

**SARA RAMOS DOS SANTOS**

**BIOCARVÃO ASSOCIADO A FERTILIZANTE E SUA  
INFLUÊNCIA NO APROVEITAMENTO DE FÓSFORO PELA  
PLANTA**

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  
2015.

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

T

S237b Santos, Sara Ramos dos, 1990-  
2015 Biocarvão associado a fertilizante e sua influência no  
aproveitamento de fósforo pela planta / Sara Ramos dos  
Santos. - Viçosa, MG, 2015.  
viii, 27f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador : Leônidas Carrijo Azevedo Melo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.22-26.

1. Fertilidade do solo. 2. Plantas e solo. 3. Fertilizantes  
fosfáticos. 4. Plantas - Efeito do fósforo. 5. Carvão.  
6. Biomassa vegetal. 7. Pirólise. I. Universidade Federal de  
Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação  
em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.422



**SARA RAMOS DOS SANTOS**

**BIOCARVÃO ASSOCIADO A FERTILIZANTE E SUA  
INFLUÊNCIA NO APROVEITAMENTO DE FÓSFORO PELA  
PLANTA**

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 EM: 29 de outubro de 2015.

---

Carlos Nick Gomes

---

Márcio Rocha Francelino

---

Leonardus Vergütz  
(Coorientador)

---

Leônidas Carrijo Azevedo Melo  
(Orientador)

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais Aurino e Maura e à minha irmã Léa.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde, força e coragem.

Aos meus familiares Aurino e Maura, pai e mãe, aos meus irmãos Valdeléa, Valto, Wilson e Miriam pela acolhida a cada retorno à Bahia.

Ao meu orientador Leônidas Melo pelos ensinamentos, calma e paciência. Ao meu coorientador Leonardus Vergütz pelo auxílio e suporte. Aos professores Emanuelle Soares, Reinaldo Cantarutti, Balwant Singh e Victor Hugo Alvarez V. pelas dicas valiosas.

Aos demais professores que ministraram aulas na pós-graduação.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMN) da UFV, pela parceria na elaboração das análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Rimena Domingues da Universidade Federal de Lavras pela ajuda com as análises de CTC (capacidade de troca catiônica) dos biocarvões.

Aos estagiários Denison Pogorzelski, Marcio Maitan e Renan Alves.

Aos técnicos José Maurício Lino, Geovani Copati, Júlio Nunes, José Francisco Dias, Jorge Orlando e Carlos Fonseca.

Aos amigos Greice Leal, Wedisson Santos e Danilo Camêlo.

## ÍNDICE

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
1. Biocarvão associado a fertilizante e sua influência no aproveitamento de fósforo pela planta	
Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura.....	2
2.1 Características do biocarvão.....	2
2.2 Fósforo em solos tropicais e importância da matéria orgânica do solo para disponibilidade de P.....	3
2.3 Interação entre o bioarvão e fósforo no solo.....	4
3. Hipótese.....	5
4. Objetivo.....	5
5. Materiais e métodos.....	5
5.1 Preparo do biocarvões.....	5
5.2 Caracterização física e química do biocarvões.....	5
5.3 Preparo e caracterização dos fertilizantes fosfatados associados ao biocarvão.....	7
5.4 Experimento em casa de vegetação com os fertilizantes.....	8
5.5 Análise estatística dos resultados, eficiência agrônômica e taxa de recuperação.....	9
6. Resultados e discussão.....	9
6.1 Caracterização física e química dos biocarvões estudados.....	9
6.2 Experimento em casa de vegetação.....	15
7. Conclusões.....	21
8. Referências bibliográficas.....	22
ANEXO.....	27

## RESUMO

SANTOS, Sara Ramos dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2015. **Biocarvão associado a fertilizante e sua influência no aproveitamento de fósforo pela planta.** Orientador: Leônidas Carrijo Azevedo Melo. Coorientador: Leonardus Vergütz.

