

DENISON QUEIROZ POGORZELSKI

**GRANULAÇÃO DO SUPERFOSFATO TRIPLO COM BIOCARVÃO:  
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE P E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

P746g  
2017 Pogorzelski, Denison Queiroz, 1986-  
Granulação do superfosfato triplo com biocarvão : cinética  
de liberação de P e eficiência agrônômica / Denison Queiroz  
Pogorzelski. – Viçosa, MG, 2017.  
vi, 35f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Leonardus Vergütz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Desempenho - Adubos e fertilizantes. 2. *Brachiaria  
brizantha*. 3. Fósforo. 4. Resíduos orgânicos. I. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de  
Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.8

DENISON QUEIROZ POGORZELSKI


**GRANULAÇÃO DO SUPERFOSFATO TRIPLO COM BIOCÁRVÃO: CINÉTICA DE  
LIBERAÇÃO DE P E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Solos e Nutrição de Plantas, para  
obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2017.

  
Maurício Dutra Costa

  
Wedisson Oliveira Santos

  
Leônidas Carrijo Azevedo Melo  
(Coorientador)

  
Leonardus Vergütz  
(Orientador)

*“Não fiz o melhor, mas fiz tudo para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes”.*

*Martin Luther King*

*À minha esposa, filho e pais, os quais me apoiaram nesta jornada. À agricultura brasileira e seus integrantes. E não menos importante ao leitor deste trabalho, que o escolheu dentre tantos para dividir informações.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao MEC e à Fundação CAPES pelo apoio financeiro. A UFV e ao DPS, pela infraestrutura oferecida.

Agradeço aos professores que ministraram e ministram suas aulas com afinco, rigor e amor.

Aos laboratoristas e amigos do DPS, Paulo Rodrigues, Carolina Benjamin, Marcus Barros, Fabiane Carvalho Ballotin, Pablo Azevedo e Carlos da Fonseca, agradeço pela ajuda, pela companhia e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos colegas e amigos de pós-graduação, Giovane Copati, Vinicius José Ribeiro, Gustavo Franco de Castro e Jose Alexander Rodrigues, agradeço a ajuda no desenvolver da pesquisa e estudos.

Ao orientador Leonardus Vergütz, aos coorientadores Wedisson Oliveira Santos, Edson Marcio Mattiello e Leônidas Carrijo Azevedo Melo, agradeço pelas contribuições para a realização deste trabalho.

A todos um sincero obrigado!

## SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	3
2.1. <i>Produção e caracterização do biocarvão</i> .....	3
2.2. <i>Produção e caracterização dos fertilizantes</i> .....	5
2.3. <i>Cinética de liberação de P</i> .....	6
2.4. <i>Ensaio biológico</i> .....	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
3.1. <i>Caracterização do biocarvão e superfosfato triplo</i> .....	10
3.2. <i>Caracterização física e cinética de liberação de P dos diferentes grânulos de superfosfato triplo</i> .....	15
3.3. <i>Ensaio biológico</i> .....	18
4. CONCLUSÃO.....	22
5. INFORMAÇÃO DE SUPORTE.....	23
<i>Seção 1. Produção e caracterização dos materiais</i> .....	23
<i>Seção 2. Ensaio biológico</i> .....	27
6.REFERÊNCIAS.....	31

## RESUMO

POGORZELSKI, Denison Queiroz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Granulação do superfosfato triplo com biocarvão: cinética de liberação de P e eficiência agronômica.** Orientador: Leonardus Vergütz. Coorientadores: Edson Marcio Mattiello e Leônidas Carrijo Azevedo Melo.

A adubação fosfatada apresenta baixa eficiência, principalmente em solos tropicais. Diante deste problema, o presente trabalho visa produzir um fertilizante organomineral de eficiência melhorada. Para tanto, foram sintetizados diferentes fertilizantes de superfosfato triplo (ST) granulados com biocarvão (BC). A matéria-prima utilizada na síntese do BC foi resíduo de madeira de *Eucalyptus sp.*, a pirólise foi realizada a 350° C por 1 h. Os grânulos de ST foram granulados na forma misturada ou revestida com BC. A adição de BC consistiu de cinco proporções (5,10,15,20 e 25 % m/m). A área superficial específica (BET), volume poroso e o tamanho de poros do BC e dos grânulos sintetizados foram mensurados por adsorção de N<sub>2</sub>. As fases cristalinas e os grupos funcionais do BC e ST foram investigados por difração de raio X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), respectivamente. Os elementos constituintes do BC e ST foram dosados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). Os grânulos foram submetidos a ensaio de cinética de liberação de P sob fluxo contínuo de água. O ST liberou 94 % do conteúdo de P em 1,5 h, enquanto o grânulo revestido com 25 % de biocarvão liberou 30 % do P no mesmo tempo. O revestimento dos grânulos com BC possibilitou maior redução da cinética de liberação por efeito da proteção física. Para avaliar a eficiência agronômica foi conduzido em casa de vegetação um ensaio biológico com *Brachiaria brizantha*, utilizando dois solos de texturas contrastantes. Concluiu-se com o ensaio biológico que a adição de BC ao ST aumentou a eficiência da adubação fosfatada, superando o ST comercial. Entretanto, o ganho de eficiência pode estar relacionado tanto à redução de cinética de liberação de P como também a outros fatores, como a interação entre o BC e o solo. O que sugere a necessidade de outros trabalhos para investigar os fatores que atuam sobre a eficiência de fertilizantes organominerais e suas interações no sistema fertilizante-solo-planta.

## ABSTRACT

POGORZELSKI, Denison Queiroz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Granulation of triple superphosphate with biochar: kinetics of P release and agronomic efficiency.** Adviser: Leonardus Vergütz. Co-advisers: Edson Marcio Mattiello and Leônidas Carrijo Azevedo Melo.

Phosphate fertilization presents low efficiency, mainly in tropical soils. In relation to this problem, the present study aims to produce an organomineral fertilizer of increased efficiency. For this, different fertilizers of triple superphosphate (TS) granulated with the biochar (BC) were synthesized. The raw material used in the BC synthesis was *Eucalyptus sp.* pyrolyzed at 350 °C for 1 h. The TS granules were mixed or coated with the BC. The addition of the BC consisted of 5 doses (5, 10, 15, 20 and 25% w/w). Specific surface area (BET), pore volume and pore size of the BC and also the synthesized granules were measured by adsorption of N<sub>2</sub>. Crystalline phases and functional groups of the BC and the TS were investigated by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR/ATR), respectively. The constituent elements of the BC and the TS were measured by optical emission spectrometry (ICP-OES). The granules were placed in a kinetic assay with continuous flow of water. The TS releases 94% of the P content in 1,5 hours while the coated granule (25 % BC) releases 30% of the P for the same time. Coating of the granules with the BC allowed the greater reduction of the release kinetics by the effect of physical protection. To evaluate the agronomic efficiency a biological experiment with *Brachiaria brizantha* was conducted in a greenhouse using two soils (sandy and clayey). Bioassay shows that addition of biochar to triple superphosphate increases the efficiency of phosphate fertilization, surpassing the commercial TS. However, the efficiency gain can be associated to the reduction of P release kinetics, as well as to other factors, such as the interaction between the BC and soil. This suggests the need more works to investigate the factors that affecting the efficiency of organomineral fertilizers and their interactions in the fertilizer-soil-plant system.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas cinco décadas a produção de alimentos tornou-se altamente dependente da aplicação de fertilizantes solúveis, como os fosfatados (TILMAN et al., 2002). Conseqüentemente, a indústria de fertilizantes e a agricultura tornaram-se os maiores consumidores de rocha fosfatada (SMIL, 2000). Entretanto, o setor agrícola apresenta pouca eficiência no uso do P, em outras palavras, a maior parte do P aplicado na forma de fertilizante não é recuperado pelas plantas.

A eficiência de recuperar P é uma característica intrínseca de cada planta (DECHASSA et al., 2003). Por exemplo, a cultura da cenoura apresenta reduzida eficiência de recuperação de P, para essa cultura atingir boa produtividade (60 t/ha de raiz) requer doses elevadas de P (200 kg/ha de P) e recupera menos de 5 % do P aplicado (ASSUNÇÃO; CLEMENTE; AQUINO, 2016). Adicionalmente, culturas como soja e milho recuperam em média 35 % do P aplicado (MARTHA; LOURIVAL VILELA; SOUSA, 2008).

Entretanto, a eficiência da adubação fosfatada não é influenciada somente pelo tipo de planta, mas também pelo tipo de solo. As menores eficiências de adubação fosfatada são comumente observadas em solos tropicais (ROY et al., 2016), os quais possuem elevados teores de argila de baixa atividade. Essas características impactam sobre a disponibilidade de P e conseqüentemente, sobre a eficiência da adubação fosfatada. O elevado grau de intemperismo dos solos tropicais resulta no predomínio de oxihidroxidos de  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  no complexo de troca (NOVAIS & SMYTH, 1999). Estes cátions metálicos adsorvem o fosfato ( $PO_4^{-3}$ ) oriundo da fertilização, tornando-o menos disponível às plantas. Quando um oxigênio do  $PO_4^{-3}$  liga-se a um átomo metálico (Fe ou Al) forma-se uma ligação monodentada, se dois oxigênios ligam-se a um átomo metálico forma-se a ligação bidentada, quando a ligação ocorre entre dois oxigênios e dois átomos metálicos a mesma denomina-se binucleada, a energia de ligação entre o fosfato e o metal cresce na ordem monodentada < bidentada < binucleada, logo a possibilidade de dessorção do fosfato aumenta de forma inversamente a energia de ligação (PARFITT, 1979; PARFITT, 1989). Em função destes fenômenos de troca de ligantes, os solos tropicais são ávidos por fosfato e conhecidos como solos fixadores de P (ROY et al., 2016).

Os ácidos orgânicos, como o ácido oxálico e o húmico reduzem a adsorção de P em solos altamente intemperizados (ANDRADE et al., 2003). Estes compostos

orgânicos são adsorvidos pelo solo, competindo pelos mesmos sítios de adsorção do fosfato, resultando em maior disponibilidade de P às plantas (HAYNES, 1984). As contribuições positivas que as substâncias orgânicas proporcionam aos solos ressalta a importância do manejo de materiais orgânicos em solos tropicais.

Atualmente, o material orgânico Biocarvão (BC) tem chamado a atenção da comunidade científica, devido apresentar várias aplicabilidades, como o sequestro de carbono, redução de emissão de gases de efeito estufa e de atuar como condicionador de solos. O BC é um produto obtido a partir da degradação térmica de resíduos orgânicos na ausência de oxigênio (pirólise). Além disso, BCs pirolisados em baixas temperaturas apresentam ácidos orgânicos, como os ácidos fúlvicos e húmicos (DIAS et al., 2010), os quais reduzem a adsorção de fosfato por mecanismos de complexação do  $Al^{3+}$  (ALLING et al., 2014) e do  $Fe^{3+}$ , aumentando a disponibilidade de P no solo (CUI et al., 2011). Contudo, a aplicação do BC de forma isolada, torna-se inviável e pouco provável para atender grandes áreas de cultivos anuais. Parte dessa inviabilidade é associada ao elevado custo de transporte do BC, aplicação e incorporação ao solo, devido a baixa densidade do material.

Diante do exposto, a integração do BC aos fertilizantes seria uma alternativa para viabilizar seu uso em larga escala e proporcionar uma possível melhora na eficiência de fertilizantes. Alguns trabalhos reportam ganhos de eficiência quando aplicado fertilizantes que contêm BC integrado, como o trabalho de Guimarães et al. (2016), que observou maior recuperação de  $N-NH_4^+$  pelas plantas. Contudo, poucos são os trabalhos que avaliaram fertilizantes fosfatados integrados com BC (KHAN et al., 2008; KIM; HENSLEY; LABBÉ, 2014; ZHAO et al., 2016), e este número diminui para trabalhos que avaliam o desempenho agrônomico destas fontes. Portanto, ainda não é claro se o BC quando integrado ao fertilizante fosfatado influencia a eficiência da adubação.

O objetivo deste estudo visa avaliar a eficiência agrônomico de fertilizante fosfatado granulado com BC em relação ao ST comercial e investigar a influência da adição de BC sobre a cinética de liberação de P no fertilizante.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Produção e caracterização do biocarvão

Para a produção do BC, visou-se a obtenção de um produto semelhante ao carvão vegetal comercial oriundo de madeira de eucalipto, devido este ser um resíduo abundante em todo o território brasileiro. Para tanto, utilizou-se amostras de madeira de eucalipto (*Eucalyptus sp.*), que foram trituradas, obtendo-se dimensões médias de 2,0 x 1,5 x 0,7 cm (Informação de suporte, Figura S1.1.2). O material foi seco em estufa de circulação de ar forçada a 105 °C até peso constante. Após secagem, o material foi submetido à pirólise lenta, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura de tratamento, que foi de 350 °C por 1 h. A escolha da temperatura foi baseada na temperatura média de pirólise comumente utilizada para produção de carvão vegetal comercial, adicionalmente, BCs pirolisados em baixas temperaturas possuem atributos químicos interessantes, como maior capacidade de troca catiônica (CTC) e maior capacidade de troca aniônica (CTA). A escolha da taxa de aquecimento foi baseada na literatura, onde indica ganhos de área superficial específica para taxa de 10° C min<sup>-1</sup> quando comparadas a outras taxas (LIN; YAN; SHENG, 2016). Após pirólise o biocarvão foi moído em moinho de discos, e passado em peneira com abertura de 90 µm (170 mesh).

