipo sonda de 2 cm de diâmetro a uma profundidade de 0–10 cm adjacente à linha de fertilizante. As subamostras foram completamente misturadas

para fornecer uma amostra composta, que foi seca em estufa a 50 ° C até peso constante e então peneirada (2 mm). O P do solo foi extraído em água e Mehlich-1 na relação solo/solução de 1/10 (Teixeira et al., 2017) e determinado por colorimetria (Murphy e Riley, 1962).

O conjunto de dados foi submetido à análise de variância pelo teste F a 5 % de probabilidade. Quando verificados efeitos significativos, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de significância. A média dos demais tratamentos foi comparada ao tratamento controle (SFT) por meio da comparação de médias por contraste ortogonal (Alvarez V e Alvarez, 2006) testado pelo teste F nos níveis de 5 % de probabilidade. Os dados quantitativos foram avaliados por análise de regressão escolhendo o melhor ajuste pela significância dos betas e maiores coeficientes de determinação (R^2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção de matéria seca e eficiência agronômica dos fertilizantes

No primeiro cultivo, comparativamente às médias dos tratamentos organofosfatados, o SFT proporcionou maior produção de massa seca do milho e eficiência agronômica de aproximadamente 3% superior (Tabela 4). No entanto, nos demais cultivos a produção de matéria seca promovida pelo SFT foi menor apresentando eficiência agronômica de 20,45 e 10,46% inferior para o segundo e terceiro cultivos, respectivamente. Na soma dos três cultivos, o SFT apresentou eficiência agronômica de 5,52% menor que a média dos fertilizantes organofosfatados.

A menor produção de matéria seca e eficiência agronômica dos fertilizantes organofosfatados no primeiro cultivo podem ser atribuídas à menor solubilidade de P em água desses fertilizantes (Tabela 2), o que promove atraso na liberação do nutriente. Lustrosa filho et al. (2019), avaliando fertilizantes organofosfatados granulados à base de biocarvão em 35 dias de cultivo do milho, encontraram eficiência agronômica de até 80% inferior ao SFT, os autores sugeriram que cultivos sucessivos fossem realizados para avaliar o efeito residual deste fertilizante. Lustrosa Filho et al. (2020), estudando os mesmos fertilizantes citados anteriormente, em três ciclos sucessivos de 40 dias do capim Marandu, encontraram maior produção de biomassa e eficiência agronômica para o SFT no primeiro ciclo, no entanto, os fertilizantes organominerais apresentaram maior eficiência agronômica nos demais ciclos de cultivo.

Tabela 4. Massa seca da parte aérea (MSPA) de três cultivos de milho e eficiência agronômica (EA) de fontes de P, relativo a duas formas (revestimento e mistura homogênea), independente das proporções de biocarvão/ SFT no fertilizante

Fonte de P	-----MSPA (g vaso ⁻¹)-----		-----EA (%)-----	
	Revestimento	Mistura	Revestimento	Mistura
1º Cultivo				
BPC+SFT	26,75Aa	26,50Ba	96,12Ba	95,11Cb
BCA+SFT	26,74Aa	26,83Ba	96,08Ba	96,44Ba
BCE+SFT	27,08Ab	27,92Aa	97,45Ab	100,85Aa
SFT	27,71 ^(0,74**)		100 ^(2,99**)	
2º Cultivo				
BPC+SFT	14,25Aa	14,42Aa	121,83Aa	123,53Aa
BCA+SFT	13,67Bb	14,58Aa	116,05Bb	125,12Aa
BCE+SFT	14,00Aba	13,75Ba	119,34ABa	116,85Ba
SFT	12,06 ^(-2,05**)		100 ^(-20,45**)	
3º Cultivo				
BPC+SFT	15,42Aba	15,50Aa	110,57Bb	111,24Aa
BCA+SFT	15,25Ba	15,42Aa	109,16Ba	110,57Ba
BCE+SFT	15,75Aa	15,17Ab	113,32Aa	108,49Cb
SFT	14,15 ^(-1,27**)		100 ^(-10,56**)	
Soma de três cultivos				
BPC+SFT	56,42Aa	56,42Aa	105,34Aa	105,34Aa
BCA+SFT	55,67Bb	56,83Aa	103,74Bb	106,22Aa
BCE+SFT	56,83Aa	56,84Aa	106,22Aa	106,24Aa
SFT	53,92 ^(-2,58**)		100 ^(-5,52**)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

Dentre os fertilizantes organofosfatados, os fertilizantes produzidos a partir de BCE apresentaram maior produção no primeiro cultivo, o modo de preparo em mistura homogênea deste fertilizante proporcionou maior massa seca e uma eficiência agronômica similar à obtida pelo SFT.

No segundo e terceiro cultivos, as médias de produção de matéria seca foram bem inferiores ao primeiro cultivo. Resultados semelhantes foram encontrados por Lustrosa Filho et al. (2020), e são atribuídos ao menor teor de P disponível e demais nutrientes, devido à extração dos sucessivos cultivos (Sá et al., 2017). Nesses cultivos, os fertilizantes à base de BCA produzidos no modo de revestimento destacaram-se por apresentarem menor produção de massa seca.

Quanto ao modo de preparo, no segundo cultivo foi observada diferença significativa apenas para os fertilizantes à base de BCA, nos quais o modo de mistura proporcionou a maior eficiência agrônômica (125,12%). No terceiro cultivo, o modo de mistura promoveu maior eficiência agrônômica para o fertilizante à base de BPC e o modo de revestimento para o fertilizante à base de BCE. Nota-se que esses resultados foram inversos no primeiro cultivo. Isso indica que os fertilizantes que promoveram uma menor produção no primeiro cultivo decorrente de uma provável menor liberação inicial de P apresentam um maior poder residual, disponibilizando maior quantidade de P para cultivos subsequentes.

Considerando a produção acumulada dos três cultivos, os fertilizantes à base de BCA produzidos no modo de revestimento destacaram-se por apresentarem menor produção de massa seca. No entanto, esses tratamentos promoveram uma eficiência agrônômica média de 3,74% superior ao SFT. Não foi observada diferença significativa na produção de massa seca e eficiência agrônômica entre os demais tratamentos, nos quais foi observada uma eficiência agrônômica de até 6,24% superior ao SFT.

Os fertilizantes produzidos à base de BCA na forma revestida apresentaram menor solubilidade em água (Tabela 2), o que indica que estes fertilizantes podem ter uma liberação mais lenta de P ao longo do tempo. A menor eficiência agrônômica apresentada por esses fertilizantes em relação aos demais fertilizantes organominerais indica que a quantidade de P liberado foi insuficiente para o melhor desempenho da cultura do milho. Lustrosa Filho et al. (2019) e Frazão et al. (2019) relatam que fertilizantes organominerais fosfatados de liberação muito lenta não são capazes de atender a demanda de P pela cultura do milho.

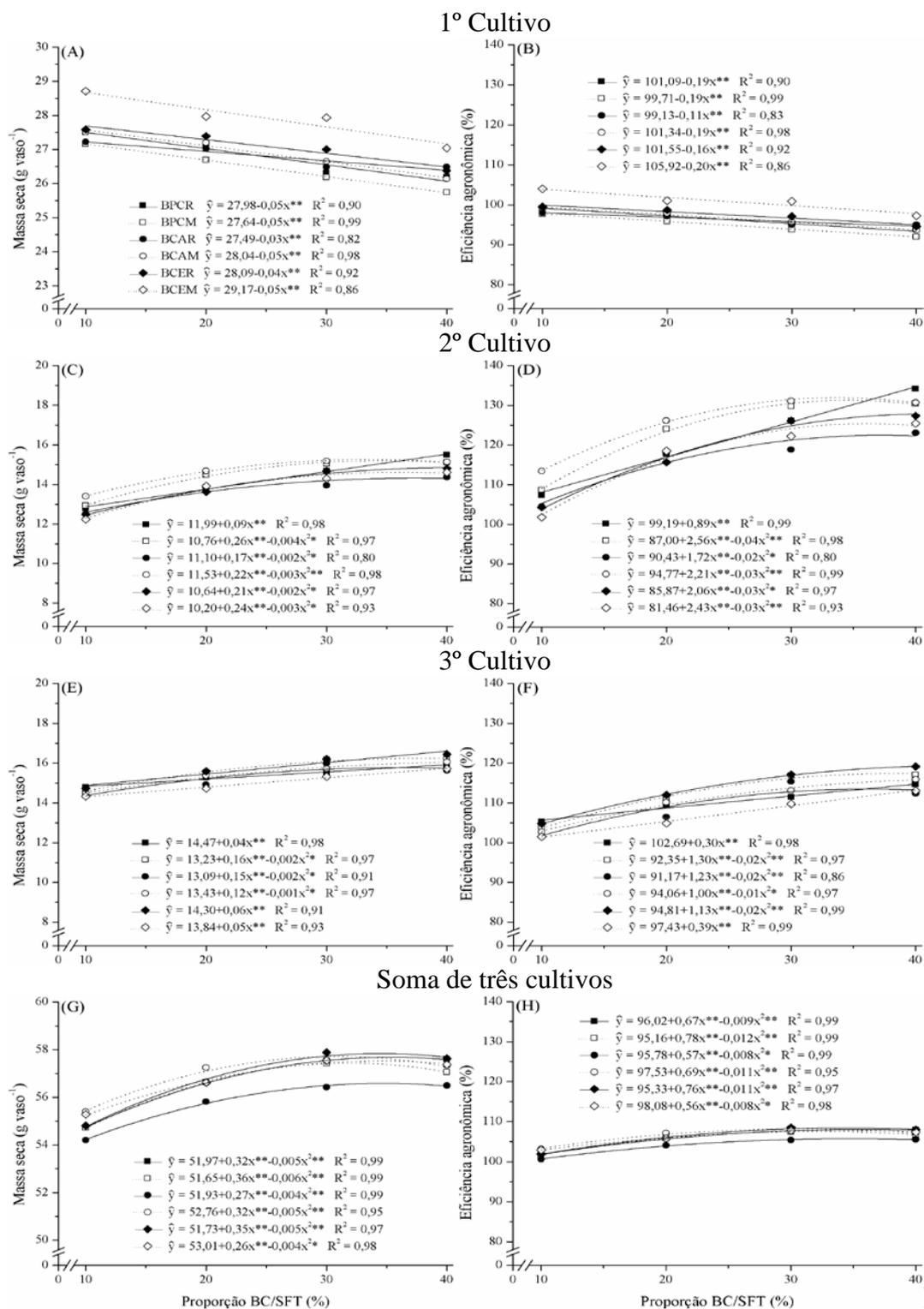
O aumento da proporção biocarbão/SFT nos fertilizantes promoveu redução da matéria seca do milho e eficiência agrônômica dos fertilizantes no primeiro cultivo, independente do tipo de matéria prima e modo de preparo utilizado (Figura 1), o que pode ser atribuído à menor liberação de P por estes fertilizantes devido a sua menor solubilidade (Tabela 2). No entanto, no segundo e terceiro cultivos foi observado

comportamento inverso e o aumento da proporção biocarvão/SFT proporcionou aumento de massa seca e eficiência agrônômica indicando que estes fertilizantes liberaram P por mais tempo no solo.