A adubação fosfatada tem sua eficiência diminuída devido à fixação de fósforo (P) em solos tropicais intemperizados. Assim, o uso de fertilizantes com alguma proteção aos íons fosfato pode diminuir sua adsorção pelo solo e aumentar a absorção pela cultura, o que aumenta a eficiência da adubação. O biocarvão, produto da pirólise de biomassa em condições limitadas de oxigênio, pode ser uma alternativa para produzir fertilizantes de eficiência aumentada por potencialmente interagir com o P, diminuindo sua sorção ao solo. As características do biocarvão dependem do tipo de biomassa e temperatura de pirólise empregada. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados associados ao biocarvão. O biocarvão foi produzido a partir duas fontes de biomassa: bagaço de cana-de-açúcar e serragem de madeira, as quais foram pirolisadas em duas temperaturas (350 °C e 700 °C). Os biocarvões obtidos foram denominados: SM350 – serragem de madeira pirolisada a 350 °C; SM700 – serragem de madeira pirolisada a 700 °C; BC350 – bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 350 °C e BC700 – bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 700 °C. Após a caracterização química e física, os biocarvões foram granulados com superfosfato triplo (ST) na proporção 3:1 mais a adição de quatro por cento de fécula de mandioca como agente aglutinante. A avaliação agrônômica dos fertilizantes foi realizada pelo cultivo de milho em casa de vegetação em Latossolo argiloso, o qual teve sua acidez corrigida com CaO + MgO (3:1). Foram realizados dois cultivos sucessivos para avaliar o efeito residual da adubação fosfatada. Os fertilizantes fosfatados a base de biocarvão foram comparados com a fonte convencional (ST), num esquema fatorial (5x2)+1, sendo cinco fertilizantes (SFT; ST-BC350; ST-BC700; ST-SM350; ST-SM700) e duas doses de P (100 e 400 mg dm<sup>-3</sup> de P), além do tratamento controle (sem P). O delineamento experimental foi em blocos casualizados com quatro repetições, totalizando 44 unidades experimentais. Foram avaliados a produção de massa de matéria seca, acúmulo de P no milho, além do P disponível no solo após os cultivos. Os

resultados indicam que em termos de produção de matéria seca, conteúdo de P na planta e P disponível no solo, a dose de 400 mg dm<sup>-3</sup> apresentou resultados superiores em ambos os cultivos. O tratamento ST-BC350 apresentou maior teor de massa de matéria seca (no segundo cultivo), conteúdo de P e taxa de recuperação em relação aplicação do ST sozinho. Isto se deve a algumas características deste biocarvão que o torna superior, como, por exemplo, maior CTC. A taxa de recuperação em ambos os cultivos e a eficiência agrônômica no segundo cultivo ocorreu de maneira inversa, ou seja, quanto maior a dose menor a taxa de recuperação. De maneira geral, a simples associação de biocarvão com fertilizante fosfatado solúvel não aumentou a eficiência de uso de P pelo milho, quando cultivado em solo argiloso com elevada capacidade de fixação de P.

## ABSTRACT

SANTOS, Sara Ramos dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2015. **Biochar associated with phosphate fertilizer and its influence on phosphorus use by plant.** Adviser: Leônidas Carrijo Azevedo Melo. Co-adviser: Leonardus Vergütz.