A umidade (U), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e rendimento (R) foram determinados conforme descrito em ASTM (2011), o carbono fixo (CF) foi obtido conforme a equação 1:

$$CF \% = 100 \% - (U \% + MV \% + CZ \%) \quad (1)$$

Em que, CF % é a proporção de carbono fixo ou fixado (carbono menos lábil), U % é a proporção de umidade, MV % é a proporção de materiais voláteis, CZ % é a proporção de cinzas (UCHIMIYA et al., 2011; ZHAO et al., 2013). A densidade aparente (Da) foi obtida conforme descrito em ASTM (2014). O conteúdo elementar de C, H, N e S foi determinado por analisador elementar, sendo o Oxigênio (O %) obtido conforme equação 2:

$$O \% = 100 \% - (C \% + H \% + N \% + CZ \%) \quad (2)$$

Em que, O % é a proporção de Oxigênio, C % é a proporção de Carbono, H % é a proporção de Hidrogênio, N % é a proporção de Nitrogênio, CZ % é a proporção de cinzas do BC (CALVELO PEREIRA et al., 2011).

A determinação da condutividade elétrica (CE) e pH da suspensão em água foi realizada considerando a relação 1:20 (m/v), após agitação (90 rpm) intermitente por 24 h (ZHAO et al., 2013). Para avaliar a capacidade de adsorção de P pelo BC, adicionaram-se 25 mL de soluções contendo 0; 5; 10; 20; 35; 50; 75; 100; 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> de P a 0,2 g de BC em tubos polipropileno de 50 ml. A fonte utilizada de P foi o sal KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Merck). As misturas foram agitadas por 24 h a 25 °C, filtradas em filtro de acetato de celulose (diâmetro do filtro 47 mm, diâmetro de poro 0,45 µm), e o P remanescente dosado no extrato por espectrometria de absorção molecular (BRAGA, J. M.; DEFELIPO, 1974). A quantidade adsorvida de P pelo BC foi calculada conforme equação 3.

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (3)$$

Em que, Q<sub>e</sub> é a quantidade de P adsorvido por unidade de massa do BC (mg g<sup>-1</sup>), V é o volume da solução de fosfato adicionada (L), C<sub>i</sub> é a concentração inicial da solução de fosfato adicionada (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> é a concentração de equilíbrio do P em solução (mg L<sup>-1</sup>) e m é a massa de BC (g).

O BC foi submetido à digestão descrita por Enders & Lehmann (2012), posteriormente foi determinada a concentração de alguns elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A determinação da CTC foi baseada no princípio de troca, impregnando o BC com amônio (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) e posterior troca com K<sup>+</sup> (KCl) (SONG; GUO, 2012). Realizou-se a análise de difratometria de raio X (DRX) no BC (pó), para identificar possíveis fases cristalinas, para tanto, empregou-se o equipamento Shimadzu XRD-6000, com cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-Kα<sub>1</sub> com λ = 1,5406 Å e passo de 0,02 ° s<sup>-1</sup>, com ângulo de varredura da amostra 2θ entre 4 e 70 °. Para a investigação qualitativa de grupos funcionais, realizou-se a análise de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), utilizou-se o Espectrômetro Jasco, modelo

FT/IR-4100. Os espectros foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 256 varreduras.

A área superficial específica (ASE) foi estimada pela adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (Quantachrome, modelo NOVA 2200e) pelo modelo de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) ( $P/P_0$  entre 0,05-0,25). As amostras em análise foram preparadas conforme descrito pela ASTM (2012). O tamanho e distribuição de poros foram estimados pelo modelo de BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) na amplitude 0,99-0,50 de pressão relativa na isoterma de dessorção. Os dados foram processados pelo software NOVWin.

## *2.2. Produção e caracterização dos fertilizantes*

O fertilizante ST foi utilizado como fonte de P, sendo o mesmo moído e passado em peneira de 250  $\mu\text{m}$  (60 mesh). O ST e BC em pó foram adicionados em granulador rotativo inclinado ( $45^\circ$ ) (Informação de suporte, Figura S1.2.1). Utilizou-se como aglutinante uma solução de sacarose (20%), que foi pulverizada sobre a mistura durante a granulação. Os grânulos foram secos em estufa a 105  $^\circ\text{C}$  até peso constante. Produziram-se grânulos considerando duas formas de adição do BC ao ST, em mistura ou revestimento, para diferentes proporções BC/ST (5, 10, 15, 20 e 25 % m/m) compondo os fertilizantes, mais o ST puro (ST). Obtendo-se onze diferentes grânulos de ST, como apresentados na Tabela 1.

O fertilizante ST comercial foi submetido à digestão ácida (nitríco-perclórica) conforme descrito em Embrapa (2009). A dosagem de alguns elementos foi realizada em espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) (Informação de suporte, Tabela S1.1.2). A análise de DRX foi realizada em amostra de ST (pó), para caracterizar as principais fases cristalinas de ocorrência no mesmo, para tanto, empregou-se o equipamento Shimadzu XRD-6000, com cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do  $\text{Cu-K}\alpha_1$  com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  e passo de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ , com ângulo de varredura da amostra  $2\theta$  entre 4 e 70  $^\circ$ . Realizou-se investigação qualitativa de grupos funcionais por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, (amostra em pó) com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), empregou-se o Espectrômetro Jasco, modelo FT/IR-4100. Os espectros foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 256 varreduras.

Após síntese, secagem e separação granulométrica (3,35 – 4,00 mm), os grânulos foram caracterizados quanto aos teores de P, por método de extração de P total (nitro-perclórica, relação 1:4 HClO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>), P em CNA+H<sub>2</sub>O (pH 7) e P extraído em H<sub>2</sub>O (Embrapa, 2009), o P contido nos extratos foi dosado pelo método do molibdato de amônio (Embrapa, 2009). Estes dados são apresentadas na Informação de Suporte (Tabela S1.2.1).

**Tabela 1.** Constituintes e codificação de grânulos de superfosfato triplo (ST), considerando duas formas de adição de biocarvão (BC) e cinco proporções BC/ST.

Forma de adição do BC	Constituintes (%)		Codificação
	ST	BC	
Sem adição	100	0	ST
	95	5	M-5
	90	10	M-10
	85	15	M-15
	80	20	M-20
Mistura	75	25	M-25
	95	5	R-5
	90	10	R-10
	85	15	R-15
	80	20	R-20
Revestimento	75	25	R-25

Para estimar a área superficial específica (ASE) foram selecionados os grânulos correspondentes aos materiais com maior, menor e intermediário teor de BC, incluindo o ST (ST; M-5; M-15; M-25; R5; R-15 e R-25). A ASE foi estimada por meio da adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K (Quantachrome, modelo NOVA 2200e) pelo modelo BET (P/P<sub>0</sub> entre 0,05-0,25), as amostra e análises foram preparadas conforme ASTM (2012). O tamanho e distribuição de poros foi estimado pelo modelo BJH na amplitude 0,50-0,99 de pressão relativa na isoterma de adsorção, os cálculos foram processados pelo software NOVWin.

### 2.3. Cinética de liberação de P

O estudo cinético de liberação de P foi realizado em sistema de fluxo contínuo com água deionizada. O sistema é composto por reservatórios de soluções, bomba de pistão (HPLC – Thermo Scientific, ultimate 3000), reator de acrílico (volume interno de 17 ml) montado sobre agitador magnético (250 rpm) e coletor automático de frações (Gilson, FC 203B fraction collector) (BENÍCIO et al., 2016). Foi adicionado ao reator

um grânulo de cada fertilizante para cada avaliação, sendo o fluxo de água mantido constante ( $1 \text{ ml min}^{-1}$ ). Na saída do reator foi colocado um filtro de acetato de celulose de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  (diâmetro de poro), objetivando impedir a saída de partículas do reator. O P contido nas frações foi dosado por espectrometria de absorção molecular (BRAGA, J. M.; DEFELIPO, 1974). O ensaio foi realizado com grânulos de cada fertilizante, previamente analisados, para que contivessem o mesmo conteúdo de P. As curvas de cinética foram obtidas através de dados médios, oriundo de quatro repetições por tipo de fertilizante. Os fertilizantes selecionados para este ensaio foram os grânulos com maior, menor e intermediário teor de BC, incluindo o ST (ST, M-5, M-15, M-25, R5, R-15 e R-25).

Utilizou-se o modelo exponencial proposto por Korsmeyer & Peppas (1983) (Equação 4) para modelar o comportamento cinético da liberação de P dos fertilizantes. Através dos parâmetros cinéticos do modelo é possível inferir sobre a cinética de liberação de P e o mecanismo de liberação que está atuando (WU; LIU, 2008; BORTOLIN et al., 2013).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4)$$

Em que,  $M_t / M_\infty$  é a fração de P liberada,  $k$  é a constante de cinética,  $t$  é o tempo de liberação e  $n$  é o expoente difusional. O parâmetro  $n$  remete ao tipo de mecanismo que atua sobre a liberação de P. O valor de  $n$  permite inferir qual foi o mecanismo predominante na liberação de P, podendo ser o mecanismo de difusão, mecanismo anômalo e o mecanismo de transporte de Caso-II. O mecanismo difusional atua devido ao gradiente de concentração de P entre a solução e grânulo. O mecanismo anômalo é caracterizado pela atuação do efeito da matriz que compõe o grânulo (intumescimento/relaxamento e erosão devido à hidratação) e o efeito de difusão, ou seja, ambos ocorrem simultaneamente, e não é possível distinguir a magnitude de participação de cada fenômeno. O mecanismo de transporte de Caso-II indica o domínio de liberação devido ao efeito do intumescimento/relaxamento da matriz que compõem o grânulo, ou seja, é a matriz do grânulo quem controla os mecanismos de liberação de P. De acordo com os trabalhos de Ritger & Peppas (1987) e Peppas & Sahlin (1989), os valores de  $n$  são apresentados para formas geométricas esféricas (grânulos de fertilizantes) da seguinte forma: valores de  $n \leq 0,43$  indicam que o

mecanismo de liberação é predominantemente a difusão, na amplitude de  $0,43 < n < 0,85$  o mecanismo de transporte é anômalo e para valores de  $n > 0,85$  o mecanismo de transporte é denominado Caso-II. O conhecimento do tipo de mecanismo de liberação permite inferir sobre o efeito que a matriz do fertilizante imprime sobre a liberação de P. Quando prepondera o mecanismo de liberação de Caso-II ( $n > 0,85$ ) sabe-se que a matriz do grânulo tem forte influência à retardação da liberação de P.

#### 2.4. Ensaio biológico

Para avaliar a eficiência agrônômica do fertilizante granulado com BC foi conduzido ensaio em ambiente protegido, utilizando *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu* como planta teste em dois Latossolos vermelho-amarelos, com texturas contrastantes (19 % e 62 % de argila) (Tabela 2).

Em vasos plásticos com 2 dm<sup>3</sup> de solo, a dose de corretivo de acidez utilizada em ambos os solos foi correspondente a 2 t/ha. A fertilização com P foi realizada de forma localizada (4 cm abaixo da plântula) na dose de 64 mg/dm<sup>3</sup> de fertilizante. Após a adubação fosfatada foi realizado o transplante das mudas de Marandu e fertilização com os demais nutrientes conforme recomendação de Novais et al. (1991). Foram transplantadas seis plântulas por vaso (3 d após emissão da radícula). Após 7 d do transplante foi realizado o desbaste, ficando 4 plantas/vaso. A irrigação foi realizada com água deionizada e com auxílio de uma balança adicionou-se água até atingir massa previamente calculada, que correspondia a 70 % da capacidade máxima de retenção de água de cada solo.

O ciclo do cultivo foi de 90 d, constando de 3 cortes, aos 50, 70 e 90 d após transplante. Os cortes foram realizados a 6 cm da superfície do solo. Após o corte, o material vegetal foi lavado rapidamente com água deionizada, seco em estufa com circulação de ar forçado a 68 °C por 96 h, pesado, moído em moinho de Willey e peneirado em peneira com 20 mesh (850 µm). Após o preparo das amostras de tecido vegetal, as mesmas foram submetidas à digestão nítrico-perclórica (Embrapa, 2009). A dosagem de P foi realizada por espectrometria de absorção molecular (BRAGA, J. M.; DEFELIPO, 1974).