Considerando o somatório dos três cultivos, verifica-se um comportamento quadrático para a produção de massa seca promovida pelos fertilizantes, independente das matérias primas e do modo de preparo utilizado. Observa-se que para todas as matérias primas e modos de preparo, os fertilizantes produzidos na proporção de 30% de biocarvão /SFT apresentam maior ou próximo à máxima eficiência agrônômica.

Esses resultados indicam que fertilizantes com menor proporção biocarvão/SFT liberam P mais rapidamente, propiciando um melhor desenvolvimento inicial do milho. Contudo, esses fertilizantes apresentam menor poder residual para cultivos sequentes. Já a proporção biocarvão/SFT acima de 30% pode dar origem a fertilizante de liberação mais lenta e de maior efeito residual. No entanto, o P liberado desses fertilizantes pode não ser suficiente para atender a demanda de culturas de ciclo curto.

A eficiência agrônômica dos três cultivos para os fertilizantes granulados na proporção de 30% de biocarvão/SFT neste estudo variou entre 105,4 e 108,5%. Esses valores são ligeiramente superiores aos relatados para fertilizantes organominerais fosfatados granulados com biocarvão (Lustrosa Filho et al., 2019; Lustrosa Filho et al., 2020) e fertilizantes organominerais à base de cama de frango (Sá et al., 2017; Frazão et al., 2019).



Figura

ra 1. Massa seca da parte aérea de milho (A, C, E, G) e eficiência agrônômica de fontes de P (B, D, F, H), referente a três cultivos de milho, submetidos à adubação fosfatada com diferentes proporções de biocarvão/superfosfato triplo (BC/SFT). ** e *: significativo ao nível de 1 e 5% respectivamente pelo teste t.

3.2 Conteúdo de P no milho e taxa de recuperação de P dos fertilizantes

Considerando os três cultivos, o conteúdo de P nas plantas de milho tratadas com SFT foi de 9,45 mg vaso⁻¹, menor que a média dos demais tratamentos (Tabela 5). Embora o SFT tenha promovido maior produção de massa seca, não foi verificado maior acúmulo de P no primeiro cultivo, o que pode ser atribuído a um efeito de diluição de P na planta que apresenta menor teor de P nos tecidos (Frazão et al., 2019). No segundo e terceiro cultivos, o tratamento com SFT apresentou respectivos acúmulos de P de 5,89 e 2,92 mg vaso⁻¹, valores menores que a média dos tratamentos dos fertilizantes organofosfatados.

No geral, a TR do SFT foi de 14,84%, esse valor é 8,16% menor que a TR média dos fertilizantes organofosfatados. Não foi verificada diferença na TR entre o SFT e a média dos fertilizantes organofosfatados no primeiro cultivo. Nos demais cultivos os fertilizantes organofosfatados apresentaram maior TR. Isso indica que o P adicionado via fertilizante organofosfatado esteve disponível em maior quantidade com o aumento do tempo de contato (Teixeira et al., 2016), o que pode ser atribuído a liberação de P mais lenta e gradual ao longo do tempo (Teixeira et al., 2016; Lustrosa Filho et al., 2020).

Dentre os fertilizantes organofosfatados, o conteúdo de P acumulado e a TR varia entre os cultivos, o que pode ser resultante da taxa de liberação de P de cada fertilizante (Frazão et al., 2019). De maneira geral, fertilizantes preparados no modo de revestimento promoveram maior conteúdo de P e TR nos três cultivos e no acumulado destes cultivos. Da mesma forma, verifica-se que fertilizantes produzidos a partir de BCE promoveram maior conteúdo de P e TR nos três cultivos e no acumulado destes.

Assim como verificado neste trabalho, Lustrosa Filho et al. (2020), avaliando o capim marandu, e Ramos et al. (2009), avaliando o capim marandu e o sorgo, relataram que o uso de SFT resultou em maior P disponível para as plantas no primeiro ciclo de cultivo após a aplicação. No entanto, os autores mostraram que essa maior disponibilidade não refletiu em maior eficiência de uso de P. Isso indica que a disponibilidade imediata de P de fontes altamente solúveis em água pode não ser a melhor estratégia de gerenciamento de P, especialmente em solos com alto poder de adsorção.

Tabela 5. Conteúdo de P e taxa de recuperação de P de três cultivos de milho submetido à adubação fosfatada independente das proporções de biocarvão/SFT no fertilizante

Fonte de P	----Conteúdo de P (mg vaso ⁻¹)----		-----TRP (%)-----	
	Revestimento	Mistura	Revestimento	Mistura
1º Cultivo				
BPC+SFT	54,33Aba	51,75Bb	7,34ABa	6,97Bb
BCA+SFT	53,58Ba	52,17Bb	7,23Ba	7,03Ba
BCE+SFT	54,92Aa	54,50Aa	7,43Aa	7,37Aa
SFT	52,91 ^(-0,63ns)		7,14 ^(-0,09ns)	
2º Cultivo				
BPC+SFT	41,42Aa	40,42Aa	5,64Aa	5,50Aa
BCA+SFT	37,67Ba	31,58Bb	5,11Ba	4,23Bb
BCE+SFT	43,25Aa	40,16Ab	5,91Aa	5,46Ab
SFT	33,19 ^(-5,89**)		4,46 ^(-0,84**)	
3º Cultivo				
BPC+SFT	28,00Ba	27,66Aa	3,65Aa	3,60Aa
BCA+SFT	28,92Aa	27,33Ab	3,78Aa	3,55Ab
BCE+SFT	29,00Aa	27,42Ab	3,79Aa	3,56Ab
SFT	25,13 ^(-2,92**)		3,24 ^(-0,42**)	
Soma de três cultivos				
BPC+SFT	123,75Ba	119,83Bb	16,63Ba	16,07Bb
BCA+SFT	120,17Ca	111,08Cb	16,12Ca	14,81Cb
BCE+SFT	127,17Aa	122,08Ab	17,13Aa	16,39Ab
SFT	111,23 ^(-9,45**)		14,84 ^(-1,35**)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

Da mesma forma que para massa seca, o aumento da proporção biocarvão/SFT proporcionou redução do conteúdo de P absorvido e TR no primeiro cultivo independente do biocarvão utilizado ou modo de preparo do fertilizante. Já nos cultivos

sequentes, o aumento da proporção biocarvão/SFT levou ao aumento do conteúdo de P e TR. Mesmo o acúmulo de P e TR sendo inversamente proporcionais ao aumento da proporção biocarvão/SFT no primeiro cultivo, ao considerar a soma dos três cultivos, há aumento do acúmulo de P e TR com o aumento da proporção biocarvão/SFT. Isso pode ter ocorrido porque maiores proporções de biocarvão/SFT no fertilizante garantiram liberação de P mais lenta, porém mais constante no solo, promovendo o uso mais eficiente do P pelas plantas (Teixeira et al., 2016).

As taxas mais lentas de liberação de P de fertilizantes organominerais são geralmente resultado de barreiras físicas e químicas (Teixeira et al., 2016). Assim, questões como porosidade (Silva et al., 2012), espessura da camada de revestimento (Jia et al., 2013; Lubkowski et al., 2015) e composição do polímero orgânico (Wu e Liu, 2008) determinam o coeficiente de difusão de P do grânulo para o solo.

O aumento da proporção de biocarvão/SFT promove maior espessura de recobrimento dos fertilizantes impondo maior barreira física e reduzindo a taxa de liberação de P. Para os fertilizantes granulados no modo de mistura, uma maior quantidade de biocarvão pode aumentar a formação de compostos de P insolúveis em água, como pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e pirofosfato de magnésio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (Lustosa Filho et al., 2017), o que pode ocorrer principalmente nos fertilizantes produzidos a partir de BCA que contém alto teor de cinzas, Ca e Mg em relação aos demais.

De acordo com limites descritos por Dekker e Jungerius (1990), os biocarvões apresentam grau severo de repelência à água (Tabela 1), o que retarda a infiltração de água no fertilizante contribuindo com a redução da solubilidade em água.

Possivelmente, no entorno dos grânulos dos fertilizantes organofosfatados pode ocorrer aumento do pH da solução induzido pelo biocarvão presente no fertilizante (Lustosa Filho et al., 2019), promovendo redução da intensidade da adsorção de P no solo (Novais e Smyth, 1999; Novais et al., 2007), mantendo o P disponível por mais tempo. Essa hipótese é reforçada pelos maiores valores de pH dos fertilizantes organofosfatados em relação ao SFT (Tabela 2).

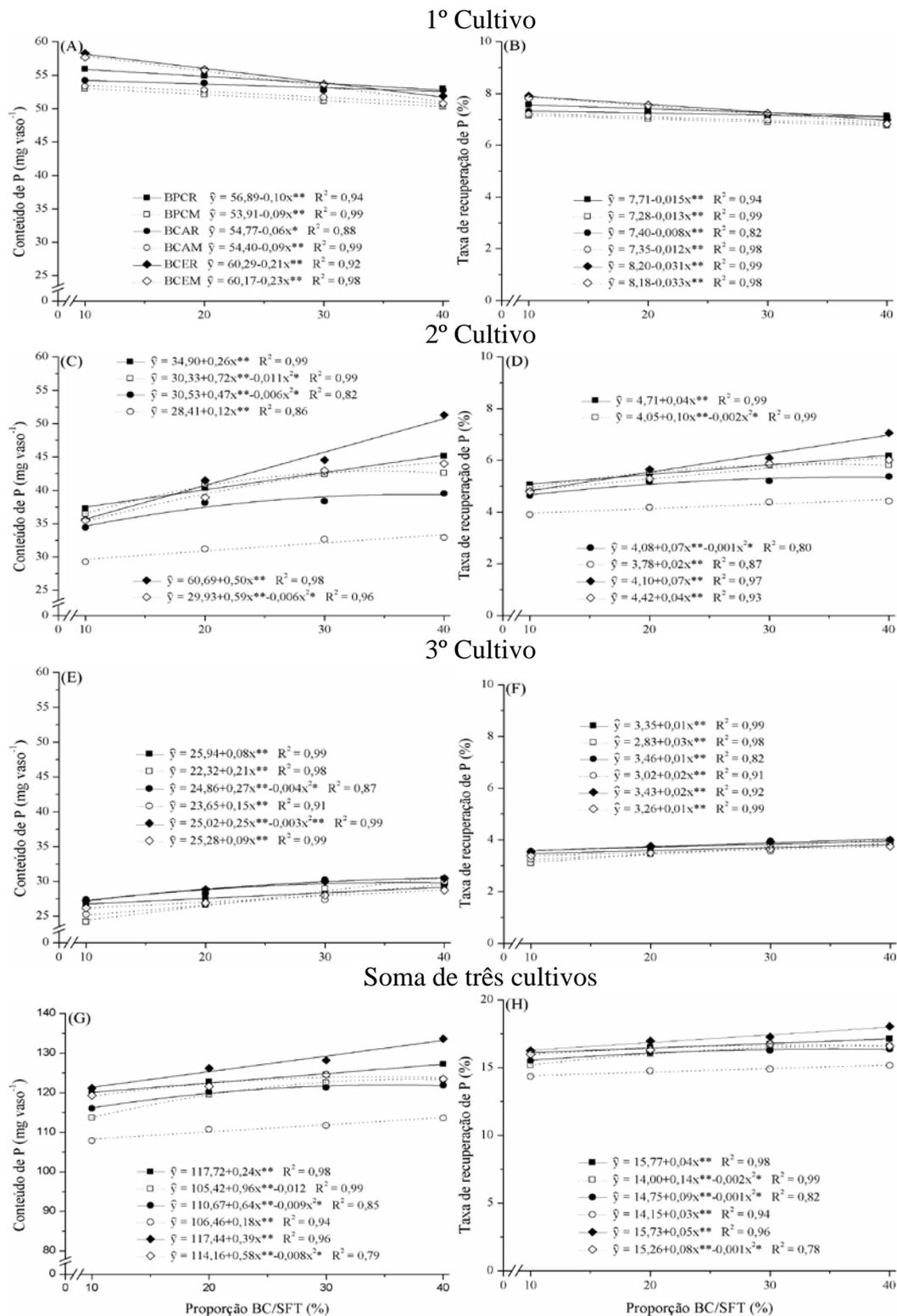


Figura 2. Conteúdo de P da parte aérea de milho (A, C, E, G) e taxa de recuperação de P (B, D, F, H), referente a três cultivos de milho, submetidos à adubação fosfatada com diferentes proporções de biocarvão/superfosfato triplo (BC/SFT). ** e *: significativo ao nível de 1 e 5% respectivamente pelo teste t.