The phosphate fertilization has low efficiency in weathered tropical soils due to high phosphorus (P) fixation. Therefore, the use of fertilizers with some protection to phosphate ions can reduce its adsorption and increase the absorption by the plants, increasing the efficiency of P fertilization. Biochar, the product of biomass pyrolysis in limited conditions of oxygen can be an alternative to produce fertilizers of increased efficiency for potentially interacting with P and decreasing its sorption to soil. Biochar characteristics depend on the biomass type and temperature of pyrolysis. In this study it was aimed to characterize and evaluate the agronomic efficiency of phosphate fertilizers associated with biochar. Biochars were generated from two sources of biomass: sugarcane bagasse and sawdust, which was pyrolysed at two temperatures (350 °C and 700 °C). The obtained biochars were named: SM<sub>350</sub> - sawdust pyrolyzed at 350 °C; SM<sub>700</sub> - sawdust pyrolyzed at 700 °C; BC<sub>350</sub> - sugarcane bagasse pyrolysed at 350 °C and BC<sub>700</sub> - sugarcane bagasse pyrolysed at 700 °C. After chemical and physical characterization, biochars were granulated with triple superphosphate (ST) at 3:1 ratio plus 4 % of manioc starch as a binding agent. The agronomic evaluation of fertilizers was conducted by growing corn in a greenhouse in a clay Oxisol, which had its acidity corrected with CaO + MgO (3: 1). Two successive crops were carried out to evaluate the residual effect of P fertilization. The phosphate fertilizers with biochar were compared with conventional source (ST), in a factorial design (5x2)+1, being five fertilizers (SFT; ST-BC350; ST-BC700; ST-SM350; ST-SM700) and two P rates (100 and 400 mg dm<sup>-3</sup>), plus a control treatment (without P). The experimental design was in randomized blocks with 4 replications, totaling 44 experimental units. It was evaluated the dry matter yield, P accumulation in corn, recovery rate and the available P in the soils after the crop cultivation. The results indicated that the dose of 400 mg dm<sup>-3</sup> increased dry matter yield and P accumulation in both growth cycles, and also increased available P in the soil. ST-BC350 treatment showed, in the second growth cycle, higher dry matter yield, P content and recovery rate than the application of ST alone. This is

due to some features of this biochar that makes it superior, for instance it higher CEC. The recovery rate in both crops and agronomic efficiency in the second crop reduced with increased P rate application. In general, the association of biochar with soluble phosphate fertilizer did not increase the efficiency of use of P for corn, when it was grown in clay soil with high P fixation capacity.

## 1. Introdução

Solos tropicais intemperizados como os brasileiros possuem elevada capacidade de fixação de P (Novais et al., 2007). Isto provoca baixo aproveitamento pelas plantas do P adicionado via fertilizantes, principalmente as fontes mais solúveis. Assim, um dos fatores que mais limitam a produtividade das culturas agrícolas no Brasil é a baixa disponibilidade de P às plantas (Silva et al., 2012). Dessa forma, pesquisas que apontem alternativas para melhorar a eficiência da adubação fosfatada são fundamentais nesses solos.

Estudos que visem aumentar a eficiência da adubação fosfatada são fundamentais, tanto em termos econômicos quanto ambientais. Isto porque as principais fontes de P são rochas fosfatadas que são recursos não renováveis que estão com previsão de se findar (Cordell et al., 2009).

Novas tecnologias de fertilizantes fosfatados solúveis buscam características que reduzam a adsorção de P ao solo, sendo que uma das alternativas seria o aumento do tamanho de grânulos das fontes solúveis (Alcarde, 2007). Isto porque quando um fertilizante fosfatado solúvel é adicionado a um solo argiloso contendo óxidos de ferro e alumínio, grande parte do P aplicado pode ser adsorvido rapidamente ao solo. Esta adsorção inicial é a primeira etapa da transformação de P-lábil, forma disponível às plantas, em P não-lábil, formas de P que estão fixadas ao solo e indisponíveis às plantas (Novais et al., 2007).

Uma forma também efetiva de minimizar a adsorção dos íons fosfatos ao solo é sua associação ao biocarvão (DeLuca et al., 2009). O biocarvão possui estrutura variada, porosa e com diversos grupos funcionais (Joseph et al., 2013). Assim, quando adicionado ao solo tem o potencial de proteger o P da adsorção imediata com os óxidos de ferro e alumínio e favorecer que sua liberação seja mais lenta, de forma a favorecer a absorção pelas plantas.

De acordo com Jeffery et al. (2011) os maiores ganhos de produtividade (39 %) foram obtido com a aplicação de 100 t ha<sup>-1</sup> de biocarvão, uma dose consideravelmente alta e muitas vezes inviável devido ao preço do biocarvão de US\$ 300-700 por tonelada (Joseph et al., 2013). Diante desta circunstância a aplicação em larga escala pode ser inviável economicamente para a grande maioria das culturas.