A literatura reporta muitas formas (equações) de obterem-se índices de eficiência agrônômica para fertilizantes (DOBERMANN, 2005). Para tanto, este trabalho empregou o índice de eficiência agrônômico denominado de Equivalente de Superfosfato Triplo (EqST), o qual foi proposto Goedert, W., Sousa, D. e Rein, T

(1986) (Equação 5). O índice baseia-se na comparação entre a produtividade obtida com a fonte em teste e a produtividade obtida com o fertilizante controle (ST), sendo esta última oriunda de uma curva de resposta. A obtenção do EqST a partir de uma curva de resposta tem a vantagem de permitir a condução do ensaio com doses de P variáveis para as fontes em testes. Outra vantagem, o EqST não apresenta grande variação quando obtido em diferentes pontos da curva de resposta, o que torna este índice uma ferramenta robusta para comparação entre fertilizantes (GOEDERT, W., SOUSA, D., REIN, T., 1986). As variáveis que geraram os índices (EqST) foram a produtividade e conteúdo de P acumulados durante o ciclo de cultivo. Os cálculos procederam de acordo com a Equação 5.

$$EqST (\%) = \frac{X_1}{X_2} 100 \quad (5)$$

Em que,  $X_1$  corresponde a dose<sub>n</sub> de P total contida no fertilizante em teste para obter a produtividade  $Y_1$ . O termo  $X_2$  corresponde a dose<sub>n</sub> de P total contida no fertilizante controle (ST), que proporciona a mesma produtividade  $Y_1$ , tal dose é estimada através da curva de resposta obtida com o ST. Para este formato de equação (5) a interpretação do valor de EqST é feita da seguinte forma, para valores de EqST < 100% infere-se que o fertilizante em teste é mais eficiente que o ST. Para uma melhor compreensão sobre o índice EqST, analisamos este exemplo: uma fonte em teste apresenta um valor hipotético de EqST igual a 80 %, esse valor significa que o fertilizante foi 20 % mais eficiente que o fertilizante controle (ST), ou seja, se for aplicado 100 mg dm<sup>-3</sup> de P na forma de ST, para o fertilizante em teste poderá ser aplicado somente 80 % de 100 mg dm<sup>-3</sup> de P, o que correspondendo a uma dose de 80 mg dm<sup>-3</sup> de P, e essa dose propiciará a mesma produção que a dose de 100 mg dm<sup>-3</sup> de P com o ST. Em resumo, quanto menor o EqST, melhor será a eficiência do fertilizante testado em relação ao fertilizante controle.

O ensaio biológico foi conduzido no esquema fatorial 2( 2 × 5 + 1), sendo dois solos com texturas contrastantes (19 % e 62 % de argila), duas formas de adição do BC ao ST (mistura ou revestimento), cinco proporções de BC/ST ( 5, 10, 15, 20 e 25 % m/m), mais o fertilizante controle (ST). Simultaneamente foi conduzida uma curva de resposta à P para cada solo, utilizando-se o ST como fonte de P (Figura 6 e 7). O delineamento foi em blocos casualizados com quatro repetições. Os dados de EqST

foram submetidos aos testes de Kolmogorov (normalidade), Cochran (homogeneidade da variância) e posteriormente foi realizada a ANOVA

**Tabela 2.** Caracterização físico-química das amostras dos solos utilizados no ensaio com plantas.

Atributos	Solo 1	Solo 2
pH <sub>H2O</sub>	5,23	4,94
P (mg dm <sup>-3</sup> )	0,7	0,1
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,97	2,49
m (%)	51,1	50,5
MO (g kg <sup>-1</sup> )	16,6	10,1
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	11,50	32,4
<sup>1/</sup> Areia (g kg <sup>-1</sup> )	350	790
<sup>2/</sup> Argila (g kg <sup>-1</sup> )	620	190
Classificação textural	Muito argilosa	Franco-arenosa

P = Mehlich-1; T = capacidade de troca de cátions a pH 7; m = saturação por Alumínio; MO = matéria orgânica; P-rem = P remanescente. <sup>1/</sup> Areia 0,05 a 2 mm. <sup>2/</sup> Argila <0,002 mm

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do biocarvão e superfosfato triplo

Baixas temperaturas de pirólise geralmente produzem BCs com menores valores de pH quando comparados à BCs pirolisados em temperaturas elevadas (UCHIMIYA et al., 2011). O baixo valor de pH deste material (5,07) (Tabela 3) pode possibilitar a protonação de anéis aromáticos, potencializando um aumento da CTA (LAWRINENKO; LAIRD, 2015) e conseqüentemente um aumento na adsorção de ânions, como o fosfato. Contudo, através da isoterma de adsorção de P observou-se que o BC produzido não demonstrou capacidade adsortiva do ânion fosfato (Figura S1.1.1) (YAO et al., 2012; ZHANG et al., 2016). O potencial de adsorção de P não atua somente em função de pH, outros fatores podem influenciar o fenômeno de adsorção, como a presença de íons catiônicos no material. A presença de cátions em concentrações apreciáveis potencializa a formação de sítios de adsorção aniônica. Em estudos de adsorção de P, a presença do elemento catiônico Mg<sup>++</sup> incrementou a capacidade adsortiva de BCs quando comparado a presença de outros cátions (YAO et al., 2013b). Contudo, o BC deste trabalho apresentou baixos teores de Mg (0,45 g/kg) e reduzidos teores de Cálcio (Ca) e Potássio (K) (Tabela S1.1.1), o que corrobora em parte, com a reduzida ou nula capacidade adsortiva de P deste material. Adicionalmente, esta reduzida concentração de elementos na composição deste BC sugere um baixo potencial como fonte de nutrientes às plantas (WINSLEY, 2007). O baixo teor de cinzas

e CE (1,5 % e 0,174 dS m<sup>-1</sup>, respectivamente) corroboram com fato da reduzida concentração de minerais no BC (Tabela S1.1.1).

**Tabela 3.** Características e propriedades do biocarvão de eucalipto pirolisado a 350 °C.

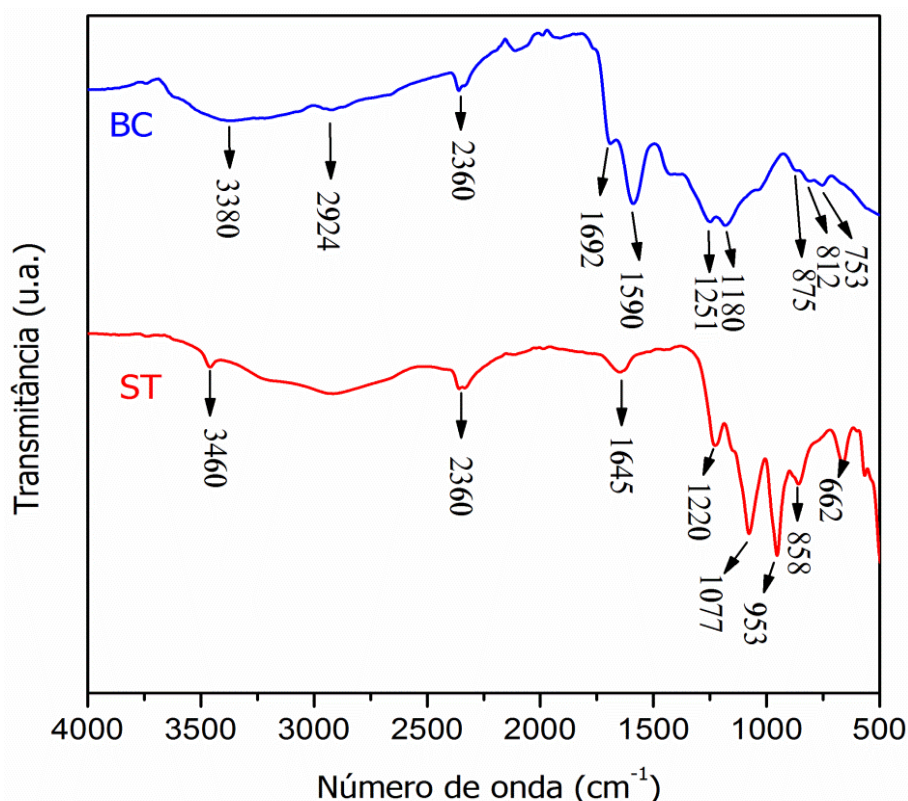
<b>pH</b>	<b>CTC</b> cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	<b>P</b> g kg <sup>-1</sup>	<b>Mg</b> g kg <sup>-1</sup>	<b>ASE</b> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	<b>Vol. poroso</b> mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	<b>Diâm. poro</b> nm
5,07	127	0,95	0,45	2,68	7,23	4,35

pH em água 1:20; CTC por troca catiônica (SONG; GUO, 2012); P e K digestão via seca e úmida (ENDERS; LEHMANN, 2012); ASE (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938); Vol. Poroso e diâmetro de poro (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

De maneira geral, materiais celulósicos como madeira são pobres em nutrientes, e apesar da pirólise concentrar alguns elementos, ainda assim os teores destes elementos encontrados em BCs são reduzidos (SINGH; SINGH; COWIE, 2010).

O espectro de FTIR/ATR referente ao biocarvão (Figura 1) apresenta bandas de absorção características de vibrações de estiramento das ligações C=O e C=C (1692 e 1590 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), indicando a presença de ésteres, cetonas, grupos carboxílicos e componentes aromáticos (GUO; BUSTIN, 1998). A presença do grupamento carboxílico (COOH) é característica de BCs pirolisados em baixas temperaturas, pois nestas condições ainda persiste oxigênio no material. Além disso, os grupos COOH em compostos do BC possibilitam um comportamento característico de ácido fraco, ou seja, se o valor de pH do sistema for maior que o pKa do composto orgânico, o mesmo dissocia-se liberando H<sup>+</sup>, gerando sítios de adsorção catiônica. Portanto, a dissociação de H<sup>+</sup> colabora para reduzir o valor de pH de suspensões com o BC, e para a formação de sítios de adsorção catiônica, potencializando o valor da CTC do BC (127 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) (CAI et al., 2016). A banda compreendida entre 3200 a 3500 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento da ligação O-H e remete a presença de moléculas de H<sub>2</sub>O livre e presença de grupamentos oxidrila (OH). A banda centrada em 2924 cm<sup>-1</sup> refere-se ao alongamento das ligações C-H de compostos alifáticos, os quais persistem em BCs sintetizados em baixas temperaturas, e que conferem caráter hidrofóbico ao BC (KINNEY et al., 2012). As bandas em 875, 812 e 753 cm<sup>-1</sup> reafirmam a assinatura de anéis aromáticos, as quais se referem a deformações fora do plano de ligações C-H (GUO; BUSTIN, 1998). Materiais derivados de madeira (celulose) apresentam bandas características em 1180 e 1251 cm<sup>-1</sup>, correspondendo ao alongamento C-O de anéis de monômeros de guaiacil (KEILUWEIT et al., 2010). Ambos os materiais (BC e ST) apresentaram em seus espectros de FTIR/ATR a banda característica do CO<sub>2</sub>

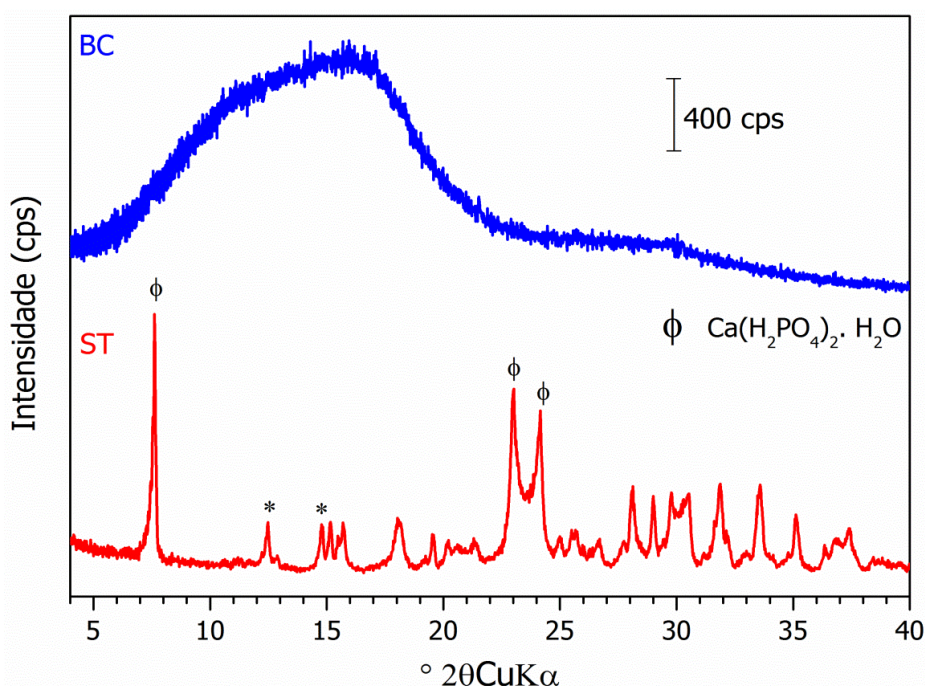
atmosférico ( $2360\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro do ST, a banda  $3460\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento das ligações O-H e remete-se à presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e grupamentos oxidrila, a banda  $1645\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações angulares simétricas no plano das ligações O-H nas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . As cinco bandas centradas em  $662$ ,  $858$ ,  $953$ ,  $1077$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a diferentes modos vibracionais das ligações PO ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e as diferentes formas protonadas do fosfato (FRAZIER et al., 1993; KLAHN et al., 2004; NASRI et al., 2014).