Os biocarvões possuem grupos funcionais aniônicos, semelhante a ácidos orgânicos ou ácidos húmicos, estes grupos podem competir com o fosfato pelos locais de adsorção na superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Jiang e Bish, 2015; Liu et al., 2018), o que pode reduzir a adsorção de fosfato no entorno do grânulo do fertilizante.

Essas características físicas e químicas dos fertilizantes organofosfatados estudados, assim como sua menor solubilidade, podem reduzir o contato do P adicionado via adubação com os minerais do solo (Teixeira et al., 2016), favorecendo um nível mais alto de P disponível no solo a longo prazo (Li et al., 2020), o que pode melhorar a eficiência de recuperação de P dos fertilizantes (Frazão et al., 2019; Lustrosa filho et al., 2020).

3.3 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados

Após os três cultivos de milho (141 dias), as concentrações de P no solo extraídas com água e Mehlich-1 para o tratamento com SFT foram de 81,93 e 282 mg dm⁻³, respectivamente (Tabela 6). Esses valores são 38,76% (água) e 22,06% (Mehlich-1) menores que as respectivas médias dos tratamentos com fertilizantes organofosfatados.

Dentre os fertilizantes organofosfatados, os fertilizantes produzidos a partir de BCA proporcionaram as maiores concentrações de P tanto para água quanto para Mehlich-1. Quanto ao modo de preparo do fertilizante, somente foi verificada diferença significativa para o P extraído com Mehlich-1 dos fertilizantes à base de BCE, nos quais o modo de preparo em revestimento proporcionou a maior concentração de P (884,33 mg dm⁻³).

A fração de P extraída em água é correspondente ao P na solução do solo ou ligado fracamente ao solo e está prontamente disponível para as plantas (Novais et al., 2007; Leite et al., 2016). Já o P extraído por Mehlich-1 corresponde ao P lábil que pode corresponder ao P disponível do solo ou apresentar valores superestimados de P em solos fertilizados em que predominam formas de P-Ca (Novais et al., 2007). No entanto, parte da fração de P-Ca pode ser solubilizada por raízes de algumas plantas devido à acidificação da rizosfera ou à alta absorção de Ca (Novais et al., 2007; Freitas et al., 2013).

Quando comparados com fertilizantes solúveis como SFT e MAP, maiores

concentrações de P disponível no solo proporcionadas por fertilizantes organofosfatados foram relatadas em experimento de incubação (Li et al., 2020), experimento em vasos após o plantio do milho (Lustrosa Filho et al., 2019) e experimento em vasos após o cultivo do capim marandu (Lustrosa Filho et al., 2020). Maiores concentrações de P disponível também foram encontradas em tratamentos com fertilizante organomineral fosfatado à base de cama de frango após o cultivo do milho em vaso (Frazão et al., 2019) e MAP revestido com ácidos orgânicos após o cultivo do milho em vaso (Teixeira et al., 2016). Em todos esses trabalhos, os autores relacionam a maior disponibilidade de P no solo a características de liberação lenta de P dos fertilizantes organominerais.

Aproximadamente 80% do P total do SFT é solúvel em água. Quando aplicado ao solo, em contato com água, o SFT libera P rapidamente aumentando o P disponível (Teixeira et al., 2016), o que promoveu a maior produção de massa seca e eficiência agrônômica no primeiro cultivo do milho. No entanto, a maior fração P deste fertilizante em solução que não é absorvida pelas plantas, com o tempo, é mais propensa a diminuir devido à adsorção de P pelos minerais da fração argila, especialmente óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Novais e Smyth, 1999; Guedes et al., 2016). Essa menor disponibilidade de P apresentado pelo SFT no final do experimento explica a menor eficiência deste fertilizante nos dois últimos cultivos.

Tabela 6. Fósforo extraído em água e Mehlich-1 no solo após três cultivos sucessivos de milho submetido à adubação fosfatada independente das proporções de biocarvão/SFT no fertilizante

Fonte de P	-----P-água (mg dm ⁻³)-----		-----P- Mehlich-1 (mg dm ⁻³)-----	
	Revestimento	Mistura	Revestimento	Mistura
BPC+SFT	112,50Ba	123,17Ba	811,75Ba	862,08ABa
BCA+SFT	176,83Aa	171,08Aa	970,50Aa	929,83Aa
BCE+SFT	102,50Ba	116,58Ba	884,33Ba	791,67Bb
SFT	81,93 ^(-51,85**)		682,00 ^(-193,03*)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

O aumento da proporção biocarvão/SFT proporcionou aumento das concentrações de P no solo extraído em água e Mehlich-1 independente do biocarvão utilizado ou modo de preparo dos fertilizantes (Figura 3). Conforme mostrado na Tabela 2, o aumento da proporção biocarvão/SFT promove redução da solubilidade em água dos fertilizantes, o que proporciona uma redução da taxa de liberação mantendo o P por mais tempo disponível no solo (Frazão et al., 2019; Teixeira et al., 2016).

A maior espessura de recobrimento dos fertilizantes com maior proporção de biocarvão impõe maior barreira física, o que reduz a taxa de liberação de P. Uma maior quantidade de biocarvão pode também aumentar a formação de compostos de P insolúveis em água, como os precipitados P-Ca e P-Mg (Lustosa Filho et al., 2017), o que pode ocorrer principalmente nos fertilizantes produzidos a partir de BCA que contêm alto teor de cinzas, Ca e Mg em relação aos demais.

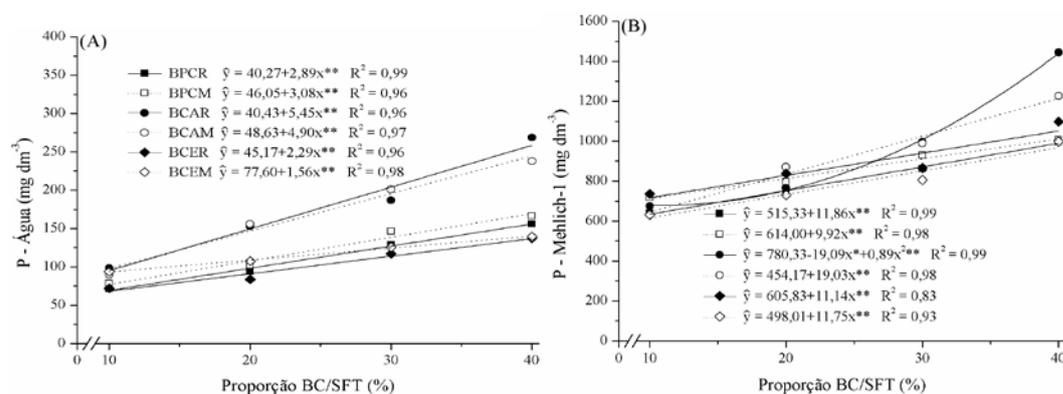


Figura 3. Fósforo extraído em água e Mehlich-1 no solo após três cultivos sucessivos de milho submetido à adubação fosfatada com diferentes proporções de biocarvão/superfosfato triplo (BC/SFT) no fertilizante. ** e *: significativo ao nível de 1 e 5% respectivamente pelo teste t.

Os fertilizantes produzidos a partir de BCA na forma revestida, os quais promoveram maiores concentrações de P disponível, apresentam taxas de solubilidade em água variando entre 30,6 (proporção biocarvão/SFT 40%) e 53,3% (proporção biocarvão/SFT 10%) do P total. No entanto, a lenta liberação de P desses fertilizantes não se mostrou ideal para atender a demanda da cultura em estudo proporcionando a menor eficiência agrônômica dentre os fertilizantes organofosfatados. Esses

fertilizantes podem atender melhor a demanda de P em culturas que não exigem alta absorção de P em curto prazo (por exemplo, gramíneas ou algumas culturas perenes), promovendo uma liberação lenta e constante em longo prazo e melhorar a eficiência do uso de P (Lustrosa Filho et al., 2020).

Os resultados obtidos nesse estudo indicam que os fertilizantes organofosfatados avaliados mostram-se promissores para reduzir a dependência de recursos minerais de P, especialmente em países como o Brasil, onde a maioria dos fertilizantes fosfatados são importados. Assim, o uso de fertilizantes organofosfatados nas culturas é uma estratégia importante para estender a vida útil das reservas mundiais de P mineral, bem como para reduzir os problemas ambientais devido à disposição inadequada de resíduos orgânicos no solo (Frazão et al., 2019).

Investigações adicionais devem ser realizadas em condições de campo para obter estimativa dos benefícios da liberação gradual de P dos fertilizantes organominerais e a avaliação da duração desses benefícios em cultivos futuros. Além disso, deve ser estudado o efeito cumulativo de adubações e cultivos sucessivos ao usar essas fontes alternativas de P com o objetivo de estabelecer práticas de manejo mais sustentáveis em solos tropicais intemperizados.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que embora o SFT promova maior rendimento de matéria seca da parte aérea no primeiro cultivo do milho, nos cultivos subsequentes, em casa de vegetação, houve uma redução acentuada na produção. Impactos positivos sobre a matéria seca acumulada e eficiência agronômica foram obtidos para todos os fertilizantes organofosfatados os quais apresentaram maior eficiência que o SFT.

Dentre os fertilizantes organofosfatados, os fertilizantes produzidos a partir de BCE destacaram-se entre as maiores médias de eficiência agronômica e maior taxa de recuperação de P. Quanto ao modo de preparo dos fertilizantes, somente foram verificados efeitos significativos quanto ao conteúdo de P e taxa de recuperação de P, em que fertilizantes produzidos no modo de revestimento apresentaram as maiores médias. No entanto, isso não se refletiu em maior produção de biomassa.

Considerando a maior eficiência agronômica, a proporção de 30% de biocarvão/SFT mostrou-se mais eficiente. O aumento da proporção biocarvão/SFT promove maior disponibilidade de P no solo ao longo do tempo, principalmente nos tratamentos com BCA. Isso mostra que esses fertilizantes podem disponibilizar maior quantidade de P para safras futuras.