Assim uma forma de viabilizar o uso do biocarvão seria o seu enriquecimento com fertilizantes minerais, isto porque além da possibilidade de aumentar a eficiência

da fertilização, com o tempo haveria outros benefícios ao solo, como aumento do teor de carbono no solo (Joseph et al., 2013).

A produção de fertilizantes fosfatados com maior eficiência agronômica atualmente é uma busca da pesquisa científica, de forma a minimizar os efeitos da rápida adsorção deste ânion pelo solo e poupar recursos não renováveis.

## **2. Revisão de literatura**

### **2.1. Características do biocarvão**

O biocarvão é o material resultante da pirólise de biomassa em um ambiente com baixa pressão parcial de oxigênio. A pirólise é o processo pelo qual a biomassa é submetida a um tratamento térmico em altas temperaturas e com uma atmosfera controlada. A carbonização ocorre quando atmosfera bem controlada é redutora (isenta de oxigênio livre) e o produto sólido deste processo é chamado carvão (Almeida e Rezende, 1982).

O termo biocarvão é recente e é utilizado para fins ambientais, como por exemplo: sequestro de carbono no solo, condicionador do perfil do solo e para melhorar a fertilidade do solo. Isso é diferente do termo carvão, o qual é utilizado para biomassa carbonizada para fins energéticos, como filtro ou como corante na indústria ou arte (Lehmann et al, 2006; Lehmann e Joseph, 2009).

O biocarvão possui estrutura complexa de lenticelas de carbono com domínios alifáticos e aromáticos, grupamentos ácidos e básicos elementos metálicos e não-metálicos e radicais livres que proporcionam diversas propriedades ao biocarvão (Joseph et al., 2013). Dentre elas se destacam a possibilidade deste material diminuir os teores biodisponíveis de metais pesados no solo, agir como condicionante do solo e aumentar a resistência das plantas a doenças (Joseph et al., 2013; Lehmann et al., 2006).

Por possuir estrutura recalcitrante, ou seja, resistente à degradação microbiana como (por exemplo: a lignina), o biocarvão pode contribuir com o sequestro de carbono no solo. Portanto, um sistema com o manejo do biocarvão pode contribuir com a redução da emissão de gases de efeito estufa bem como o estoque de carbono no solo (Lehmann et al., 2006). Além disso, este material possui diversas propriedades tais como: alta capacidade de troca catiônica (CTC) e maior porosidade, que proporcionam

maior capacidade de reter cátions e água do solo favorecendo o aumento da produtividade das culturas (Downie et al, 2009).

As características do biocarvão são influenciadas por fatores como: temperatura de pirólise e qualidade da biomassa. Altas temperaturas produzem carvão com maior pH, maior quantidade de grupos aromáticos, mais resistentes a decomposição, com maior porosidade e maior teor de cinzas (Downie et al., 2009; Singh et al. 2010). Já biocarvões pirolisados a temperaturas mais baixas possuem maior quantidade de grupos funcionais carboxílicos e maior desorganização na sua estrutura (Downie et al., 2009; Singh et al. 2010).

Em relação à fonte de biomassa, geralmente, biocarvão oriundo de resíduos florestais possui maior teor de C total, baixo conteúdo de cinzas, baixo conteúdo total de N, P, K, S, Ca, Mg, Al, Na, e Cu e menor CTC quando comparado a biocarvões oriundos de esterco e lodos (Singh et al. 2010).

Estas características como alta recalcitrância, ou seja, dificuldade em decompor e efeitos nas características do solo proporcionadas pelo biocarvão, levaram à formação das Terras Pretas de Índio (TPI), um tipo de solo existente na região amazônica e que possui alta fertilidade em relação aos solos adjacentes e que inspiraram as pesquisas nesta área (Novotny et al., 2009).