**Figura 1.** Espectros de absorção de infravermelho (FTIR/ATR) do fertilizante superfosfato triplo (ST) e biocarvão (BC) de madeira de eucalipto pirolisada a  $350^\circ\text{ C}$ .

O difratograma de raio X do BC (Figura 2) não demonstrou presença de fases cristalinas, indicando que o mesmo possui estrutura amorfa. Observou-se no mesmo difratograma um largo ombro centrado em  $15^\circ 2\theta$ , o qual é característico de materiais celulósicos e/ou pirolisados. O difratograma do ST (Figura 2) apresentou picos característicos à fase de fosfato monocálcio hidratado (FMH). Para o FMH, os picos de maior intensidade com valores de ângulo  $2\theta$  estão situados em  $7,60^\circ$ ,  $22,90^\circ$  e  $24,10^\circ$  e suas respectivas distâncias interplanares são  $1,16$ ,  $0,39$  e  $0,37\text{ nm}$  (Joint Committee for Powder Diffraction Data Standards-JCPDS, cartões 00-009-0347 e 00-003-0284). Não foi possível identificar qual ou quais fases cristalinas foram responsáveis pelos picos de

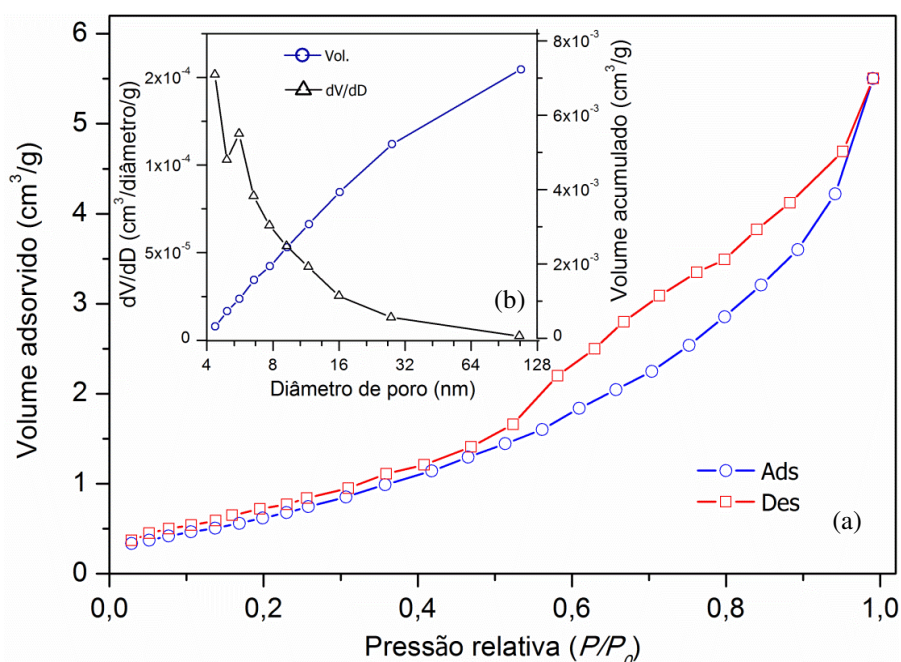
ângulo  $2\theta$  situados em  $12,48^\circ$  ( $d= 0,71$  nm) e  $14,80^\circ$  ( $d= 0,60$  nm), os quais foram indicados com asterisco (\*) (Figura 2). A literatura reporta outras fases cristalinas comumente presentes no fertilizante ST, como a Monetita ( $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ) e a Brushita ( $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (NASRI et al., 2014), contudo, as mesmas não foram constatadas, possivelmente pela sobreposição de picos.



**Figura 2.** Difratomogramas de raio X do fertilizante superfosfato triplo (ST) e biocarvão (BC) de madeira de eucalipto pirolisada a  $350^\circ\text{C}$  (\* picos não identificados).

Por meio da técnica de fisissorção ou adsorção física de  $\text{N}_2$  (Figura 3) pode-se inferir sobre algumas características físicas do BC, como a ASE, volume poroso e diâmetro de poros. Constatou-se que o BC apresenta isoterma do tipo II, de acordo com a IUPAC (1982) este tipo de isoterma é característica de sólidos não porosos ou associados a mesoporos e macroporos. Este tipo de isoterma apresenta no início da porção medial um comportamento quase linear, indicando que o estágio de formação da monocamada está completo e será sucedida pela formação de multicamadas. A histerese é identificada pela formação de uma lacuna entre as curvas de adsorção e dessorção. Este fenômeno ocorre devido à interação do adsorbato ( $\text{N}_2$ ) com o material, e infere sobre a natureza do BC (porosidade e morfologia dos poros). O material apresentou histerese classificada como H3, devido ao formato estreito e inclinado de seu laço (IUPAC, 1982) (Figura 3a). A histerese ocorre sobre a região de formação da multicamada, remetendo ao fenômeno de condensação em materiais mesoporosos

(IUPAC, 1982). Além disso, o diâmetro médio de poro calculado pelo modelo BJH foi de 4,35 nm (Tabela 3) e demonstrou maior participação na adsorção do gás pela região compreendida entre 4 e 16 nm (Figura 3b). De acordo com a IUPAC (1982), os materiais que apresentam diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporosos.



**Figura 3.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  (a) e distribuição do tamanho de poros (b) em biocarvão produzido com madeira de eucalipto pirolisada a  $350^\circ C$ .

De maneira geral, materiais ricos em celulose e pirolisados em condições semelhantes às deste trabalho apresentam reduzida ASE e reduzido volume poroso (KEILUWEIT et al., 2010; JINDO et al., 2014; LIN; YAN; SHENG, 2016). As características ASE, volume poroso e diâmetro de poro que o BC apresentou ( $2,68 m^2/g$ ,  $7,23 mm^3/g$  e  $4,35 nm$ , respectivamente) podem ser interessantes para compor a matriz de grânulos de fertilizante, pois estas características podem influenciar a cinética de liberação de nutrientes nos mesmos. Tal influência na cinética de liberação de nutrientes em função das características físicas dos grânulos foi constatada por Kim, Hensley e Labbé (2014), em que produziram grânulos de biocarvão impregnados com K e P com três proporções de lignina e duas temperaturas de peletização, observaram que o incremento de lignina propiciou grânulos com menor ASE, com menor volume poroso e com menor diâmetro de poros. E que nestes grânulos houve maior redução da cinética de liberação de P e K. Os autores concluíram que grânulos com reduzidos valores de

ASE, volume poroso e diâmetro de poros contribuem para um maior tempo de retenção dos nutrientes na estrutura do mesmo, potencializando o grânulo como fertilizante de liberação lenta.

### 3.2. Caracterização física e cinética de liberação de P dos diferentes grânulos de superfosfato triplo

Os grânulos que apresentaram maior ASE e maior volume poroso foram os materiais com maior teor de BC (M-25 e R-25) (Tabela 4). Em contrapartida, os grânulos M-15 e R-15 apresentaram os menores valores de ASE e de volume poroso. O diâmetro médio de poros tende a aumentar com o incremento de BC, para grânulos da forma misturada. Entretanto, quando os grânulos são revestidos com doses crescentes de BC o diâmetro de poros tende a reduzir. Os grânulos com diâmetro de poros reduzidos imprimem um maior tempo de retenção de nutrientes e água em sua estrutura, podendo contribuir com a redução da velocidade de liberação de determinado elemento (KIM; HENSLEY; LABBÉ, 2014).

**Tabela 4.** Área superficial específica (ASE), volume poroso e diâmetro de poros do fertilizante controle (ST), fertilizante na forma misturada ou revestida com diferentes proporções de biocarvão (5, 15 e 25 % m/m) (média  $\pm$  desvio padrão).

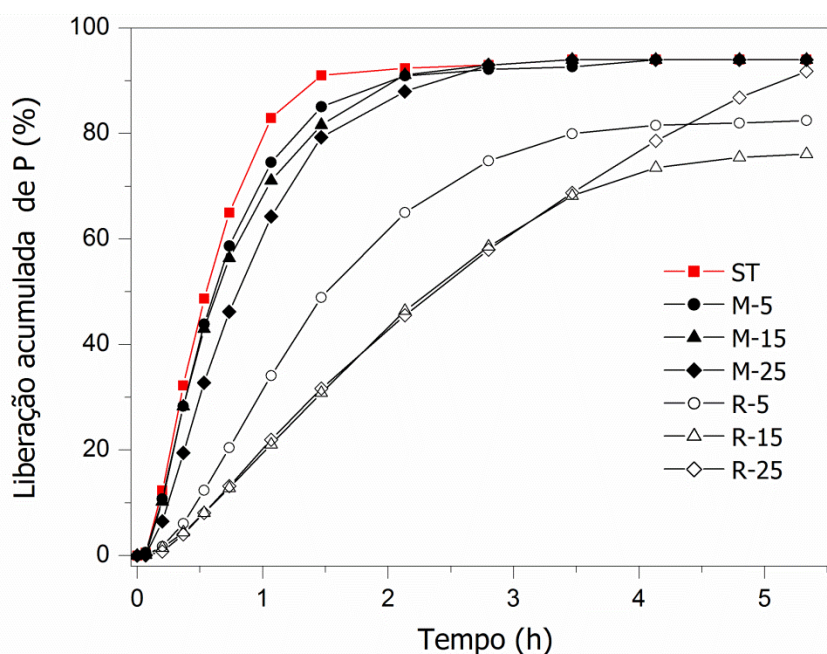
Fertilizante	ASE <sup>1/</sup> m <sup>2</sup> /g	Vol. Poroso <sup>2/</sup> (mm <sup>3</sup> /g)	Ø Poros <sup>2/</sup> nm
ST	1,09 $\pm$ 0,02	3,07 $\pm$ 0,13	4,00 $\pm$ 0,08
M-5	1,14 $\pm$ 0,05	3,28 $\pm$ 0,35	4,42 $\pm$ 0,02
M-15	0,78 $\pm$ 0,05	2,33 $\pm$ 0,30	4,45 $\pm$ 0,07
M-25	1,90 $\pm$ 0,04	5,18 $\pm$ 0,05	5,03 $\pm$ 0,03
R-5	1,08 $\pm$ 0,05	3,03 $\pm$ 0,12	5,02 $\pm$ 0,02
R-15	1,03 $\pm$ 0,05	2,73 $\pm$ 0,17	4,41 $\pm$ 0,04
R-25	1,94 $\pm$ 0,02	5,06 $\pm$ 0,18	4,40 $\pm$ 0,02

<sup>1/</sup> Área superficial específica pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (P/P<sub>0</sub> 0,05 – 0,25); <sup>2/</sup> volume poroso (P/P<sub>0</sub> 0,99) e diâmetro de poros (isoterma de adsorção P/P<sub>0</sub> 0,5-0,99) pelo modelo Barrett, Joyner e Halenda.

Dentre os materiais, o ST apresenta a maior liberação de P no tempo, sendo que, em média 94 % do P total foi liberado em 1,5 h sob o fluxo contínuo de água (Figura 4). A literatura reporta comportamento cinético semelhante para o ST (BENÍCIO et al., 2016). A cinética de liberação de P (Figura 4) demonstra ser influenciada pela forma de adição do BC ao ST. O material sintetizado na forma misturada apresenta comportamento cinético semelhante ao do ST. Contudo, o aumento

da dose de BC nestes grânulos propiciou a redução gradativa da cinética de liberação de P. Por outro lado, os grânulos na forma revestida apresentaram uma redução de maior magnitude na cinética de liberação quando comparados aos grânulos obtidos pela forma misturada (Figura 4). A redução da cinética de liberação de P também foi gradativa frente ao aumento da dose de BC nos grânulos revestidos. Porém, observa-se que o revestimento atua de forma mais efetiva na redução da velocidade de liberação de P, quando comparado aos grânulos oriundos da forma misturada.

Vale ressaltar, que a cinética de liberação é função de muitos fatores, entre os principais fatores estão a solubilidade e ASE dos materiais. Os grânulos M-25 e R-25 apresentam ASE semelhantes ( $1,90$  e  $1,94 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente), entretanto a cinética de liberação foi muito discrepante entre esses materiais, sendo a liberação de P reduzida em maior magnitude com o R-25 (Figura 2), evidenciando que ASE do material não é o único fator que controla a liberação de P.