Do ponto de vista prático, estudos sobre o custo-benefício também devem ser realizados para avaliar em quais cenários esses fertilizantes organominerais podem ser economicamente viáveis. Assim, são necessários estudos de longo prazo para confirmar se as alterações observadas nas frações de P no solo promoverão maior captação pelas plantas e uso eficiente de P ao longo do tempo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alabi, K.E.; Sorensen, R.C.; Knudsen, D.; Rehm, G.W. Comparison of several lime requirement methods on coarse-textured soils of northeastern Nebraska. *Soil Science Society of America Journal*, v.50, p. 937-941, 1986.
- Almeida, T.; Pocojeski, E.; Nesi, C.N.; Oliveira, J.P.M.; Silva, L.S. Eficiência de fertilizante fosfatado protegido na cultura do milho. ***Scientia Agraria***, v.17, p. 29-35, 2016.
- Alvarez V, V.H.; Alvarez, G.A.M. Comparações de médias ou testes de hipóteses? **Contrastes! Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2006.
- ASTM. Standard Test Method for Density , Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, p. 1-6, 2014.
- Dekker, L.W.; Jungerius, P.D. **Water repellency in the dunes with special reference to the Netherlands**. In: *Dunes of the European coasts* (ed. Bakker, T.W.), pp. 173-183. Catena-Verlag, Cremlingen-Destedt. 1990.
- Enders, A.; Lehmann, J. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. ***Communications in Soil Science and Plant Analysis***, v. 43, p. 1042-1052, 2012.
- Figueiredo, C.C.; Barbosa, D.V.; Oliveira, S.A.; Fagioli, M.; Sato, J.H. Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho. ***Revista Ciência Agronômica***. v. 43, p.446-452, 2012.
- Frazão, J.J.; Benites, V.M.; Ribeiro, J.V.S.; Pierobon, V.M.; Lavres, J.; Agronomic effectiveness of a granular poultry litter-derived organomineral phosphate fertilizer in tropical soils: soil phosphorus fractionation and plant responses. ***Geoderma***, v. 337, p. 582-593, 2019.
- Freitas, I.F.; Novais, R.F.; Villani, E.M. de A.; Novais, S.V. Phosphorus extracted by ion exchange resins and Mehlich-1 from oxisols (Latosols) treated with different phosphorus rates and sources for varied soil-source contact periods. ***Revista Brasileira de Ciência do Solo***, v. 37, p. 667-677, 2013.
- Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, C.; Bibens, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. ***Transactions of the ASABE***, v. 51, p. 2061-2069, 2008.
- Guedes, R.S.; Melo, L.C.A.; Vergütz, L.; Rodríguez-Vila, A.; Covelo, E.F.; Fernandes, A.R. Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis

- in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. **Soil and Tillage Research**, v. 162, p. 46-54, 2016.
- Jia, X.; Ma, Z.; Zhang, G.; Hu, J.; Liu, Z.; Wang, H.; Zhou, F. Polydopamine film coated controlled-release multielement compound fertilizer based on mussel-inspired chemistry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p.2919-2924, 2013.
- Jiang, J.; Bish, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.
- Leite, J.N.F.; Cruz, M.C.P.; Ferreira, M.E.; Andrioli, I.; Braos, L.B. Frações orgânicas e inorgânicas do fósforo no solo influenciadas por plantas de cobertura e adubação nitrogenada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, p. 1880-1889, 2016.
- Letey, J. **Measurement of contact angle, water drop penetration time and critical surface tension**. In: Proc. Symp. Water Rep. Soils, Riverside, 1968. Univ. of Calif., 1969. p. 43-48.
- Li, H.; Li, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-8, 2020.
- Liu, Y.; Zhu, Z.Q.; He, X.S.; Yang, C.; Du, Y.Q.; Huang, Y.D.; Su, P.; Wang, S.; Zheng, X.; Xue, Y.J. Mechanisms of rice straw biochar effects on phosphorus sorption characteristics of acid upland red soils. **Chemosphere**, v. 207, p. 267-277, 2018.
- Lubkowski, K.; Smorowska, A.; Grzmił, B.; Kozłowska, A. Controlled-Release Fertilizer Prepared Using a Biodegradable Aliphatic Copolyester of Poly(butylene succinate) and Dimerized Fatty Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 2597-2605, 2015.
- Lustosa Filho, J.F.; Barbosa, C.F.; Carneiro, J.S.S.; Melo, L.C.A. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: visualization, chemical assessment and availability to plants. **Soil and Tillage Research**, v.194, p.104298. 2019.
- Lustosa Filho, J.F.; Carneiro, J.S.da S.; Barbosa, C. F.; Lima, K.P.de.; Leite, A.A.; Melo, L.C.A. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. **Science of the Total**

- Environment**, v. 709; p. 136028, 2020.
- Lustosa Filho, J.F.; Penido, E.S.; Castro, P.P.; Silva, C.A.; Melo, L.C.A. Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.9043-9052, 2017.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília- DF; 2014.
- Mazeika, R.; Staugaitis, G.; Baltrusaitis, J. Engineered pelletized organo mineral fertilizers (OMF) from poultry manure, diammonium phosphate and potassium chloride. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 2279-2285, 2016.
- Murphy, J., Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.
- Novais, R.F.; Neves, J.C.L.; Barros, N. F. **Ensaio em ambiente controlado**. In: Oliveira, A. J., Garrido, W.E., Araújo, J.D., Lourenço, S. (eds). Métodos de pesquisa em fertilidade do solo, 1st ed. Embrapa-SEA Publisher, Brasília, DF, pp: 189-253, 1991.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1999, 399 p.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fósforo. In:_____. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- Olsen, S.R.; Watanabe, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the langmuir isotherm1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 21, p. 144-149, 1957.
- Ramos, S.J., Faquin, V., Rodrigues, C.R., Silva, C.A., Boldrin, P.F. Biomass production and phosphorus use of forage grasses fertilized with two phosphorus sources. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 335-343, 2009.
- Rodrigues, M.; Pavinato, P.S.; Withers, P.J.A.; Teles, A.P.B.; Herrera, W.F.B. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. **Science of The Total Environment**, v. 542, p. 1050-1061, 2016.
- Sá, J.M.; Jantalia, C.P.; Teixeira, P.C.; Polidoro, J. C.; Benites, V.M.; Araújo, A.P. Agronomic and P recovery efficiency of organomineral phosphate fertilizer

- from poultry litter in sandy and clayey soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.52, p.786-793, 2017.
- Sakurada, R.; Batista, M.A.; Inoue, T.T.; Muniz, A.S.; Pagliari, P.H. Organomineral phosphate fertilizers: agronomic efficiency and residual effect on initial corn development. **Agronomy Journal**, v.108, p.2050-2059, 2016.
- Silva, A.A.; Silva, T.S.; Vasconcelos, A.C.P.; Lana, R.M.Q. Influência da aplicação de diferentes fontes de MAP revestido com polímeros de liberação gradual na cultura do milho. **Bioscience Journal**, v.28, p.240-250, 2012.
- Silva, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627p.
- Singh, B.; Dolk, M.M.; Shen, Q.; Camps-Arbestain, M. **Biochar pH, electrical conductivity and liming potential**. In, Singh, B.; Camps-Arbestain, M.; Lehmann, J. Biochar: a guide to analytical methods. CSIRO Publishing, CRC Press/Taylor and Francis Group. p. 23-38, 2017.
- Teixeira, P. C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**—3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017. 573 p.
- Teixeira, R. S.; Silva, I.R.; Sousa, R.N.; Mattiello, E.M.; Soares, E.M.B. Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v.16, p.1097-1112, 2016.
- Wu, L.; Liu, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 240-247, 2008.
- Yeomans, J.C.; Bremner, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, p. 1467-1476, 1988.

CAPÍTULO 4

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES ORGANOFOSFATADOS À BASE DE BIOCARVÕES

RESUMO

O desenvolvimento de fertilizantes com proteção integrada tem sido proposto para aumentar a eficiência da adubação fosfatada. Neste sentido, objetivou-se avaliar a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE) em modo de revestimento e mistura homogênea comparando-os ao superfosfato triplo (SFT). Os tratamentos foram distribuídos em esquema fatorial 3 x 2 x 3, sendo três biocarvões que compõem os fertilizantes (BPC, BCA e BCE), dois modos de preparo dos fertilizantes (mistura homogênea e recobrimento) e três proporções de biocarvão/SFT na composição dos fertilizantes (10, 20 e 30%). Foram conduzidos ainda dois tratamentos controle, um com SFT (controle positivo) e um sem aplicação de P (controle negativo). Foi aplicada uma dose de P de 70 kg ha⁻¹ em um Latossolo Vermelho-Amarelo e avaliou-se o cultivo do milho como planta teste. Em comparação ao SFT, os fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões apresentaram maior eficiência agrônômica (10,8%), recuperação de P (2,4%) e maior disponibilidade de P após a colheita (13,2 mg dm⁻³). Os fertilizantes produzidos a partir de BCA destacaram-se entre as maiores médias de eficiência agrônômica e recuperação de P, além de apresentar maior quantidade de P disponível no solo após a colheita. Quanto ao modo de preparo, os fertilizantes produzidos no modo de revestimento promoveram a maior disponibilidade de P no solo. No entanto, quanto à eficiência agrônômica e recuperação de P, somente fertilizantes produzidos a partir de BCE apresentaram diferença entre si, no qual os fertilizantes produzidos no modo de revestimento apresentaram maiores médias. Considerando a maior eficiência agrônômica e recuperação de P, a proporção de 30% de biocarvão/SFT mostrou-se mais eficiente, além de promover maior efeito residual de P.

Palavras-chave: adubação fosfatada, biochar, fertilizantes protegidos.

AGRONOMIC EFFICIENCY OF BIOCHARS-BASED ORGANOPHOSPHATE FERTILIZERS

ABSTRACT

There is an increasing phosphate fertilization efficiency in fertilizers development with integrated protection. Hereupon, the objective was to evaluate the efficiency of organophosphate fertilizers produced from coffee straw biochar (CSB), poultry litter (PLB) and eucalyptus bark (EBB) in coating mode and homogeneous mixture, comparing them to triple superphosphate (TSP). The research treatments distributed were a 3 x 2 x 3 factorial scheme, with three biochars that make up the fertilizers (CSB, PLB and EBB), two ways of preparing the fertilizers (homogeneous mixture and coating) and three proportions of biochar/TSP in the composition of the fertilizers (10, 20 and 30%). It carried out two control treatments. One with TSP (positive control) and one without application of P (negative control). It applied a dose of 70 kg ha⁻¹ of P to a Red-Yellow Latosol, and evaluated the cultivation of corn as a test plant. Compared to TSP, biochar-based organophosphate fertilizers showed greater agronomic efficiency (10.8%), P recovery (2.4%) and greater P availability after harvest (13.2 mg dm⁻³). Fertilizers produced from PLB stood out among the highest agronomic efficiency averages and P recovery, in addition to presenting a greater amount of P available in the soil after harvest. As for the preparation mode, the fertilizers produced in the coating mode promoted the greatest P availability in the soil. However, regarding the agronomic efficiency and P recovery, only fertilizers produced from EBB showed differences between them, where fertilizers produced in coating mode had higher averages. Considering the greater agronomic efficiency and P recovery, the 30% biochar/SFT ratio proved to be more efficient, in addition to promoting a greater residual effect of P.

Keywords: phosphate fertilization, biochar, protected fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos nutrientes mais limitantes para a produtividade de biomassa em solos tropicais, nos quais menos de 0,1% do P é encontrado em solução (Fink et al., 2016; Novais et al., 2007), particularmente em solos bastante intemperizados com uma alta capacidade de adsorção em superfícies minerais de óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Novais et al., 2007).