## **2.2. Fósforo em solos tropicais e importância da matéria orgânica do solo para disponibilidade de P**

Os solos tropicais tendem a ser muito intemperizados e assim há um predomínio de óxidos de ferro e alumínio e caulinita. Estes minerais são capazes de adsorver especificamente os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , tornando-os, com o passar do tempo, indisponíveis para as plantas. A qualidade da fração argila é a principal característica que define o solo como fonte ou dreno de P, sendo que em solos mais intemperizados, com presença de óxidos de ferro e alumínio, há predomínio do caráter dreno (Novais et al., 2007). Portanto, adsorve mais o P adicionado ao solo via fertilizantes e, conseqüentemente, diminui a disponibilidade de P para as plantas.

Uma das alternativas para minimizar este problema é a adição de matéria orgânica no solo (MOS). Isto porque os compostos de baixo peso molecular oriundos da decomposição da MOS (ácidos orgânicos) e exsudatos radiculares, tem potencial de

diminuir a adsorção por P dos óxidos de Fe e Al, competindo por sítios de adsorção deste nutriente (Souza, 2013).

De acordo com Yan et al. (2013), em um trabalho de campo de longo prazo realizado em um arrozal foi confirmada uma maior tendência de saturação de P nos experimentos com P aplicado por meio de fertilizantes minerais associados ao esterco em relação ao experimento de P aplicado por meio de fertilizantes sozinho, indicando que a matéria orgânica tem um efeito sobre os sítios de adsorção de P.

### **2.3. Interação entre o biocarvão e fósforo no solo**

Ao ser adicionado ao solo o biocarvão sofre uma série de modificações, entre elas o aumento de grupos oxigenados na superfície, formando uma vasta gama de grupamentos COOH, C=O e C-O. Além disso, Ca, P, Al, Si e Fe podem ser detectados nos poros em dimensões inferiores a 50 nm em biocarvões mais antigos (Joseph et al., 2013). O surgimento destes grupamentos funcionais é importante porque eles podem realizar a captura dos nutrientes.

Para se entender os mecanismos de sorção e dessorção dos nutrientes ao biocarvão é necessário entender como os aumentos dos grupamentos funcionais ocasionam maior interação com os nutrientes. Uma das hipóteses é que menores temperaturas de pirólise, as quais favorecem o aumento de grupos funcionais, podem proporcionar maior sorção devido ao aumento destes grupos funcionais capazes de atrair Ca e Mg e outros cátions metálicos e das cargas positivas dos óxidos que podem formar ligações com o P (Morales et al., 2013).

O biocarvão é capaz de interagir com o fertilizante mineral aumentando a eficiência de assimilação pelas plantas, se tornando uma boa estratégia para aumentar a produtividade das culturas e beneficiar o meio ambiente através do sequestro de carbono no solo (Albuquerque et al., 2013).

O biocarvão pode também ser uma fonte direta de P para as plantas. Além disso, pode modificar o pH do solo, alterando a dinâmica de adsorção de P nas superfícies de óxidos de Fe e Al, além de promover o aumento da atividade microbiana e mineralização de P. Adicionalmente, ao reduzir a presença de  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  na solução do solo o biocarvão poderia promover a manutenção de frações lábeis de P por mais tempo (DeLuca et al., 2009).

### **3. Hipótese**

Fertilizantes fosfatados solúveis associados ao biocarvão favorecem o melhor aproveitamento do P pelas plantas.

### **4. Objetivo**

Caracterizar e avaliar fertilizantes fosfatados associados ao biocarvão em solo com elevado poder tampão de P.

### **5. Material e Métodos**

#### **5.1. Preparo dos biocarvões**

Amostras de biocarvão foram obtidas utilizando-se biomassas de serragem de madeira e de bagaço de cana-de-açúcar, as quais foram escolhidas devido à sua disponibilidade e teores distintos de nutrientes, celulose e lignina. As biomassas foram moídas e secas em estufa a 65 °C por 72 h e posteriormente colocadas em forno do tipo mufla em cilindros fechados que previnem o fluxo de O<sub>2</sub> e permitem a saída dos gases gerados na pirólise.