**Figura 4.** Cinética de liberação de P em fluxo contínuo de água, de grânulos de superfosfato triplo puro (ST), fertilizante misturado (M), ou revestido (R) com diferentes proporções de biocarvão (5, 15, 25 % m/m) de madeira de eucalipto pirolisada a  $350^\circ \text{C}$ .

A síntese de grânulos pelo processo de mistura expõe na superfície do grânulo partículas de ST, as quais se dissolvem rapidamente, formando canais de entrada de água, acelerando a velocidade de liberação, indicando que a solubilidade do material é fator preponderante sobre a cinética de liberação. Além disso, o grânulo R-25 apresenta

uma capa de BC que reveste e protege o componente solúvel, que é o ST. Como anteriormente mencionado, o BC deste trabalho tem potencial caráter hidrofóbico (grupos alifáticos), e apresenta poros com reduzido diâmetro, os quais atenuam os processos de hidratação e dissolução (KIM; HENSLEY; LABBÉ, 2014). Indicando que o revestimento de ST com BC é mais eficiente na redução da velocidade de liberação de P, por meio de proteção física.

De acordo com o modelo cinético ajustado, o grânulo de ST apresentou o maior valor para o parâmetro  $k$  e o grânulo R-25 o menor valor (Tabela 5). De modo geral, quando comparados dois valores de  $k$ , a velocidade de liberação de P será maior para o material que apresentar o maior valor de  $k$ . Portanto, observou-se que os valores de  $k$  apresentam um comportamento decrescente para a cinética de liberação de P com o aumento do teor de BC no grânulo (Tabela 5). A magnitude de variação no parâmetro  $k$  indica que a redução na cinética de liberação é mais proeminente no material revestido com BC, do que quando comparada aos grânulos da forma misturada e o próprio ST. Os grânulos oriundos da forma misturada não apresentam variação expressiva para o parâmetro  $k$ , os valores são semelhantes ao valor obtido para o ST (Tabela 5). As informações fornecidas pelo parâmetro  $k$  reafirmam que a velocidade de liberação é menor para os materiais que apresentam menor tamanho de poros (KIM; HENSLEY; LABBÉ, 2014). Os valores de  $n$  dos grânulos ST, M-5, M-10 e M-25 indicam que o mecanismo de liberação destes materiais é o difusional, ou seja, a adição de BC na forma de mistura não altera o mecanismo de liberação de P, sendo igual ao mecanismo atuante no ST.

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos do modelo Peppas para os diferentes grânulos.

Fertilizante	Parâmetros		R <sup>2</sup>
	$k (h^{-n})$	$n$	
ST	0,61	0,35	0,84
M-5	0,57	0,38	0,87
M-15	0,56	0,39	0,88
M-25	0,51	0,45	0,89
R-5	0,32	0,64	0,93
R-15	0,22	0,80	0,97
R-25	0,21	0,90	0,99

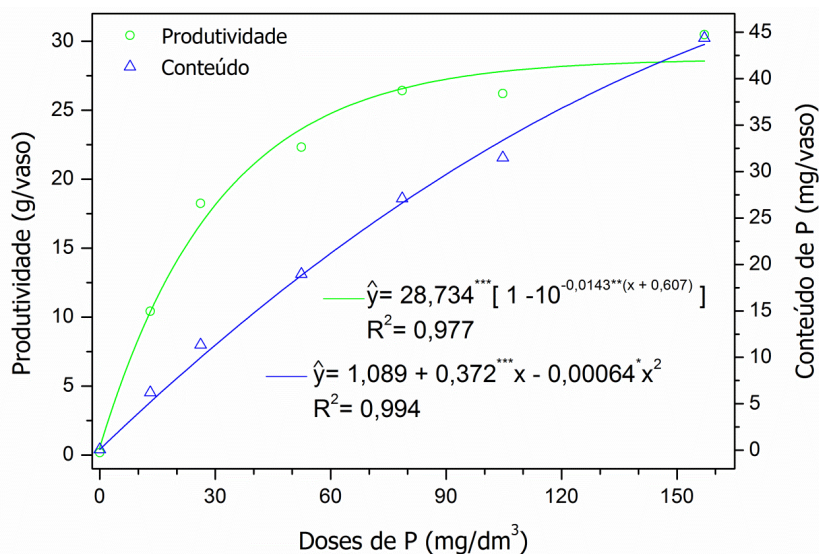
Os materiais R-5 e R-15 apresentam mecanismo de liberação anômala, indicando que não somente a difusão está atuando como o mecanismo que controla a

liberação de P, mas também o intumescimento/relaxamento da matriz do grânulo, indicando que a adição de BC na forma revestida com teores de 5 e 15 % propiciaram a mudança no mecanismo de liberação, que anteriormente preponderava o difusional. O fertilizante revestido com 25 % de BC (R-25) apresentou o maior valor de  $n$ , o qual é referente ao mecanismo de liberação de Caso-II, em que, o transporte de P é controlado predominantemente por intumescimento/relaxamento da matriz que constitui o grânulo (KORSMEYER et al., 1983). Sugerindo que o revestimento dos grânulos com BC propicia um potencial fertilizante de liberação lenta, principalmente o grânulo R-25.

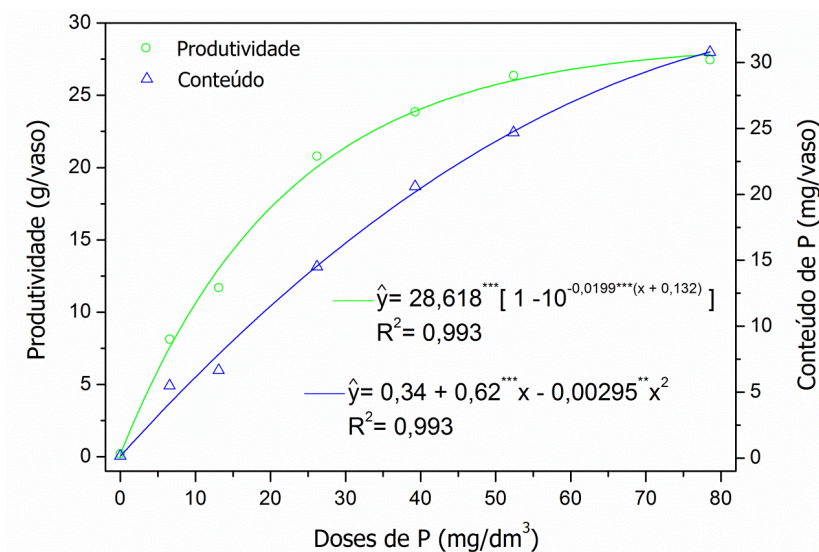
### 3.3. Ensaio biológico

Como esperado, a eficiência da adubação difere estatisticamente entre os solos, tanto para a produtividade como para o conteúdo de P (Tabela S2.3.1e S2.3.2), sendo a eficiência da adubação maior para o solo franco-arenoso. Este fato é devido aos solos apresentarem contrastantes capacidades tampões (CT). Alguns fatores como, textura do solo e qualidade da argila, influenciam a CT de P nos solos. Neste caso, a qualidade da argila não está acentuando a CT, pois ambos os solos apresentam semelhante composição mineralógica na fração argila (Figura S2.1.1). Entretanto, o maior teor de argila implica em uma textura argilosa, e esse fator está contribuindo para uma maior CT de P para o solo muito argiloso (EBERHARDT et al., 2008). Adicionalmente, a diferença de CT entre os solos é indiretamente inferida pelos contrastantes valores de P-rem dos mesmos (Tabela 2) (BROGGI et al., 2011). Outra maneira de evidenciar a influência da CT de P sobre a eficiência da adubação fosfatada entre dois solos é através do modelo de Mitscherlich (1909) (lei dos acréscimos decrescentes,  $\hat{y} = A[1 - 10^{-c(x+b)}]$ ), o qual foi empregado na obtenção das curvas de resposta ao ST (Figura 6 e 7). O primeiro parâmetro exponencial ( $c$ ) desse modelo infere sobre a eficiência do fertilizante, ao comparar os valores de  $c$  para cada solo, observou-se que o solo argiloso apresentou menor valor de  $c$  (0,0143) (Figura 6), enquanto o solo franco-arenoso apresentou maior valor de  $c$  (0,020) (Figura 7), ou seja, o fertilizante ST foi mais eficiente no solo de menor CT de P (franco-arenoso). Adicionalmente, o modelo de Mitscherlich (1909) fornece outro parâmetro ( $b$ ) que infere sobre a disponibilidade de P do solo, apontando valores de 0,607 mg/dm<sup>3</sup> e 0,132 mg/dm<sup>3</sup> de P para o solo muito argiloso e franco-arenoso, respectivamente (Figura 6 e 7). Estes últimos valores comentados são muito próximos aos valores obtidos pelo método de extração Mehlich-1 para o solo muito

argiloso e franco-arenoso (0,6 mg/dm<sup>3</sup> e 0,1 mg/dm<sup>3</sup> de P, respectivamente), o que reafirma a baixa disponibilidade de P em ambos os solos.



**Figura 6.** Produtividade de *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu* e conteúdo de P em função das doses de P (0; 13; 26; 52; 79; 105 e 157 mg/dm<sup>3</sup>), em solo muito argiloso (fonte ST, cultivo de 90 d) (n=4).



**Figura 7.** Produtividade de *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu* e conteúdo de P, em função das doses de P (0; 7; 13; 26; 40; 52 e 79 mg/dm<sup>3</sup>), em solo franco-arenoso (fonte ST, cultivo de 90 d) (n=4).

De maneira geral, solos com reduzida disponibilidade de P apresentam alta resposta produtiva às doses baixas de adubação fosfatada, como as utilizadas neste trabalho ( $\pm 11$  mg dm<sup>-3</sup> de P). Trabalhar dentro da região de alta resposta à adubação fosfatada é fundamental para comparar a eficiência entre fertilizantes (GOEDERT, W.,

SOUSA, D., REIN, T., 1986), uma vez que, em cultivos de curto espaço de tempo a adoção de doses elevadas de P (região de baixa resposta) podem subestimar o efeito dos fertilizantes em teste, pois o P deixaria de ser um fator limitante a produção.

A forma de adição do BC ao ST não apresentou efeito significativo (Tabela S2.3.1 e S2.3.2), ou seja, a forma misturada não difere da forma revestida em termos de eficiência. Entretanto, o comportamento da eficiência dos fertilizantes difere entre a forma misturada e a revestida. A forma misturada apresentou comportamento quadrático e a forma revestida demonstrou comportamento linear, para ambos os solos (Figura 5). Parte dessa diferença entre os comportamentos de eficiência pode ser resultado da cinética de liberação de P, que foi característica para cada tipo de grânulos (mistura ou revestimento). Entretanto, em ensaio com plantas, a eficiência de um fertilizante não depende somente do seu comportamento cinético, outros fatores atuam no sistema fertilizante-solo-planta. Sabe-se que BCs podem interagir com a matriz do solo, atuando na complexação de  $Al^{3+}$  (ALLING et al., 2014), o qual é tóxico para a maioria das culturas e também controla a atividade de P em solução, principalmente em solos tropicais. Não se sabe se a magnitude das doses de BC utilizadas neste trabalho influenciariam essas possíveis interações entre o BC e solo. Logo, observa-se a dificuldade de explicar as causas dos comportamentos de respostas de eficiência.