Grupos funcionais presentes na superfície desses minerais (-AlOH, -FeOH) possuem alta afinidade química com o ortofosfato, levando a ligações coordenadas de alta energia e reações rápidas de baixa reversibilidade (Novais e Smyth, 1999). Portanto, nessas condições, a maior parte do P adicionado como fertilizantes altamente solúveis em água torna-se indisponível para as plantas, levando a uma baixa recuperação de P pelas plantas e uma baixa eficiência da adubação fosfatada (Teixeira et al., 2016). Consequentemente, adubações com altas doses de P são necessárias para garantir a produtividade das culturas, aumentando o custo de produção e reduzindo a eficiência no uso da rocha fosfática, que é um recurso finito e não renovável (Frazão et al., 2019).

Diante da baixa eficiência da adubação fosfatada em condições tropicais úmidas, tem sido empregado o uso de tecnologias a fim de produzir fertilizantes que promovam o melhor aproveitamento do P (Teixeira et al., 2016). Esses fertilizantes com proteção integrada, também chamados de “fertilizantes inteligentes”, reduzem o contato do P com os constituintes do solo promovendo sua liberação de maneira lenta ou gradual (Teixeira et al., 2016; Frazão et al., 2019).

Fertilizantes fosfatados com proteção integrada têm sido produzidos por meio de revestimento ou misturas com materiais variados, dentre eles tem se destacado o uso de polímeros (Figueiredo et al., 2012; Almeida et al., 2016), ácidos orgânicos (Teixeira et al., 2016) e resíduos orgânicos (Sá et al., 2017; Frazão et al., 2019).

Foram verificados aumentos de eficiência agrônômica com o emprego de fertilizantes protegidos (Almeida et al., 2016; Teixeira et al., 2016; Grohskopf, et al., 2019). No entanto, essas melhorias são dependentes de um conjunto de fatores, como: tipo de preparo do fertilizante, solo e cultura utilizada, podendo também não ser obtida diferença frente à adubação mineral (Frazão et al., 2019; Sá et al., 2017; Sakurada et al., 2016).

Recentemente, também tem sido proposta a produção de fertilizantes organominerais fosfatados à base de biocarvões, os quais são produzidos a partir da

carbonização de resíduos orgânicos (Lustrosa Filho et al., 2020; Li et al., 2020). Comparado a fontes minerais de P de alta solubilidade, esses fertilizantes têm apresentado maior disponibilidade de P no solo (Li et al., 2020) e maior eficiência agrônômica no cultivo do capim Marandu (Lustrosa Filho et al., 2020). No entanto, até o momento, a produção desses fertilizantes tem se limitado à impregnação desses materiais com fontes de P mineral antes ou depois da pirólise e seus testes tem se limitado a ambientes controlados (laboratório ou casa de vegetação).

O biocarvão é indicado como condicionador de solo podendo melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos, além de aumentar o estoque de carbono (Lehmann e Joseph, 2009). Vários estudos demonstram que biocarvões podem aumentar a disponibilidade de P em solos bastante intemperizados (Xu et al., 2014; Liu et al., 2018; Borna et al., 2018). No entanto, em média, geralmente é necessária a aplicação de 15 t ha⁻¹ de biocarvão em solos tropicais, para melhorar o rendimento da cultura (Jeffery et al., 2017), o que é inviável em grande escala devido ao alto custo. Por outro lado, a combinação de biocarvão com fertilizantes fosfatados solúveis é uma estratégia promissora para aumentar a eficiência do uso de P, permitindo a aplicação gradual de biocarvão ao solo e sendo uma forma ecologicamente correta de aproveitamento da biomassa.

Neste estudo, é levantada a hipótese de que fertilizantes fosfatados à base de biocarvões e SFT produzidos grupo de pesquisa, aqui chamados de fertilizantes organofosfatados, aumentam a disponibilidade de P no solo e promovem maior eficiência no aproveitamento de P por plantas. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de BPC, BCA e BCE em modo de revestimento e mistura homogênea no cultivo do milho, em condições de campo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Delineamento experimental e tratamentos

Os tratamentos foram dispostos em um delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições, em esquema fatorial 3 x 2 x 3, sendo os fatores: três biocarvões que compõem os fertilizantes (BPC, BCA e BCE); dois modos de preparo dos fertilizantes (mistura homogênea e recobrimento); e três proporções de biocarvão no fertilizante (10, 20 e 30% m/m). Foram conduzidos ainda, dois tratamentos controle, um com SFT (controle positivo) e um tratamento sem aplicação de P (controle negativo).

2.2 Produção e características dos fertilizantes

As bases orgânicas dos fertilizantes organofosfatados foram biocarvões produzidos a partir de palha de café conilon, cama de aviário e casca de eucalipto, as quais foram secas ao ar até apresentarem umidade entre 11 e 12%. Os biocarvões foram produzidos pelo processo de pirólise lenta a 400 °C, com tempo de permanência nessas temperaturas de 60 min. A pirólise foi conduzida em um reator metálico, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹, com adição de N₂ para manter uma atmosfera de gás inerte e condensador de gases com fluxo de água contínuo. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator por 24 horas até que o mesmo atingisse temperatura ambiente. O material produzido foi passado em peneira de 0,250 mm e posteriormente foram realizadas análises de caracterização (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização química dos biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE)

Características	BPC	BCA	BCE
CZ (%)	10,32	44,59	9,24
pH (H ₂ O)	9,70	10,40	9,13
P (g kg ⁻¹)	3,82	18,57	2,12
K (g kg ⁻¹)	76,13	40,42	7,78
Ca (g kg ⁻¹)	4,37	37,07	8,34
Mg (g kg ⁻¹)	3,67	9,53	4,37
Na (g kg ⁻¹)	2,17	8,79	4,79
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	65,43	36,60	33,03
TPGA (s)	1137	615	884

Cinzas (CZ): por incineração em mufla (ASTM, 2014); pH em água (Singh et al., 2017); Teores totais de P, K, Ca, Mg e Na por digestão com ácidos nítrico e perclórico (Enders e Lehmann, 2012); Capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio a pH 7,0 (Gaskin et al., 2008); TPGA: tempo de penetração da gota de água (Letey, 1969).

Para a produção dos fertilizantes organofosfatados, os biocarvões BPC, BCA e BCE foram adicionados a uma fonte de P (superfostato triplo – SFT) de duas formas (revestimento e mistura homogênea) e quatro proporções biocarvão/SFT (10, 20, 30 e 40%) em base de massa. O SFT, assim como os biocarvões, foi moído e passado em peneira de 250 µm (60 mesh) para a formulação dos fertilizantes em modo de mistura homogênea. O SFT e biocarvão em pó foram adicionados em granulador rotativo

inclinado (45°), usando rotação de cerca de 50 rpm, utilizando-se como aglutinante uma solução de sacarose (20%), que foi pulverizada sobre a mistura durante a granulação. Para o preparo dos fertilizantes revestidos, foram selecionados grânulos de SFT entre 2 e 3 mm, os quais foram inseridos no granulador em funcionamento e adicionado gradativamente o biocarvão ao mesmo tempo em que era pulverizada a solução de sacarose. Após o preparo, os grânulos foram secos em estufa de circulação de ar forçada a 45 °C até peso constante (72 horas). Em seguida, os grânulos foram padronizados por separação granulométrica (2,00 – 4,00 mm) e caracterizados quanto ao teor de P₂O₅ e pH (Tabela 2) conforme metodologia proposta para fertilizantes organominerais (MAPA, 2014).

Tabela 2. Teor de P₂O₅ e pH dos fertilizantes á base de biocarvões de palha de café (BPC), cama de aviário (BCA) e casca de eucalipto (BCE), e do superfosfato triplo (SFT)

Biocarvão	Modo de preparo	Proporção de BC (%)	Sigla	pH	P ₂ O ₅ (%)		
					H ₂ O	CNA+H ₂ O	Total
BPC	Recobrimento	10	BPCR10	3,01	31,0	32,6	42,2
BPC	Recobrimento	20	BPCR20	3,13	28,6	29,7	37,8
BPC	Recobrimento	30	BPCR30	3,38	22,6	25,7	33,2
BPC	Mistura	10	BPCM10	2,93	29,8	33,1	42,0
BPC	Mistura	20	BPCM20	3,02	27,0	31,4	37,9
BPC	Mistura	30	BPCM30	3,15	23,1	28,8	33,2
BCA	Recobrimento	10	BCAR10	2,98	23,3	33,2	43,7
BCA	Recobrimento	20	BCAR20	3,35	15,9	29,2	39,3
BCA	Recobrimento	30	BCAR30	3,59	15,7	27,0	35,7
BCA	Mistura	10	BCAM10	2,95	32,7	34,6	43,8
BCA	Mistura	20	BCAM20	2,99	25,2	31,6	39,6
BCA	Mistura	30	BCAM30	3,15	19,2	28,8	35,4
BCE	Recobrimento	10	BCER10	2,99	32,5	34,8	41,9
BCE	Recobrimento	20	BCER20	3,06	27,1	30,5	37,3
BCE	Recobrimento	30	BCER30	3,11	24,4	25,8	32,6
BCE	Mistura	10	BCEM10	2,95	32,4	34,7	41,7
BCE	Mistura	20	BCEM20	3,01	28,8	29,7	37,2
BCE	Mistura	30	BCEM30	3,07	21,2	25,4	32,5
SFT	-	-	SFT	2,90	37,7	42,4	46,6

BC: biocarvão; P₂O₅ solúvel em água (H₂O); citrato neutro de amônio (CNA+H₂O) e total (nitro-perclórica, relação 1:4 HClO₄:HNO₃), e pH em CaCl₂ 0,01M (MAPA, 2014).

2.3 Área experimental

O experimento foi realizado em condições de campo entre os meses de maio e setembro de 2020 na área experimental do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), localizado no distrito de Rive, município de Alegre (20°45'40" S e 41°29'81" W), região Sul do Estado do Espírito Santo. O clima predominante da região, segundo a classificação de Koppen, é o Cwa, caracterizado pela distribuição irregular das chuvas

ao longo do ano, com verões chuvosos e invernos secos, temperatura média anual de 23,1 °C e precipitação média anual de 1341 mm (Lima et al., 2008).

Os dados de temperaturas máximas e mínimas e precipitação pluvial durante o período experimental foram coletados em uma estação meteorológica localizada a aproximadamente 200 m da área experimental (Figura 1).

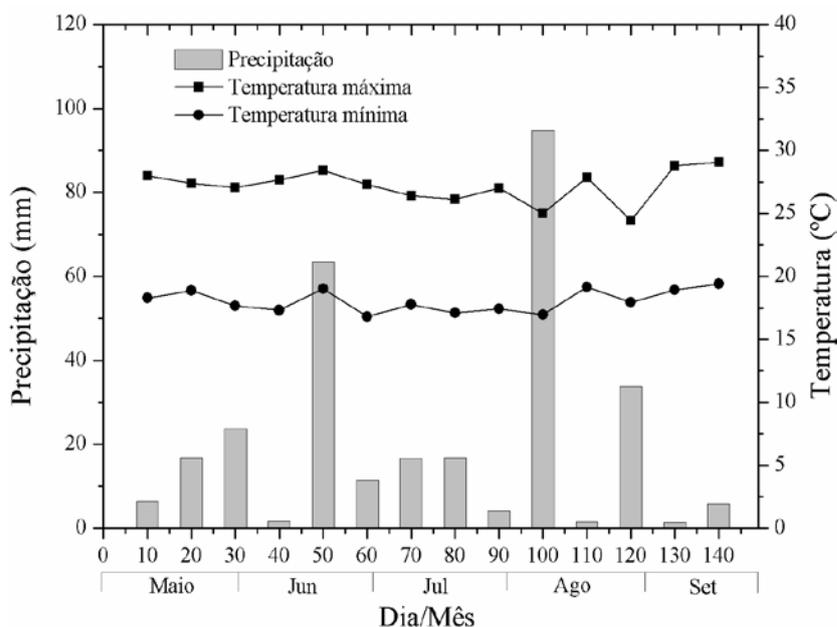


Figura 1. Médias de temperatura máxima e mínima do ar e precipitação acumulada registrada durante período de condução do experimento no distrito de Rive, município de Alegre, Estado do Espírito Santo, Brasil.