As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até atingirem as temperaturas de 350 °C e 700 °C (dependendo do tratamento) e permaneceram na respectiva temperatura por cerca de 1 h. Em seguida, foram resfriadas lentamente (sem a presença de oxigênio) até a temperatura ambiente. As biomassas secas em estufa e os respectivos biocarvões foram pesados para medir o rendimento gravimétrico. Os biocarvões obtidos foram denominados: SM-350 – serragem de madeira pirolisada a 350 °C; SM-700 – serragem de madeira pirolisada a 700 °C; BC-350 – bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 350 °C e BC-700 – bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 700 °C. Após a pirólise o material foi triturado e passado por peneira 60 mesh para realização das análises de caracterização e da granulação com o fertilizante fosfatado (supertríplo).

#### **5.2. Caracterização física e química dos biocarvões**

O pH e a condutividade elétrica (CE) foram determinadas na relação biocarvão: água deionizada de 1:10, sendo o pH e a CE medido após agitação de 30 min, de acordo com a metodologia descrita em Singh et al. (2010). Os gramentos funcionais

do biocarvão foram determinados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As composições elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram determinadas em um analisador elementar (Jasco FTIR 4100). Os teores de cinzas dos biocarvões foram avaliados pelo método padrão NBR 8112 (ABNT, 1983). Foi retirada a umidade inicial dos biocarvões, os quais foram pesados e colocados em mufla a 750 °C por 6 h e depois colocados em dessecador por 1 h e pesados novamente. A massa remanescente foi considerada o teor de cinza, expressa em % da massa de biocarvão inicial.

A densidade foi estimada de acordo com o método da proveta proposto por Piccolla (2013). Utilizando-se uma proveta de 10 cm<sup>3</sup>, frações de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> de biocarvão foram sendo adicionadas batendo-se a proveta contra uma superfície plana até volume constante. Repetiu-se este procedimento até atingir o volume de 10 cm<sup>3</sup>. Calculou-se a densidade dividindo-se a massa do biocarvão adicionado pelo volume de 10 cm<sup>3</sup>.

A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com as imagens geradas pelo do aparelho LEO 1430 VP.

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada de acordo com Gaskin et al. (2008), pelo método de troca de acetato de sódio com acetato de amônio. Brevemente, 0,5 g de biocarvão foi pesado, em triplicata, e o procedimento foi feito utilizando-se um sistema de filtração a vácuo com um filtro de membrana de celulose (0,45 µm). Inicialmente, foram feitas cinco lavagens com porções de 20 mL de água deionizada para retirar o excesso de sais solúveis. Em seguida, foram passadas três porções de 20 mL de acetato de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0, seguida da lavagem com três porções de 20 mL de etanol (para retirar íons Na<sup>+</sup> não adsorvidos). Depois se procedeu a passagem de quatro porções de 20 mL de acetato de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 e o filtrado foi recolhido, completou-se o volume para 100 mL e o teor de Na<sup>+</sup> foi quantificado no extrato, a partir do qual calculou-se a CTC em cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>.

Os teores totais de nutrientes foram extraídos das cinzas com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> após aquecimento a 250 °C por duas horas para maior solubilização das cinzas. Os nutrientes Ca, K, P, Mg, Fe, Mn, Cr, Cu, Na, Ni, Pb e Zn no extrato obtido foram quantificados por ICP-OES (Miller, 1998).

### 5.3. Preparo e caracterização dos fertilizantes fosfatados associados ao biocarvão

Os fertilizantes fosfatados foram produzidos por co-granulação de superfosfato triplo com os biocarvões descritos anteriormente. Pré-testes foram realizados para definir a melhor proporção biocarvão:fertilizante, visando obter um produto final com características desejáveis para aplicação em campo, em termos de dureza e consistência do grânulo.