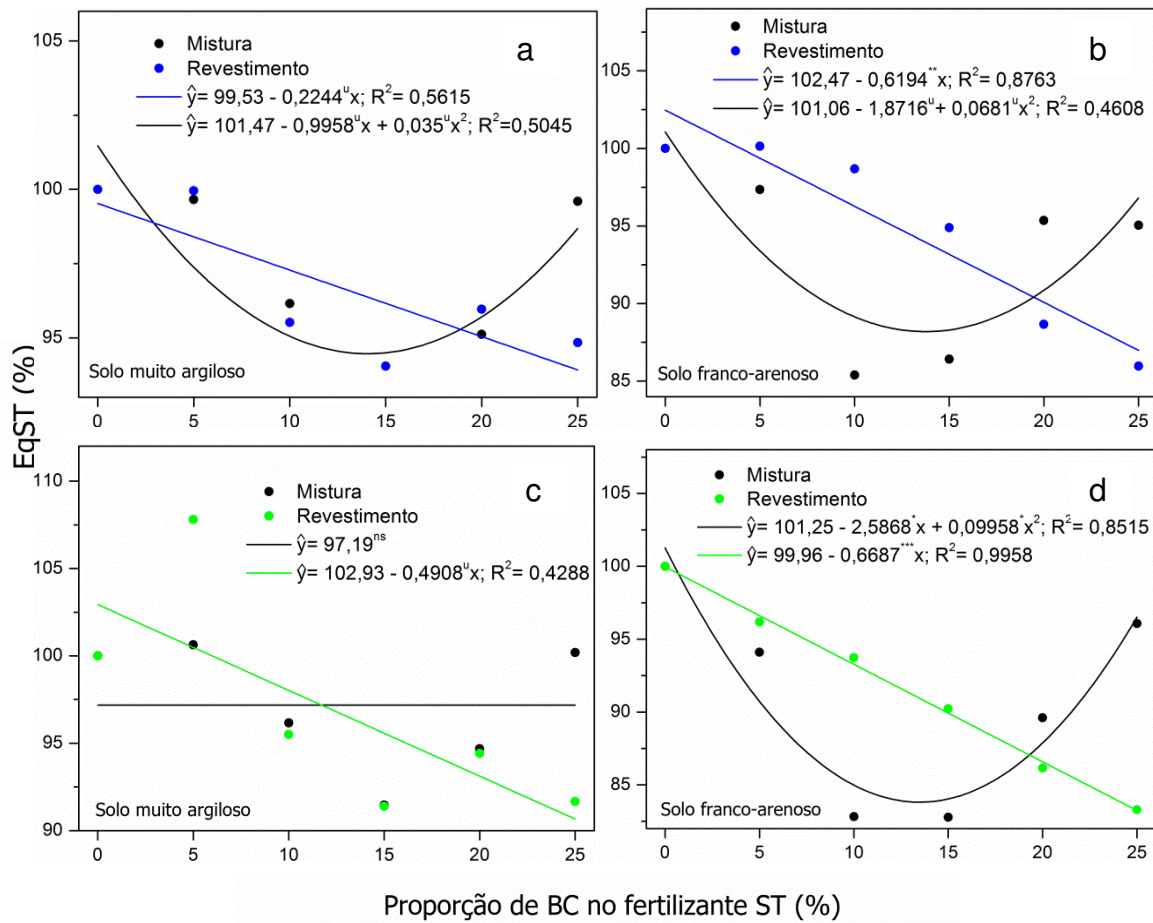
A forma revestida apresentou melhoras na eficiência do fertilizante com o incremento de BC ao grânulo (Figura 5), ou seja, o grânulo de ST revestido com 25 % de BC (R-25) proporcionou os melhores resultados de eficiência. Em relação ao ST puro (controle), a eficiência produtiva do R-25 foi da ordem de 6 % e 13 % para os solos muito argiloso e franco-arenoso, respectivamente (Figura 5a e 5b). Para o R-25, a eficiência (EqST) obtida através do conteúdo de P nas plantas propiciou melhoras na ordem de 9 % e 16 % para os solos muito argiloso e franco-arenoso, respectivamente (Figura 5c e 5d).

Em relação ao ST puro, o grânulo de ST misturado com 15 % de BC (M-15) proporcionou os melhores resultados de eficiência produtiva, sendo da ordem de 5 % e 12 % para os solos muito argiloso e franco-arenoso, respectivamente (Figura 5a e 5b). Para o M-15, a eficiência (EqST) obtida através do conteúdo de P nas plantas propiciou melhoras na ordem de 16 % para o solo franco-arenoso (Figura 5d), para o solo muito argiloso a eficiência não diferiu do ST puro.

De modo geral, o comportamento do EqST obtido a partir da produtividade demonstrou o mesmo comportamento quando obtido pelo conteúdo de P, demonstrando

que a melhora na eficiência produtiva dos fertilizantes foi acompanhada pela maior recuperação e acumulação de P nos tecidos de parte aérea da planta ( HAAN et al., 2007).

Em resumo, o fertilizante que apresentou a menor velocidade de liberação de P foi o R-25, e o mesmo proporcionou as melhores eficiências produtivas em relação ao ST puro, sugerindo que a redução da velocidade de liberação, até certa magnitude, pode disponibilizar mais P às plantas, indicando que houve uma melhor sincronia temporal entre o P disponível e a demanda do mesmo pela planta.



**Figura 8.** Índices de equivalente de superfosfato triplo (EqST) obtidos com as variáveis produtividade (a e b) e conteúdo de P (c e d), em função da forma de adição do biocarvão (BC) ao fertilizante superfosfato triplo (ST) (mistura ou revestimento), com diferentes proporções BC/ST, em dois solos de textura contrastantes (\*\*\*; \*\*; \*, <sup>u</sup> significativo a 0,1; 1; 5; 10 %, respectivamente, pelo teste t. <sup>ns</sup> não significativo).

O efeito de retardação de liberação proporcionado pelo revestimento com BC pode resultar em melhores eficiências agrônômicas para fertilizantes, como já constatado, para fertilizantes nitrogenados (GUIMARÃES et al., 2016). Contudo, deve-se tomar cuidado ao reduzir a velocidade de liberação dos fertilizantes, seja por meio de misturas ou

revestimentos, pois dependendo da magnitude dessa redução, pode-se restringir a disponibilidade do nutriente, acarretando em efeitos negativos à planta (SCIVITTARO, OLIVEIRA E RADMANN, 2004).

#### **4. CONCLUSÃO**

O presente trabalho sintetizou um fertilizante organomineral, proveniente dos materiais Superfosfato Triplo (ST) e Biocarvão (BC). Os fertilizantes foram originados a partir da adição do ST ao BC por mistura ou revestimento, com proporções BC/ST crescentes.

A cinética de liberação de P foi influenciada abruptamente pela forma de adição de BC ao ST. A redução foi mais acentuada para os grânulos de ST revestidos com o BC. Concluiu-se que o revestimento reduz a cinética de liberação de P por efeito de proteção física.

Para as condições adotadas nesse trabalho, constatou-se que a adição de BC ao ST melhora a eficiência produtiva da adubação fosfatada, quando comparada à adubação convencional (ST puro).

Vale salientar que, os ganhos em eficiência obtidos com o fertilizante granulado com BC não advém somente da redução de cinética de liberação de P. Outros fatores podem estar atuando de forma positiva, como a interação entre o BC e o solo. O que sugere a necessidade de outros trabalhos para investigar os fatores que atuam sobre a eficiência de fertilizantes e suas interações no sistema fertilizante-solo-planta.

## 5. INFORMAÇÃO DE SUPORTE

### Seção 1. Produção e caracterização dos materiais

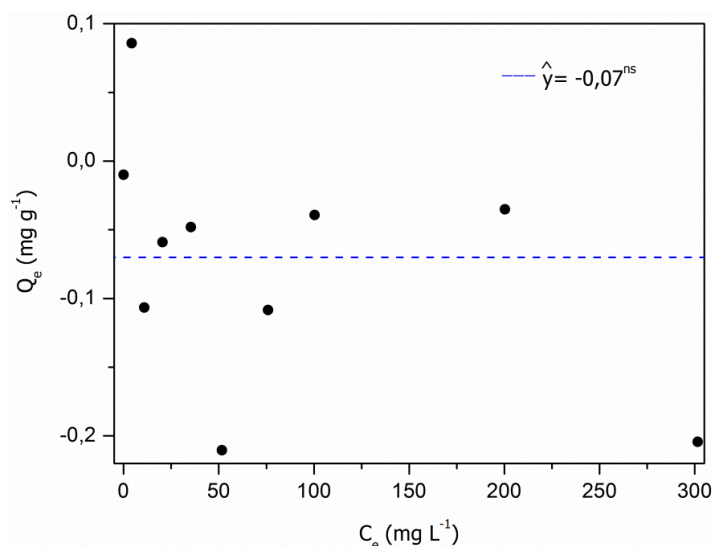
#### Seção 1.1. Caracterização físico-química do biocarvão e do superfosfato triplo

**Tabela S1.1.1.** Caracterização do biocarvão de eucalipto (n=4).

<b>Análise imediata</b>	Rendimento (%)	32,32 ±0,42
	Umidade (%)	1,49 ±0,22
	C fixo	52,97 ±6,22
	Mat. Voláteis (%)	44,04 ±6,78
	Cinzas (%)	1,50 ±0,04
<b><sup>3/</sup>Análise elementar</b>	C (%)	72,22 ±0,01
	H (%)	3,53 ±0,04
	N (%)	1,06 ±0,007
	O (%)	20,42 ±0,06
	S (%)	0,04 ±0,007
	C/N (mol/mol)	68,45 ±0,44
	H/C (mol/mol)	3,35 ±0,0005
	O/C (mol/mol)	0,28 ±0,0008
<b>Características físico-químicas</b>	pH	5,07 ±0,02
	CE (dS m <sup>-1</sup> )	0,174±0,002
	CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	127,67 ±14,58
	Da (g cm <sup>-3</sup> )	0,217 ±0,02
	<sup>1/</sup> ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2,68 ±0,11
	<sup>2/</sup> Vol. poroso (mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	7,23 ±0,4
	Diâmetro de poro <sup>3/</sup> (nm)	4,35 ±0,03
	K (g kg <sup>-1</sup> )	2,87 ±0,38
	Ca (g kg <sup>-1</sup> )	2,15 ±0,14
	P (g kg <sup>-1</sup> )	0,95 ±0,06
	Fe (g kg <sup>-1</sup> )	0,47 ±0,05
	Mg (g kg <sup>-1</sup> )	0,45 ±0,03
	Cu (g kg <sup>-1</sup> )	0,16 ±0,01
	Zn (g kg <sup>-1</sup> )	0,13 ±0,02
	Mn (g kg <sup>-1</sup> )	0,10±0,005
	S (g kg <sup>-1</sup> )	0,10 ±0,04
	B (mg kg <sup>-1</sup> )	10 ±0,02

<sup>1/</sup> Área superficial específica pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (P/P<sub>0</sub> 0,05 – 0,25), n=2; <sup>2/</sup> Volume poroso (P/P<sub>0</sub> 0,99) e diâmetro de poros (isoterma de dessorção P/P<sub>0</sub> 0,99-0,50) pelo modelo Barrett, Joyner e Halenda (BJH) n=2, <sup>3/</sup> análise elementar n=2.

O dados obtidos pela isoterma de adsorção de P pelo BC (Figura S1.1.1) apresentam comportamento dispersivo, entretanto com reduzida magnitude de variação. O sinal negativo para a quantidade média de P adsorvida ( $-0,07 \text{ mg g}^{-1}$ ) pelo BC indica capacidade de dessorção, entretanto este comportamento dessorativo não é significativo. Indicando a inexistência de capacidade adsortiva e dessorativa de P pelo BC, demonstrando que o mesmo apresenta caráter químico inerte ao elemento P.



**Figura S1.1.1.** Isoterma de adsorção de P para biocarbvão (BC) de madeira de eucalipto pirolisada a 350° C, em que  $Q_e$  é quantidade de P adsorvida por unidade de massa do BC e  $C_e$  é a concentração de P na solução de equilíbrio (ns, não significativo pelo teste  $t$  a 10 %).

**Tabela S1.1.2.** Teores de alguns nutrientes e outros elementos constituintes do superfosfato triplo comercial utilizado neste trabalho (média  $\pm$ desvio padrão, n=6).

	Elemento	Unidade	Teor
*Nutrientes	P	$\text{g kg}^{-1}$	$205,57 \pm 7,82$
	Ca	$\text{g kg}^{-1}$	$165,08 \pm 5,24$
	Fe	$\text{g kg}^{-1}$	$19,37 \pm 0,79$
	S	$\text{g kg}^{-1}$	$11,79 \pm 0,54$
	Mg	$\text{g kg}^{-1}$	$2,89 \pm 0,14$
	Mn	$\text{g kg}^{-1}$	$0,83 \pm 0,04$
	K	$\text{g kg}^{-1}$	$0,59 \pm 0,06$
Elementos constituintes	Al	$\text{g kg}^{-1}$	$2,02 \pm 0,09$
	Ti	$\text{g kg}^{-1}$	$0,75 \pm 0,08$
	Ba	$\text{g kg}^{-1}$	$0,57 \pm 0,05$
	Na	$\text{g kg}^{-1}$	$0,44 \pm 0,06$
	Zn	$\text{mg kg}^{-1}$	$80 \pm 0,8$
	Pb	$\text{mg kg}^{-1}$	$10 \pm 0,07$

\*Nutrientes essenciais à nutrição de plantas



**Figura S1.1.2.** Madeira de eucalipto pirolisada a 350° por 1 h (a), e madeira de eucalipto antes da pirólise (referência métrica em cm).