O solo da área experimental é um Latossolo Vermelho-Amarelo de textura média, o qual, antes do plantio, foi caracterizado quanto aos atributos químicos e físicos na profundidade de 0-0,20 m (Tabela 3).

Tabela 3. Atributos químicos e físicos do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado

Atributos do solo	Valores
pH (H ₂ O) ^{1/}	5,96
Fósforo (mg dm ⁻³) ^{2/}	4,43
Fósforo remanescente (mg L ⁻¹)	32,60
Potássio (mg dm ⁻³) ^{2/}	58,25
Sódio (mg dm ⁻³) ^{2/}	0,0
Cálcio (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	3,04
Magnésio (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	0,83
Alumínio (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	0,0
Hidrogênio + Alumínio (cmol _c kg ⁻¹) ^{4/}	2,14
CTC (cmol _c kg ⁻¹) ^{4/}	6,15
Areia (%) ^{5/}	62
Silte (%) ^{5/}	10
Argila (%) ^{5/}	28
Carbono orgânico total (%) ^{6/}	1,07

^{1/} relação solo-água 1:2,5; ^{2/} Extrator Mehlich-1; ^{3/} extração com cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹; ^{4/} extração com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0; ^{4/} capacidade de troca catiônica; ^{5/} Método da pipeta por agitação lenta e Fósforo remanescente (Teixeira et al., 2017). ^{6/} Carbono orgânico total (Yeomans e Bremmer, 1988).

2.4 Montagem e condução do experimento

O preparo do solo foi mediante cultivo mínimo com uma gradagem leve e sulcagem a cerca de 0,10 m de profundidade e 0,80 m de largura entre sulcos para adubação e plantio.

Os procedimentos para correção do solo e adubação se deram de acordo com Prezotti et al. (2007) para a cultura do milho. De acordo com o resultado da análise de solo (Tabela 3), não foi necessário realizar a correção da acidez do solo. Para a adubação de plantio foram aplicados no fundo dos sulcos de plantio 15 kg ha⁻¹ de nitrogênio (Uréia), 50 kg ha⁻¹ de K₂O (KCl) e 70 kg ha⁻¹ de P₂O₅. A quantidade aplicada de cada fonte de P foi calculada com base no teor de P₂O₅ total dos fertilizantes (Tabela 2).

As parcelas corresponderam a quatro linhas de milho com 4 m de comprimento e 0,80 m espaçadas entre si. Foram tomadas como área útil das parcelas, as duas linhas centrais descartando-se 1 m das bordas de cada linha.

Após distribuição dos fertilizantes, os sulcos foram cobertos e realizou-se o plantio de um milho híbrido simples Forseed 2B587, geneticamente modificado com a tecnologia PowerCore™. A densidade de plantio foi de dez sementes por metro de sulco com posterior desbaste após sete dias da germinação, deixando-se cinco plantas por metro linear.

As adubações de cobertura foram realizadas por meio de 100 kg ha⁻¹ de nitrogênio (Uréia) parcelado aos 15, 30 e 45 dias após a germinação e 50 kg ha⁻¹ de K₂O (KCl) aplicado aos 30 dias. Os fertilizantes foram aplicados em filete ao lado da linha das plantas. O controle de plantas daninhas foi realizado por meio de capina manual aos 15 dias do plantio e aplicação de glifosato aos 35 dias do plantio.

Foi realizada irrigação complementar por aspersão com turno de rega a cada dois dias e lâmina de irrigação de acordo com a necessidade da cultura, a qual foi estabelecida por meio da tecnologia do irrigâmetro instalado ao lado da área experimental.

2.5 Avaliações experimentais

Por ocasião da colheita aos 140 dias do plantio, as plantas da área útil das parcelas foram cortadas a dois centímetros do solo, tomando-se a massa da parte aérea (exceto grãos) e, posteriormente, dos grãos para determinação da produtividade. Amostras dos grãos foram tomadas para determinação da concentração de P por meio de digestão usando ácidos nítrico e perclórico concentrados na relação 3:1 (Silva, 2009). Tal análise também foi realizada em amostras de folhas + colmo + pendão + palha e sabugo. Obtidos os teores de P e massas secas relativas às diferentes partes da planta, foram calculados os respectivos conteúdos de P.

A eficiência agronômica dos fertilizantes para a produção de grãos foi avaliada tomando-se o SFT como referência para a aplicação da fórmula (Novais e Smyth, 1999):

$$EA (\%) = \frac{\text{Fertilizante} - \text{Controle}}{\text{SFT} - \text{Controle}} \times 100$$

Em que: EA = Eficiência agronômica do fertilizante; Fertilizante = Produção de matéria seca com o fertilizante de interesse (kg ha⁻¹); SFT = Produção de matéria seca

com o superfosfato triplo (kg ha^{-1}); Controle = Produção de matéria seca com o tratamento controle sem adição de P (kg ha^{-1}).

Além disso, foi avaliada a taxa de recuperação de P de acordo com a seguinte equação:

$$\text{TR (\%)} = \frac{\text{P exportado} - \text{P controle}}{\text{P aplicado}} \times 100$$

Em que: TR = taxa de recuperação de P; P exportado = P exportado pelas colheitas da parte aérea das plantas (kg ha^{-1}); P controle = P obtido do tratamento controle (kg ha^{-1}), P aplicado = teor de P aplicado (kg ha^{-1}).

Após a colheita, oito subamostras de solo foram coletadas na área útil do experimento por meio de amostrador tipo sonda de 3 cm de diâmetro a uma profundidade de 0–0,10 m, adjacente à linha de plantio. As subamostras foram completamente misturadas para obter uma amostra composta, que foi seca em estufa a 50°C por 48 horas e então peneirada (2 mm). O P do solo foi extraído em água e Mehlich-1 na relação solo/solução de 1/10 (Teixeira et al., 2017) e determinado por colorimetria (Murphy e Riley, 1962).

O conjunto de dados foi submetido à análise de variância pelo teste F ($P \leq 0,05$). Quando verificados efeitos significativos, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de significância. A média dos demais tratamentos foi comparada ao tratamento controle (SFT) por meio da comparação de médias por contraste ortogonal (Alvarez V e Alvarez, 2006) testado pelo teste F nos níveis de 5 % de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todos os parâmetros avaliados não foram verificados efeitos de interação tripla entre os fatores biocarvão utilizado no fertilizante, modo de preparo do fertilizante e proporção de biocarvão no fertilizante. Portanto, são apresentados os resultados para as interações entre biocarvões e modo de preparo do fertilizante e as interações entre biocarvões e proporção de biocarvão no fertilizante.

3.1 Produtividade do milho e eficiência agronômica dos fertilizantes

Comparado à média dos tratamentos organofosfatados, o SFT proporcionou uma produtividade de $169,9 \text{ kg ha}^{-1}$ inferior. Isso representa uma eficiência agronômica de

10,8% menor que a média dos fertilizantes organofosfatados (Tabela 4). Esses resultados podem estar relacionados aos biocarvões adicionados aos fertilizantes fosfatados limitarem o contato direto do P com os minerais do solo, reduzirem os processos de sorção de P no solo, promovendo maior disponibilidade deste nutriente, e assim, terem favorecido maior produtividade.

Independente da proporção biocarvão/SFT, fertilizantes produzidos a partir de BCA promoveram maior produtividade de grãos e EA. Esses fertilizantes chegaram a promover uma produção média de 11064,3 kg ha⁻¹ atingindo 15,9% de EA superior ao STF (Tabela 4). Quanto ao modo de preparo, foram verificadas diferenças significativas para fertilizantes produzidos a partir de BCE, no qual o modo de preparo em revestimento proporcionou produtividade de 120,9 kg ha⁻¹ maior que o modo em mistura, o que corresponde a uma EA de 7,7% maior.

Tabela 4. Produtividade do milho e eficiência agrônômica (EA) da adubação fosfatada independente das proporções de biocarvão/SFT no fertilizante

Fonte de P	-----Produtividade (kg ha ⁻¹)-----		-----EA (%)-----	
	Revestimento	Mistura	Revestimento	Mistura
BPC+SFT	10972,4 Ba	10941,3 Ba	110,1 Ba	108,1 Ba
BCA+SFT	11064,3 Aa	11062,6 Aa	115,9 Aa	115,8 Aa
BCE+SFT	10993,4 Ba	10872,5 Bb	111,4 ABa	103,7 Bb
SFT	10814,5 ^(-169,9**)		100 ^(10,8**)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, p>0,05). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, p ≤ 0,01).

O uso de fertilizantes organofosfatados resulta em produções de milho semelhantes ou melhores do que as obtidas com fertilizantes minerais (Corrêa et al., 2018; Grohskopf et al., 2019). A maior eficiência dos fertilizantes com proteção integrada, como os fertilizantes organominerais, pode ser atribuída ao revestimento dos grânulos desses fertilizantes que impede o contato direto do P com os colóides do solo, reduzindo a intensidade da adsorção de P (Figueiredo et al., 2012; Teixeira et al., 2016), e, com isso, pode ter aumentado a disponibilidade de P para o milho.

Independente do modo de preparo dos fertilizantes, só foi verificada diferença entre os fertilizantes na proporção de 30%, em que o fertilizante produzido à base de BCA promoveu produtividade de 11189,3 kg ha⁻¹ e uma EA de 23,9% superior ao SFT (Tabela 5). De modo geral, os fertilizantes produzidos na proporção de 30% de biocarvão/SFT proporcionaram maior produtividade e EA.

Os fertilizantes produzidos a partir de BCA apresentaram menor solubilidade em água e o aumento da proporção de biocarvão/SFT reduz a solubilidade do fertilizante em água (Tabela 2). Essas características podem proporcionar a esses fertilizantes uma liberação mais lenta de P reduzindo sua sorção ao solo (Li et al., 2020), o que pode disponibilizar maior quantidade de P para o milho durante as fases de intenso desenvolvimento vegetativo e desenvolvimento da espiga, que são fases de maior requerimento do nutriente (Teixeira et al., 2016), o que favoreceu a maior produtividade.

A velocidade de liberação de P de fertilizantes organominerais é geralmente regulada por barreiras físicas e químicas (Teixeira et al., 2016). Assim, o aumento da proporção de biocarvão/SFT promove uma maior espessura de recobrimento dos grânulos impondo maior barreira física e reduzindo a taxa de liberação de P. Para os fertilizantes granulados no modo de mistura, maior quantidade de biocarvão pode aumentar a formação de compostos como pirofosfato de cálcio (Ca₂P₂O₇) e pirofosfato de magnésio (Mg₂P₂O₇) que apresentam baixa solubilidade em água (Lustosa Filho et al., 2017), o que pode conferir também uma baixa liberação de P principalmente nos fertilizantes à base de BCA, os quais possuem maior valor de pH, cinzas e concentração de Ca e Mg.