Fécula de mandioca (4 %) foi utilizada como agente aglutinante para promover a granulação dos fertilizantes contendo biocarvão. Superfosfato triplo foi homogeneizado com cada biocarvão na proporção de 70 % (fertilizante) + 30 % (biocarvão). A esta mistura foi adicionada água deionizada e homogeneizada até ficar com consistência levemente pastosa (moldável), a qual foi colocada em um pastilhador de aço inoxidável com orifícios circulares de 5,0 mm de diâmetro e 3,0 mm de altura.

O material foi acomodado manualmente até preencher todos os orifícios da placa (total de 300) e esta foi desenformada ainda úmida e o conjunto foi colocado para secar em estufa a 65 °C até peso constante (Figura 1). Para o preparo do superfosfato triplo sem o biocarvão foi adicionada água destilada e fécula de mandioca (4%), formando uma mistura e sendo enformada como descrito anteriormente.

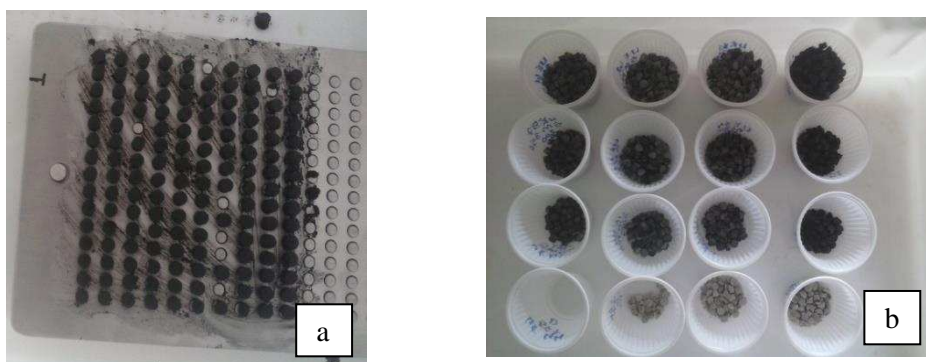


Figura 1. Fertilizante no pastilhador (a) e Fertilizante supertriplo (ST) e ST associado a diferentes biocarvões e prontos para a serem aplicados ao solo (b).

Após a secagem, os grânulos foram pesados e colocados em recipiente apropriado até o momento da aplicação no solo. O mesmo procedimento foi realizado no superfosfato triplo, porém sem a presença do biocarvão. Os teores de P total e P solúvel em água foram determinados em todos os fertilizantes antes de sua aplicação ao solo (MAPA, 2014). O P foi quantificado de acordo com o método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.

#### 5.4. Experimentos em casa de vegetação com os fertilizantes

Para o experimento com os fertilizantes foi coletado, na camada de 0-20 cm, um solo argiloso com alta capacidade de adsorção de P ( $P\text{-rem} < 15$ ) e sua acidez foi corrigida pela aplicação de CaO e MgO (3:1, m/m), de acordo com o resultado da análise de solo e recomendações para a cultura do milho (Alvarez et al., 1999). Os solos ficaram incubados com o corretivo de acidez durante 30 dias, com umidade próxima à capacidade de campo, e foram caracterizados quanto à análise básica de fertilidade antes e após a incubação.

Os fertilizantes associados aos biocarvões produzidos foram comparados com a fonte convencional superfosfato triplo (ST), ao qual também foram adicionados quatro por cento de fécula e granulado. A comparação gerou um esquema fatorial  $(5 \times 2) + 1$ , sendo cinco fertilizantes (ST; ST-BC350; ST-BC700; ST-SM350; ST-SM700) e duas doses 100 e 400 mg kg<sup>-1</sup> de P. Além disso, adicionou-se mais um tratamento controle (sem aplicação de P). O delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados com quatro repetições, totalizando 44 unidades experimentais compostas por vasos contendo quatro dm<sup>3</sup> de solo. Os fertilizantes foram aplicados em todo o volume de solo em pré-cultivo de forma homogênea.