*Seção 1.2. Caracterização química e síntese dos diferentes grânulos de superfosfato triplo*

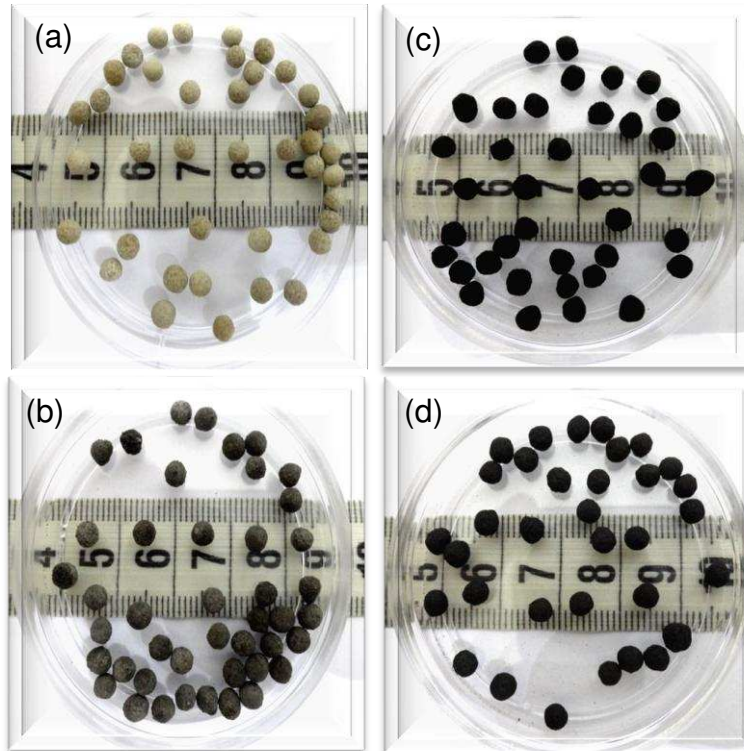
**Tabela S1.2.1.** Teores de P nos diferentes grânulos, método de extração total, CNA+H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub> por extração sequencial (n=6).

Fertilizante	Total <sup>1/</sup>		
	Total <sup>1/</sup>	CNA+H <sub>2</sub> O <sup>2/</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>
ST	205,6 ±1,8	189,2 ±2,7	176,6 ±3,2
M-5	198,7 ±1,3	185,9 ±1,5	155,8 ±2,2
M-10	190,5 ±2,1	173,6 ±1,7	145,9 ±3,1
M-15	181,4 ±2,1	165,9 ±2,4	140,3 ±3,3
M-20	166,0 ±2,3	161,7 ±3,1	133,7 ±3,5
M-25	154,1 ±3,7	145,9 ±4,2	125,8 ±4,7
R-5	196,6 ±4,6	188,8±6,1	156,0 ±3,8
R-10	190,1 ±2,2	172,4 ±1,9	151,0 ±3,3
R-15	188,1 ±3,1	167,4 ±5,2	139,3 ±2,9
R-20	166,4 ±4,2	163,2 ±3,0	133,9 ±2,7
R-25	155,3 ±1,5	143,2 ±2,6	127,4 ±3,5

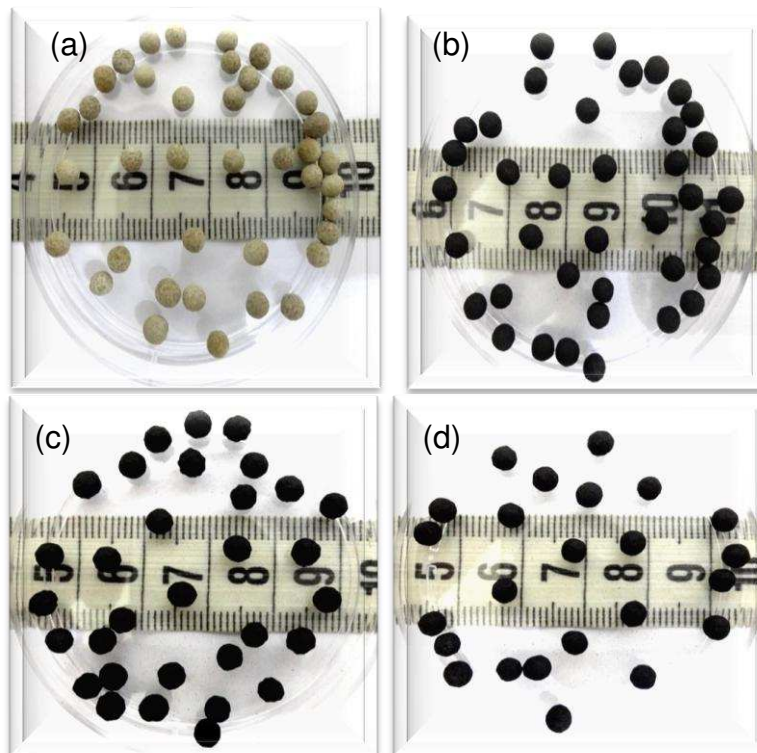
<sup>1/</sup> extração nitro-perclórica; <sup>2/</sup> extração em citrato neutro de amônio (pH 7); <sup>3/</sup> extração em água, todos descritos conforme Embrapa (2009).



**Figura S1.2.1.** Sistema de granulação rotativa utilizado na granulação dos fertilizantes, com rotação e inclinação ajustáveis e injeção de aglutinante via pistola pneumática.



**Figura S1.2.2.** Grânulos de fertilizante superfosfato triplo(ST) (a) e ST misturado com BC, em proporções de 5 % (b), 15 % (c) e 25 % (d) (m/m) (referência métrica em cm).



**Figura S1.2.3.** Grânulos de fertilizante superfosfato triplo(ST) (a) e ST revestido com BC, em proporções de 5 % (b), 15 % (c) e 25 % (d) (m/m) (referência métrica em cm).

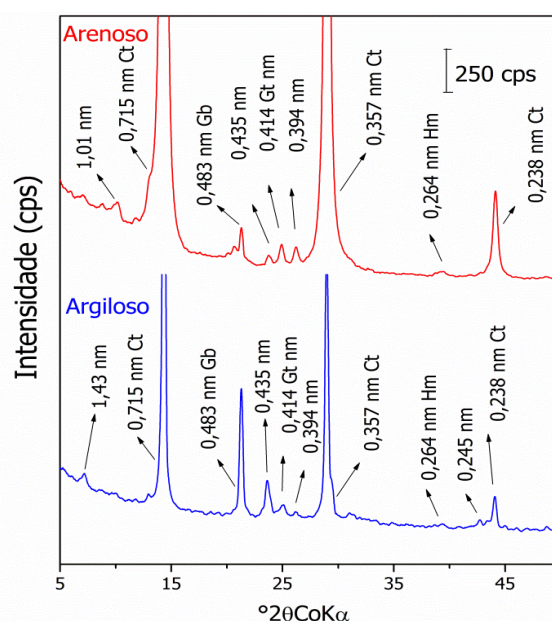
## Seção 2. Ensaio biológico

### Seção 2.1. Características e propriedades dos solos utilizados

**Tabela S2.1.1.** Caracterização físico-química das amostras dos solos utilizados em ensaio com plantas, ambos os solos são Latossolos vermelho-amarelos.

Atributos	Solo 1	Solo 2
pH <sub>H2O</sub>	5,23	4,94
P (mg dm <sup>-3</sup> )	0,7	0,1
K (mg dm <sup>-3</sup> )	7,0	15
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,63	0,42
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,02	0,03
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,7	0,5
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,3	2,0
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,67	0,49
t (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,37	0,99
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,97	2,49
V (%)	14,0	12,3
m (%)	51,1	50,5
MO (g kg <sup>-1</sup> )	16,6	10,1
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	11,50	32,4
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	210	220
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	140	570
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	30	20
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	620	190
Classificação textural	Muito argilosa	Franco-arenosa

P = Mehlich-1; H + Al = acidez potencial; SB = soma de bases; t = capacidade efetiva de troca de cátions; T = capacidade de troca de cátions a pH = 7; V = saturação por bases; m = saturação por acidez trocável; MO = matéria orgânica; P-rem = P remanescente; Al<sup>3+</sup> KCl 1 mol/L.



**Figura S2.1.1.** Difratogramas de raio X da fração argila dos solos utilizados no ensaio com plantas (Ct= caulinita, Gb= gibssita, Gt= goethita, Hm= hematita).

**Tabela S2.2.1.** Doses aplicadas de fertilizantes e suas doses respectivas de P, para ambos os solos utilizados no ensaio biológico.

Tratamento	* Teor de P (g/kg)	Dose de fertilizante mg/dm <sup>3</sup>	Dose de P mg/dm <sup>3</sup>
M-5	198,7	64	12,72
M-10	190,5	64	12,19
M-15	181,4	64	11,61
M-20	166,0	64	10,62
M-25	154,1	64	9,86
R-5	196,6	64	12,58
R-10	190,1	64	12,17
R-15	188,1	64	12,04
R-20	166,4	64	10,65
R-25	155,3	64	9,94

\*Teor total de P, extração nitro-perclórica (Embrapa, 2009).

**Tabela S2.2.2.** Produtividade de *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu*, massa de matéria seca de parte aérea por vaso ( $m_{MSPA}$ ) (g/vaso) em 3 cortes sucessivos (50, 70 e 90 d após transplante) e o acumulado, em função da aplicação de 64 mg/dm<sup>3</sup> de do fertilizante superfosfato triplo (ST) misturado ou revestido com biocarvão (BC) em diferentes proporções BC/ST (5, 10, 15, 20 e 25 % m/m), em dois Latossolos vermelho-amarelos.

Solo	Fertilizante	$m_{MSPA}$ (g/vaso)			
		1° corte	2° corte	3° corte	Acumulado
S1	M-5	6,02 ±0,46	2,08 ±0,34	2,06 ±0,46	10,16 ±1,25
	M-10	5,96 ±0,51	2,11 ±0,43	2,01 ±0,41	10,08 ±0,33
	M-15	5,89 ±0,73	2,17 ±0,35	1,99 ±0,25	10,05 ±1,01
	M-20	5,37 ±0,40	1,93 ±0,67	1,86 ±0,42	9,16, ±0,74
	M-25	4,92 ±0,51	1,74 ±0,29	1,71 ±0,51	8,37 ±0,86
	R-5	6,01 ±0,70	2,06 ±0,19	1,99 ±0,23	10,06 ±0,53
	R-10	5,93 ±0,75	2,18 ±0,33	2,03 ±0,46	10,14 ±0,72
	R-15	5,88 ±0,83	2,23 ±0,38	2,08 ±0,21	10,19 ±0,97
	R-20	5,25 ±0,50	1,99 ±0,53	1,95 ±0,22	9,19 ±0,88
	R-25	4,98 ±0,58	1,88 ±0,59	1,92 ±0,26	8,78 ±0,98
S2	M-5	8,32±0,82	2,69 ±0,69	1,96 ±0,23	12,97 ±1,57
	M-10	8,68±0,58	2,98 ±0,58	2,21 ±0,20	13,87 ±1,45
	M-15	8,32±0,86	3,04 ±0,27	2,29 ±0,33	13,65 ±0,82
	M-20	7,16±0,79	2,61 ±0,88	2,05 ±0,17	11,82 ±1,19
	M-25	6,68±0,45	2,42 ±0,38	1,99 ±0,37	11,09 ±0,92
	R-5	8,16±0,47	2,67 ±0,29	1,97 ±0,29	12,80 ±0,52
	R-10	8,19±0,83	2,62 ±0,24	1,91 ±0,52	12,72 ±1,37
	R-15	8,02±0,67	2,54 ±0,61	1,87 ±0,22	12,43 ±0,97
	R-20	7,97±0,74	2,51 ±0,32	1,76 ±0,25	12,24 ±1,06
	R-25	7,65±0,47	2,46 ±0,30	1,73 ±0,19	11,84 ±0,95

Solo 1 (S1)=muito argiloso; Solo 2 (S2)=franco-arenoso.

**Tabela S2.2.3.** Conteúdo de P na massa de matéria seca da parte aérea de *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu* ( $c\_P\_MSPA$ ) (mg/vaso) em 3 cortes sucessivos ( aos 50, 70 e 90 d após transplante) e o acumulado, em função da aplicação de 64 mg/dm<sup>3</sup> do fertilizante superfosfato triplo (ST) misturado ou revestido com biocarvão (BC) em diferentes proporções BC/ST (5, 10, 15, 20 e 25 % m/m), em dois Latossolos vermelho-amarelos.