Avaliando a produtividade de grãos de milho em resposta à adubação fosfatada, Grohskopf et al. (2019) também encontraram aumento na produtividade com a aplicação de fertilizante fosfatado com proteção integrada. Os autores observaram que o fosfato monoamônico misturado com cama de aves proporcionou maior produtividade de milho em três anos de cultivo, apresentando eficiência agrônômica 20% superior ao fertilizante convencional.

Outros trabalhos também apresentaram resultados positivos sobre a utilização dos fertilizantes organominerais fosfatados em culturas como milho (Almeida et al., 2016; Correa et al., 2018; Lustrosa Filho et al., 2020), soja (Guareschi et al., 2011) e cana-de-açúcar (Teixeira et al., 2014).

Tabela 5. Produtividade do milho e eficiência agrônômica (EA) da adubação fosfatada independente do modo de preparo do fertilizante

Fonte de P	Proporção biocarvão/SFT (%)		
	10	20	30
Produtividade (kg ha ⁻¹)			
BPC+SFT	10909,5 Aa	10957,1 Aa	11004,0 Ba
BCA+SFT	10965,6 Ab	11035,4 Ab	11189,3 Aa
BCE+SFT	10868,9 Ab	10940,0 Aab	10990,0 Ba
EA (%)			
BPC+SFT	106,1 Aa	109,1 Aa	112,1 Ba
BCA+SFT	109,6 Ab	114,1 Ab	123,9 Aa
BCE+SFT	103,5 Ab	108,0 Aab	111,2 Ba

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$).

3.2 Absorção de P

Os dados de extração de P, correspondentes à soma dos conteúdos de P da parte aérea, espigas e grãos, apresentaram estreita relação com a exportação do nutriente. O grão foi o destino final da maior parte (84%, em média) do P absorvido.

Em consequência da menor produtividade, o SFT apresentou uma extração e exportação de P de 0,99 e 0,63 kg ha⁻¹, respectivamente, inferior à média dos fertilizantes organofosfatados (Tabela 6). Consequentemente, a recuperação de P do SFT (27,2%) foi 2,39% inferior à média dos fertilizantes organofosfatados.

Os tratamentos com fertilizantes organofosfatados produzidos no modo revestido não apresentaram diferença entre si quanto à extração e exportação de P (Tabela 6). Já para os tratamentos com fertilizantes preparados no modo de mistura, os fertilizantes produzidos a partir de BCA proporcionaram maior extração e exportação de P. Entre os modos de preparo, somente foi verificada diferença para os tratamentos com fertilizantes produzidos à base de BCE, nos quais o modo de preparo em mistura proporcionou a menor extração, exportação e recuperação de P (28,5%), o que está em concordância com a menor produtividade promovida por esse fertilizante (Tabela 4).

Tabela 6. Extração de P do solo pela parte aérea, exportação de P pelo grão e taxa de recuperação de P do fertilizante pelo milho independente das proporções de biocarvão/SFT no fertilizante

Fonte de P	Modo de preparo do fertilizante	
	Revestimento	Mistura
Extração de P (kg ha ⁻¹)		
BPC+SFT	39,4 Aa	39,4 Ba
BCA+SFT	39,6 Aa	39,8 Aa
BCE+SFT	39,6 Aa	39,1 Bb
SFT	38,5 ^(-0,99**)	
Exportação de P (kg ha ⁻¹)		
BPC+SFT	33,1 Aa	33,0 Ba
BCA+SFT	33,3 Aa	33,3 Aa
BCE+SFT	33,2 Aa	32,8 Bb
SFT	32,5 ^(-0,63**)	
Recuperação de P (%)		
BPC+SFT	29,0 Ba	29,3 Ba
BCA+SFT	30,3 Aa	30,9 Aa
BCE+SFT	29,8 ABa	28,5 Bb
SFT	27,2 ^(-2,39**)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

A recuperação média de P dos fertilizantes organofosfatados foi de 29,6%. Essa recuperação não foi pequena, considerando o marcado caráter drenante de P dos solos de região tropicais (Novais e Smyth, 1999). Avaliando a adubação fosfatada em Latossolo argiloso do cerrado, Resende et al. (2006) relatam recuperação de P do SFT de 49% após três safras do milho. Sousa e Lobato (2003) apresentaram dados de recuperação total de 35 a 62 % do P aplicado, após 13 colheitas de milho em Latossolo argiloso de cerrado. A fonte utilizada foi o superfosfato simples, em doses variáveis, aplicadas a

lanço de uma única vez ou parceladas no sulco. No entanto, o solo deste estudo apresenta textura média, o que pode favorecer a maior recuperação de P.

As proporções de biocarvão/SFT de 20 e 30% propiciaram as maiores extrações de P do solo, exceto para os fertilizantes à base de BPC, nos quais a proporção de 10% não diferiu das demais proporções (Tabela 7). Tratamentos com fertilizantes produzidos a partir de BCA na proporção de 20% e BCA e BCE na proporção de 30% apresentaram maior extração de P. A maior exportação de P foi verificada na proporção de 30%, sendo que, nessa proporção, o fertilizante produzido à base de BCA promoveu maior extração de P (34 kg ha^{-1}). De modo geral, a maior recuperação de P foi de 32,3%, correspondente aos fertilizantes produzidos à base de BCA na proporção de 30%.

As diferenças de eficiência entre essas fontes de P podem estar relacionadas a sua diferente solubilidade. Os fertilizantes organominerais apresentam uma solubilidade de P em água menor que o SFT e, portanto, a liberação mais lenta pode ter promovido maior disponibilidade de P do solo ao longo do tempo para os fertilizantes organominerais, resultando em maior produtividade e maior recuperação de P.

Além da proteção física promovida pelo biocarvão no fertilizante, o P mineral contido nestes fertilizantes organominerais pode estar presente nas cavidades de poros do biocarvão (Li et al., 2020) e também precipitado com Ca e Mg (Lustrosa Filho et al., 2020), que evita a sorção do fósforo pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al do solo (Teixeira et al., 2016) e por meio de reações de equilíbrio de adsorção-dessorção o P pode ser solubilizado, tornando-se disponível por mais tempo para absorção pelas plantas (Li et al., 2020).

No entorno dos grânulos dos fertilizantes organofosfatados pode ocorrer aumento do pH da solução induzido pelo biocarvão presente no fertilizante (Lustrosa Filho et al., 2019), o que reduz a intensidade da adsorção de P no solo (Novais e Smyth, 1999; Novais et al., 2007), mantendo o P disponível por mais tempo. Essa hipótese é reforçada pelos maiores valores de pH dos fertilizantes organofosfatados em relação ao SFT (Tabela 2).

Os biocarvões possuem grupos funcionais aniônicos como os carboxílicos, por exemplo, os quais podem competir com o fosfato pelos locais de adsorção na superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Jiang e Bish, 2015; Liu et al., 2018), o que pode reduzir a adsorção de fosfato no entorno do grânulo do fertilizante.

O uso de fósforo protegido, como os fertilizantes polimerizados (Figueiredo et al., 2012; Teixeira et al., 2016), organominerais (Sá et al., 2017; Grohskopf et al., 2019) e

organominerais à base de biocarvões (Li et al., 2020; Lustrosa Filho et al., 2020) vêm sendo apresentados como opções para a redução da adsorção de P pelos coloides do solo. De acordo com Teixeira et al. (2016), uma característica desejada nesses fertilizantes é que apresentem um comportamento diferente das fontes solúveis convencionais, ou seja, que a proteção provoque uma disponibilização gradativa e não uma liberação total de P. Isso pode ser observado no presente estudo, em que os fertilizantes à base de BCA produzidos na proporção de 30%, os quais apresentam menor solubilidade em água, promoveram maior produtividade de grãos e recuperação de P, liberando o nutriente de forma gradual, conforme a necessidade da cultura.

Tabela 7. Extração de P do solo pela parte aérea, exportação de P pelo grão e taxa de recuperação de P do fertilizante pelo milho independente do modo de preparo do fertilizante

Fonte de P	Proporção biocarvão/SFT (%)		
	10	20	30
Extração de P (kg ha ⁻¹)			
BPC+SFT	39,3 Aa	39,4 Ba	39,6 Ba
BCA+SFT	39,0 Ab	39,9 Aa	40,3 Aa
BCE+SFT	39,0 Ab	39,4 Bab	39,6 Aa
Exportação de P (kg ha ⁻¹)			
BPC+SFT	33,0 Aab	32,9 Ab	33,3 Ba
BCA+SFT	33,0 Ab	33,0 Ab	34,0 Aa
BCE+SFT	32,9 Ab	32,9 Ab	33,3 Ba
Recuperação de P (%)			
BPC+SFT	28,6 Aa	29,1 Ba	29,8 Ba
BCA+SFT	29,0 Ac	30,5 Ab	32,3 Aa
BCE+SFT	27,9 Ab	29,4 ABa	30,3 Ba

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$).

3.3 Disponibilidade de fósforo em solo tratado com fertilizantes fosfatados

Após o cultivo do milho, os tratamentos com fertilizantes organofosfatados apresentaram as maiores concentrações de P no solo extraído com água, fração de P prontamente disponível para as plantas (Novais et al., 2007; Leite et al., 2016) e maiores concentrações de P extraídas por Mehlich-1, fração de P disponível ou que poderá ser disponibilizada para as plantas (Novais et al., 2007). Os tratamentos com fertilizantes organominerais apresentaram, em média, concentrações de 25,4% (P-água) e 20,1% (P-Mehlich-1) maiores que as respectivas médias dos tratamentos com SFT (Tabela 8).

Quando comparados com fertilizantes solúveis como o SFT, foram relatadas maiores concentrações de P disponível no solo proporcionadas por fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões (Lustrosa Filho et al., 2019; Lustrosa Filho et al., 2020; Li et al., 2020), fertilizante organofosfatado à base de cama de frango (Frazão et al., 2019) e MAP revestido com ácidos orgânicos (Teixeira et al., 2016).

Tabela 8. Fósforo extraído em água e Mehlich-1 no solo após o cultivo do milho submetido à adubação fosfatada independente das proporções de biocarvão/SFT no fertilizante

Fonte de P	-----P-água (mg dm ⁻³)-----		----P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)----	
	Revestimento	Mistura	Revestimento	Mistura
BPC+SFT	7,5 Ba	6,6 Ab	65,7 Ba	61,0 Bb
BCA+SFT	8,6 Aa	6,8 Ab	70,4 Aa	68,4 Aa
BCE+SFT	6,8 Ca	5,5 Bb	66,3 Ba	63,2 Bb
SFT	5,2 ^(-1,77**)		52,6 ^(-13,23**)	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$). (n): estimativa do contraste SFT vs ((BPC+SFT) + (BCA+SFT) + (BCE+SFT)) (3+,---). **: Média do tratamento controle difere em relação à média do fatorial (Teste F, $p \leq 0,01$).