Solo	Fertilizante	$c\_P\_MSPA$ (mg/vaso)			
		1º corte	2º corte	3º corte	Acumulado
S1	M-5	3,36 ±0,46	1,35 ±0,20	1,08 ±0,26	5,80 ±0,70
	M-10	3,31 ±0,35	1,36 ±0,26	1,06 ±0,22	5,72 ±0,34
	M-15	3,35 ±0,47	1,38 ±0,29	1,03 ±0,19	5,77 ±0,59
	M-20	3,02 ±0,39	1,26 ±0,14	0,97 ±0,18	5,24 ±0,55
	M-25	2,77 ±0,45	1,15 ±0,18	0,89 ±0,18	4,81 ±0,72
	R-5	3,39 ±0,53	1,35 ±0,60	1,07 ±0,20	5,81 ±1,29
	R-10	3,35 ±0,44	1,39 ±0,22	1,04 ±0,22	5,77 ±0,52
	R-15	3,30 ±0,32	1,40 ±0,25	1,05 ±0,15	5,76 ±0,56
	R-20	2,91 ±0,41	1,29 ±0,14	1,07 ±0,22	5,27 ±0,68
	R-25	2,73 ±0,46	1,19 ±0,36	1,12 ±0,30	5,05 ±0,37
S2	M-5	5,17 ±0,52	1,79 ±0,40	1,33 ±0,35	8,29 ±1,02
	M-10	5,50 ±0,42	1,89 ±0,34	1,44 ±0,26	8,83 ±0,46
	M-15	5,09 ±0,45	1,94 ±0,23	1,49 ±0,31	8,52 ±0,83
	M-20	4,31 ±0,46	1,66 ±0,36	1,36 ±0,27	7,33 ±0,69
	M-25	3,99 ±0,55	1,52 ±0,36	1,31 ±0,30	6,81 ±0,98
	R-5	4,99 ±0,36	1,75 ±0,40	1,35 ±0,23	8,09 ±0,80
	R-10	4,91 ±0,42	1,74 ±0,26	1,32 ±0,38	7,96 ±0,74
	R-15	4,87 ±0,54	1,68 ±0,47	1,36 ±0,39	7,91 ±0,89
	R-20	4,76 ±0,38	1,55 ±0,38	1,26 ±0,36	7,57 ±0,52
	R-25	4,63 ±0,45	1,49 ±0,25	1,18 ±0,33	7,30 ±0,56

Solo 1 (S1)=muito argiloso; Solo 2 (S2)=franco-arenoso.

### Seção 2.3. Análise estatística dos dados obtidos em ensaio biológico

**Tabela S2.3.1.** Quadro resumo da ANOVA para os índices de equivalente de superfosfato triplo (EqST), obtidos pelas produtividades acumuladas de *Brachiaria brizantha* em 90 d de cultivo.

Fonte de Variação	GL	QM
Bloco	3	652,33**
Solo	1	247,98*
<sup>1/</sup> Adição de BC	1	25,22 <sup>ns</sup>
Proporções de BC	4	123,11*
Adição × Proporções de BC	4	73,76 <sup>ns</sup>
CV %		6,69

\* significativo a 5 % ( $0,01 \leq p < 0,05$ ); \*\* significativo a 1 % ( $p < 0,01$ ) pelo teste F, <sup>ns</sup> não significativo.

<sup>1/</sup>Forma de adição do biocarvão ao ST, forma mistura ou revestida. Os dados de EqST apresentaram distribuição normal pelo teste de Kolmogorov e homogeneidade de variância pelo teste de Cochran.

**Tabela S2.3.2.** Quadro resumo da ANOVA para o índice de equivalente de superfosfato triplo (EqST), obtido pela produtividade acumulada de *Brachiaria brizantha* em 90 d de cultivo em solo muito argiloso.

Fonte de Variação	GL	QM
Bloco	3	336,15 <sup>ns</sup>
Solo	1	950,68*
<sup>1/</sup> Adição de BC	1	8,62 <sup>ns</sup>
Proporções de BC	5	259,90 <sup>ns</sup>
Adição × Proporções de BC	5	58,93 <sup>ns</sup>
CV %		13,20

\* significativo a 5 % ( $0,01 \leq p < 0,05$ ); <sup>ns</sup> não significativo. <sup>1/</sup>Forma de adição do biocarvão ao ST, forma mistura ou revestida. Os dados de EqST apresentaram distribuição normal pelo teste de Kolmogorov e homogeneidade de variância pelo teste de Cochran.

#### *Seção 2.4. Detalhamento operacional sobre o ensaio com plantas*

O corretivo de acidez aplicado ao solo foi composto por  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  (p.a.) com relação molar 4:1 (Ca:Mg). De forma preliminar foi conduzido uma curva de resposta à doses de P, para identificar a região de alta resposta a adubação fosfatada, baseado nesta curva foi escolhida a dose que iria ser aplicada no ensaio biológico. O cultivo foi conduzido no período de 20/08/16 a 18/11/16. A dose de fertilizante aplicada foi igual para todas as fontes em teste ( $64 \text{ mg/dm}^3$ ) (M-5, M-10, M-15, M-20, M-25, R-5, R-10, R-15, R-20 e R-25). Conseqüentemente, a quantidade de P total aplicada foi diferente entre os diferentes tratamentos (Tabela S2.2.1). Sendo assim, para gerar os índices de EqST, os valores referentes à produtividade e conteúdo de P foram estimados pelas curvas de respostas de ambos os solos.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALLING, V.; HALE, S. E.; MARTINSEN, V.; MULDER, J.; SMEBYE, A.; BREEDVELD, G. D.; CORNELISSEN, G. The role of biochar in retaining nutrients in amended tropical soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 671–680, 2014.
- ASTM. Standard Test Method for Density , Relative Density, and Absorption. C127 - 15. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**. p. 1–6, 2014.
- ASTM. Standard Test Method for Carbon Black — Total and External Surface Area by Nitrogen. D6556-10. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**. n. 10, p. 1–5, 2012.
- ASTM. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. D 1762-84. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**. v. 84, p. 1–2, 2011.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BENÍCIO, L. P. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; VERGÜTZ, L.; TRONTO, J.; DA COSTA, L. M. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2016.
- BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 31, p. 7431–7439, 2013.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material Vegetal. **Revista Ceres**, v. 21, p. 73–85, 1974.
- BROGGI, F.; DE OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. DOS S.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Phosphate capacity factor in mineralogically different soils in Pernambuco and the influence of pH on the maximum capacity of adsorption. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 35, n. 1, p. 77–83, 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- CAI, Y.; QI, H.; LIU, Y.; HE, X. Sorption/Desorption Behavior and Mechanism of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by Biochar as a Nitrogen Fertilizer Sustained-Release Material. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 24, p. 4958–4964, 2016.
- CALVELO PEREIRA, R.; KAAL, J.; CAMPS ARBESTAIN, M.; PARDO LORENZO, R.; AITKENHEAD, W.; HEDLEY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, J.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 11, p. 1331–1342, 2011.

- CONWAY, G. The Doubly Green Revolution: Food for All in the 21st Century. **Cornell University Press, Ithaca**, v. 9157, n. March, p. 335, 1999.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.
- DOBERMANN, A. R. **Nitrogen Use Efficiency – State of the Art**. Lincoln: University of Nebraska, 2005.
- EBERHARDT, D. N.; VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T.; DE FÁTIMA GUIMARÃES, M. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1009–1016, 2008.
- ELSER, J.; BENNETT, E. Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle. **Nature**, v. 478, n. 7367, p. 29–31, 2011.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.
- 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, n. 7, p. 1042–1052, 2012.
- FRAZIER, A. W.; DILLARD, E. F.; THRASHER, R. D.; WAERSTAD, K. R.; HUNTER, S. R.; KOHLER, J. J.; SCHEIB, R. M. **Crystallographic properties of fertilizer compounds**. (United States): Muscle Shoals, AL, 1991.
- GLASER, B.; WIEDNER, K.; SEELIG, S.; SCHMIDT, H. P.; GERBER, H. Biochar organic fertilizers from natural resources as substitute for mineral fertilizers. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 35, n. 2, p. 667–678, 2014.
- GOEDERT, W. J.; SOUZA, DMG de; REIN, T. A. **Princípios metodológicos para avaliação agrônômica de fontes de fósforo**. EMBRAPA-CPAC, 1986.
- GUIMARÃES, G. G. F.; MULVANEY, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; TEIXEIRA, B. C.; VERGÜTZ, L. Value of copper, zinc, and oxidized charcoal for increasing forage efficiency of urea N uptake. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 224, p. 157–165, maio 2016.
- GUO, Y.; BUSTIN, R. M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 37, n. 1–2, p. 29–53, 1998.
- HAAN, M. M.; RUSSELL, J. R.; KOVAR, J. L.; POWERS, W. J.; BENNING, J. L. Effects of forage management on pasture productivity and phosphorus content. **Rangeland Ecology & Management**, v. 60, n. 3, p. 311–318, 2007.
- HAYNES, R. J. Lime and phosphate in the soil-plant system. **Advances in agronomy**, v. 37, p. 249-315, 1984.

IUPAC. Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis \* Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**. v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental science & technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, M. A.; KIM, K. W.; MINGZHI, W.; LIM, B. K.; LEE, W. H.; LEE, J. Y. Nutrient-impregnated charcoal: An environmentally friendly slow-release fertilizer. **Environmentalist**, v. 28, n. 3, p. 231–235, 2008.

KIM, P.; HENSLEY, D.; LABBÉ, N. Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. **Geoderma**, v. 232–234, p. 341–351, 2014.

KINNEY, T. J.; MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; HOCKADAY, W. C.; DEAN, M. R.; ZYGOURAKIS, K.; BARNES, R. T. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, n. May 2017, p. 34–43, 2012.

KLAHN, M.; MATHIAS, G.; KOTTING, C.; NONELLA, M.; SCHLITTER, J.; GERWERT, K.; TAVAN, P. IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT / MM Approach Compared with Observations. **Journal Of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 29, p. 6186–6194, 2004.

KORSMEYER, R. W.; GURNY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25–35, 1983.

LAWRINENKO, M.; LAIRD, D. A. Anion exchange capacity of biochar. **Green Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 4628–4636, 2015.

LIN, Y.; YAN, W.; SHENG, K. Effect of pyrolysis conditions on the characteristics of biochar produced from a tobacco stem. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 8, p. 793–801, 2016.

LIU, Q.; WAN, J.; WANG, J.; LI, S.; DAGOT, C.; WANG, Y. Bioresource Technology Recovery of phosphorus via harvesting phosphorus-accumulating granular sludge in sequencing batch airlift reactor. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 87–93, 2017.

MITSCHERLICH, E. A. The law of the minimum and the law of diminishing soil productivity. **Landwirtschaftliche Jahrbuecher**, v. 38, p. 537-552, 1909.

- NASRI, K.; CHTARA, C.; HASSEN, C.; FIALLO, M.; SHARROCK, P.; NZIHOU, A.; EL FEKI, H. Recrystallization of industrial triple super phosphate powder. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14446–14450, 2014.
- NOVAIS, R.F., NEVES, J.C.L., BARROS, N. F. Ensaio em ambiente controlado. **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: Embrapa-SEA, p. 189-253, 1991.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Vicosa, Vicosa, MG (Brasil). Dept. de Solos, 1999.
- PARFITT, R. L. Anion Adsorption by Soils and Soil Materials. **Advances in Agronomy**, v. 30, n. C, p. 1–50, 1979.
- PARFITT, R.L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. **Journal of Soil Science**, v.40, p.359-369, 1989.
- ROY, E. D.; RICHARDS, P. D.; MARTINELLI, L. A.; COLETTA, L. DELLA; RAFAELA, S.; LINS, M.; VAZQUEZ, F. F.; WILLIG, E.; SPERA, S. A.; VANWEY, L. K.; PORDER, S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. **Nature Plants**, v. 2, n. May, p. 2–7, 2016.
- SCIVITTARO, W. B.; OLIVEIRA, R. P. DE; RADMANN, E. B. Rates of Slow-Release Fertilizer on “Trifoliata” Rootstock Production. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 3, p. 520–523, 2004.
- 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. 48, n. 6–7, p. 516–525, 2010.
- SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138–145, 2012.
- TILMAN, D.; CASSMAN, K. G.; MATSON, P. A.; NAYLOR, R.; POLASKY, S. Agricultural sustainability and intensive production practices. **Nature**, v. 418, n. 6898, p. 671–7, 2002.
- UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; KLASSON, K. T.; FORTIER, C. A.; LIMA, I. M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501–2510, 2011.
- WAN, S.; WANG, S.; LI, Y.; GAO, B. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Functionalizing biochar with Mg – Al and Mg – Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2016.
- WINSLEY, P. Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. **Science And Technology**, v. 64, n. 1, p. 5–10, 2007.

WITHERS, P. J. A.; ELSER, J. J.; HILTON, J.; OHTAKE, H. green chemistry can help achieve planetary. **Green Chemistry**, p. 2087–2099, 2015.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 2008.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 15, p. 8700–8, 6 ago. 2013a.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; ZHANG, M.; INYANG, M.; LI, Y.; ALVA, A.; YANG, L. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 8–13, 2013b.

YAO, Y.; GAO, B.; ZHANG, M.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A. R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1467–1471, 2012.

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.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 26–32, 2012.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p. 1–9, 2013.

ZHAO, L.; CAO, X.; ZHENG, W.; SCOTT, J. W.; SHARMA, B. K.; CHEN, X. Co-Pyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers to Improve Biochar Carbon Retention , Slow Nutrient Release , and Stabilize Heavy Metals in Soil. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1630–1636, 2016.