Devido à alta solubilidade em água do SFT, quando aplicado ao solo, em contato com água, o P é liberado rapidamente aumentando os níveis de P em solução (Teixeira et al., 2016). No entanto, a absorção de P no início do cultivo é baixa devido ao reduzido desenvolvimento radicular (Li et al., 2020) e o P em solução que não é

absorvido pelas plantas, com o tempo, é mais propenso a diminuir devido à adsorção de P pelos minerais da fração argila, especialmente em solos tropicais com elevada concentração de óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Novais e Smyth, 1999; Guedes et al., 2016). Essa menor disponibilidade do P apresentado pelo SFT no final do experimento explica a menor eficiência desse fertilizante.

De modo geral, os fertilizantes organofosfatados produzidos a partir de BCA proporcionaram as maiores disponibilidades de P no solo após o cultivo (Tabela 8), mesmo apesar de as plantas de milho terem recuperado maior quantidade de P desses fertilizantes (Tabela 6). Isso pode ser atribuído à menor solubilidade em água apresentada por esses fertilizantes (Tabela 2), o que proporciona uma liberação mais lenta de P reduzindo as perdas por adsorção (Teixeira et al., 2016). Outro fator determinante pode ser a maior concentração de P no BCA (Tabela 1), o qual é menos solúvel que a fração mineral de P adicionada no fertilizante proporcionando um maior efeito residual.

Quanto ao modo de preparo do fertilizante, fertilizantes revestidos por biocarvões levaram à maior disponibilidade de P, exceto para fertilizantes produzidos a partir de BCA, no qual não foi verificada diferença entre os modos de preparo. Isso pode ter se dado pelo fato de o revestimento por biocarvão promover uma maior barreira física reduzindo o contato do P com os colóides do solo (Teixeira et al., 2016), o que minimiza as perdas por adsorção (Novais e Smyth, 1999).

O aumento da proporção biocarvão/SFT proporcionou aumento das concentrações de P extraídas em água e Mehlich-1 independente do biocarvão utilizado. A proporção de biocarvão/SFT de 30% promoveu maior disponibilidade de P (Tabela 9). Conforme mostrado na Tabela 2, o aumento da proporção biocarvão/SFT promove redução da solubilidade em água dos fertilizantes, o que proporciona uma redução da taxa de liberação mantendo o P por mais tempo disponível no solo (Frazão et al., 2019; Teixeira et al., 2016).

Os fertilizantes produzidos a partir de BCA na proporção de 30% apresentaram características satisfatórias como fertilizantes com proteção integrada. O padrão de liberação lenta de P destes fertilizantes foi suficiente para atender a demanda da cultura do milho, o qual apresentou maior eficiência agrônômica e recuperação de P, além de manter maior quantidade de P disponível após a colheita. Esse maior efeito residual pode ser importante para ajudar atender a demanda de cultivos seguintes (Lustrosa

Filho et al., 2020).

Tabela 9. Fósforo no solo extraído em água e Mehlich-1 após o cultivo do milho submetido à adubação fosfatada independente do modo de preparo

Fonte de P	Proporção biocarvão/SFT (%)		
	10	20	30
P-água (mg dm ⁻³)			
BPC+SFT	5,3 Bc	6,9 Bb	9,0 Aa
BCA+SFT	6,5 Ac	7,6 Ab	9,3 Aa
BCE+SFT	5,0 Bc	5,7 Cb	7,6 Ba
P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)			
BPC+SFT	58,6 Ac	62,0 Bb	69,4 Ca
BCA+SFT	59,8 Ac	67,1 Ab	81,4 Aa
BCE+SFT	57,8 Ac	63,9 Bb	72,6 Ba

Médias seguidas de mesma letra maiúscula para colunas e minúscula para linhas não diferem estatisticamente entre si (Tukey, $p > 0,05$).

4. CONCLUSÕES

Em comparação ao SFT, os fertilizantes organofosfatados à base de biocarvões apresentaram maior eficiência agronômica, recuperação de P e maior poder residual para safras futuras.

Dentre os fertilizantes organofosfatados, os fertilizantes produzidos a partir de BCA destacaram-se entre as maiores médias de eficiência agronômica e recuperação de P, além de apresentar maior quantidade de P disponível no solo após a colheita.

Quanto ao modo de preparo, os fertilizantes produzidos no modo de revestimento promoveram a maior disponibilidade de P no solo após a colheita. No entanto, quanto à eficiência agronômica e recuperação de P, somente fertilizantes produzidos a partir de BCE apresentaram diferença entre si, no qual os fertilizantes produzidos no modo de revestimento apresentaram maiores médias.

Considerando a maior eficiência agronômica e recuperação de P, a proporção de 30% de biocarvão/SFT mostrou-se mais eficiente, além de promover maior efeito residual de P.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, T.; Pcojeski, E.; Nesi, C.N.; Oliveira, J.P.M.; Silva, L.S. Eficiência de fertilizante fosfatado protegido na cultura do milho. **Scientia Agraria**, v.17, p. 29-35, 2016.
- Alvarez V, V.H.; Alvarez, G.A.M. Comparações de médias ou testes de hipóteses? Contrastes! **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2006.
- ASTM. Standard Test Method for Density , Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, p. 1-6, 2014.
- Borna, M.L.; Müller-Stöver, D.S.; Liu, F. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types. **Science of The Total Environment**, v.627, p. 963-974, 2018.
- Corrêa, J.C.; Rebellatto, A.; Grohskopf, M.A.; Cassol, P.C.; Hentz, P.; Rigo, A.Z. Soil fertility and agriculture yield with the application of organomineral or mineral fertilizers in solid and fluid forms. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.53, p.633-640, 2018.
- Enders, A.; Lehmann, J. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p. 1042-1052, 2012.
- Figueiredo, C.C.; Barbosa, D.V.; Oliveira, S.A.; Fagioli, M.; Sato, J.H. Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho. **Revista Ciência Agronômica**. v. 43, p.446-452, 2012.
- Fink, J.R.; Inda, A.V.; Bavaresco, J.; Barrón, V.; Torrent, J.; Bayer, C. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil & Tillage Research**, v.155, p.62-68, 2016.
- Frazão, J.J.; Benites, V.M.; Ribeiro, J.V.S.; Pierobon, V.M.; Lavres, J.; Agronomic effectiveness of a granular poultry litter-derived organomineral phosphate fertilizer in tropical soils: soil phosphorus fractionation and plant responses. **Geoderma**, v. 337, p. 582-593, 2019.
- Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, C.; Bibens, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 2061-2069, 2008.
- Grohskopf, M.A.; Corrêa, J.C.; Fernandes, D.M.; Benites, V.M.; Teixeira, P.C.; Cruz, C.V. Phosphate fertilization with organomineral fertilizer on corn crops on a

- Rhodic Khandiudox with a high phosphorus content. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.54, e00434, 2019.
- Guareschi, R.F.; Gazolla, P.R.; Perin, A.; Santini, J.M.K. Adubação antecipada na cultura da soja com superfosfato triplo e cloreto de potássio revestidos por polímeros. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, p.643-648. 2011.
- Guedes, R.S.; Melo, L.C.A.; Vergütz, L.; Rodríguez-Vila, A.; Covelo, E.F.; Fernandes, A.R. Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. **Soil and Tillage Research**, v. 162, p. 46-54, 2016.
- Jeffery, S.; Abalos, D.; Prodana, M.; Bastos, A.C.; van Groenigen, J.W.; Hungate, B.A.; Verheijen, F. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. **Environmental Research Letters**, v.12, 053001, 2017.
- Jiang, J.; Bish, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139-147, 2015.
- Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London; Sterling, VA : Earthscan 2009., editor. 2009.
- Leite, J.N.F.; Cruz, M.C.P.; Ferreira, M.E.; Andrioli, I.; Braos, L.B. Frações orgânicas e inorgânicas do fósforo no solo influenciadas por plantas de cobertura e adubação nitrogenada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, p. 1880-1889, 2016.
- Letey, J. **Measurement of contact angle, water drop penetration time and critical surface tension**. In: Proc. Symp. Water Rep. Soils, Riverside, 1968. Univ. of Calif., 1969. p. 43-48.
- Li, H.; Li, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-8, 2020.
- Lima, J.S.S.; Silva, S.A.; Oliveira, R.B.; Avelino, R.C.; Xavier, A.C. Variabilidade temporal da precipitação mensal em Alegre - ES. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 39, p. 327-332, 2008.
- Liu, Y.; Zhu, Z.Q.; He, X.S.; Yang, C.; Du, Y.Q.; Huang, Y.D.; Su, P.; Wang, S.; Zheng, X.; Xue, Y.J. Mechanisms of rice straw biochar effects on phosphorus sorption characteristics of acid upland red soils. **Chemosphere**, v.207, p.267-277, 2018.

- Lustosa Filho, J.F.; Barbosa, C.F.; Carneiro, J.S.S.; Melo, L.C.A. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: visualization, chemical assessment and availability to plants. **Soil and Tillage Research**, v.194, p.104298. 2019.
- Lustosa Filho, J.F.; Carneiro, J.S.da S.; Barbosa, C. F.; Lima, K.P.de.; Leite, A.A.; Melo, L.C.A. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. **Science of the Total Environment**, v. 709; p. 136028, 2020.
- Lustosa Filho, J.F.; Penido, E.S.; Castro, P.P.; Silva, C.A.; Melo, L.C.A. Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.9043-9052, 2017.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília- DF; 2014.
- Murphy, J., Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1999, 399 p.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fósforo. In:_____. **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- Prezotti, L.C.; Oliveira, J.; Gomes, J.; Dadalto, G. **Manual de recomendação de calagem e adubação para o estado do Espírito Santo**: 5. ed. Vitória: SEEA; INCAPER; CEDAGRO, 2007. 305p
- Resende, A.V.; Furtini Neto, A.E.; Alves, V.M.C.; Muniz, J.A.; Curi, N.; Fquin, V.; Kimpara, D.I.; Santos, J.Z.L.; Carneiro, L.F. Fontes e modos de aplicação de fósforo para o milho em solo cultivado da região do cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.453-466, 2006.
- Sá, J.M.; Jantalia, C.P.; Teixeira, P.C.; Polidoro, J. C.; Benites, V.M.; Araújo, A.P. Agronomic and P recovery efficiency of organomineral phosphate fertilizer from poultry litter in sandy and clayey soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.52, p.786-793, 2017.
- Silva, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de

- Janeiro: Embrapa Solos.: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627p.
- Singh, B.; Dolk, M.M.; Shen, Q.; Camps-Arbestain, M. **Biochar pH, electrical conductivity and liming potential**. In, Singh, B.; Camps-Arbestain, M.; Lehmann, J. Biochar: a guide to analytical methods. CSIRO Publishing, CRC Press/Taylor and Francis Group. p. 23-38, 2017.
- Sousa, D.M.G.; Lobato, E. **Adubação fosfatada em solos da região do Cerrado**. Piracicaba, Potafos, 2003. 16p. (Informações Agronômicas, 102)
- Teixeira, P. C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**—3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017. 573 p.
- Teixeira, R. S.; Silva, I.R.; Sousa, R.N.; Mattiello, E.M.; Soares, E.M.B. Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v.16, p.1097-1112, 2016.
- Teixeira, W.G.; Sousa, R.T.X.; Korndörfer, G.H. Resposta da cana-de-açúcar a doses de fósforo fornecidas por fertilizante organomineral. **Bioscience Journal**, v.30, p.1729-1736, 2014.
- Yeomans, J.C.; Bremner, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, p. 1467-1476, 1988.