A cultura do milho foi escolhida para o teste, que teve duração de aproximadamente 40 dias. Em cada vaso foram semeadas cinco sementes de um híbrido simples e cinco dias após a germinação foi feito o desbaste, ficando apenas três plantas por vaso. Foi realizada uma adubação básica de plantio, aplicada na forma de solução, visando fornecer nutrientes (exceto P) suficientes para o adequado desenvolvimento da cultura. O N foi aplicado parcelado aos cinco e quinze dias após a germinação. Para avaliar o efeito residual dos fertilizantes, foram realizados dois cultivos sucessivos de milho, com intervalo de 10 dias entre cada cultivo. No segundo cultivo repetiu-se a mesma adubação realizada no primeiro cultivo, porém somente o P não foi reaplicado. A umidade dos vasos foi mantida a  $\pm 70\%$  da capacidade de campo e a reposição foi feita diariamente, com água destilada, de acordo com a demanda das plantas.

Após 40 dias as plantas foram colhidas, secas em estufa a 65 °C até massa constante e analisadas quanto ao rendimento (produção de matéria seca). Em seguida, foram trituradas em moinho de aço inoxidável e foi realizada digestão nítrico-perclórica em bloco digestor e analisado o teor de P da parte aérea (Sarruge & Haag, 1974). Ao final do experimento, após o segundo cultivo, o solo foi destorroado e determinado o P

disponível pelo extrator Mehlich-1, utilizando-se o método do complexo fosfomolibdico, de acordo com Braga e Defelipo (1974).

## 5.5. Análise estatística dos resultados, eficiência agronômica e taxa de recuperação

Realizou-se análise de variância dos resultados obtidos pelo teste de F ( $p < 0,05$ ) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Adotou-se o esquema fatorial 5 x 2 (cinco fertilizantes x duas doses de P).

A eficiência agronômica dos fertilizantes associados aos biocarvões foi avaliada nos dois cultivos pela seguinte fórmula:

$$EA = \frac{\text{Fertilizante} - \text{Controle}}{\text{Supertriplo} - \text{Controle}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que: EA = Eficiência agronômica do fertilizante (%); Fertilizante = Produção de matéria seca com o fertilizante de interesse (g/vaso); Supertriplo = 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 fórmula:

$$TR = \frac{\text{P exportado} - \text{P controle}}{\text{P aplicado} - \text{P controle}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que: TR = taxa de recuperação (%); P exportado = P exportado pelas colheitas da parte aérea do milho (calculado separadamente para cada cultivo) (mg/vaso); P controle = P obtido do tratamento controle (mg/vaso), P aplicado = teor de P aplicado (mg/vaso).

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Caracterização física e química dos biocarvões estudados

O rendimento gravimétrico dos biocarvões foi de 37 % para a temperatura de 350 °C e de 28 % para a temperatura de 700 °C, em ambas as biomassas, indicando maior perda de massa com o aumento da temperatura. Adicionalmente, o aumento da temperatura de pirólise levou ao aumento do pH no biocarvão oriundo de serragem (SM), o que não aconteceu para o biocarvão de cana-de-açúcar (BC) (Tabela 1). Aumento do pH do SM com o aumento da temperatura de pirólise ocorre,

provavelmente, devido a diminuição dos grupamentos carboxílicos. Isto não ocorreu nos biocarvões oriundos do BC devido a riqueza de grupamentos funcionais (carboxílicos e fenólicos) mesmo em alta temperatura, o que pode ser indicado pela maior CTC e menor densidade o que indica maior área superficial específica (Tabela 1), o que pode conferir um maior efeito tampão, ocasionando a não diminuição do pH com o aumento da temperatura.

Tabela 1. Atributos químicos, físicos e composição elementar dos biocarvões seguido do desvio-padrão amostrais quando feito com repetições.

Atributo	Biocarvão			
	SM350	SM700	BC350	BC700
Rendimento (% m/m)	36,6	28,5	37,0	28,4
pH	7,9±0,1	9,8±0,1	8,4±0,3	8,1±0,2
CE (dS m <sup>-1</sup> )	0,2±0,0	0,5±0,0	0,2±0,0	0,3±0,0
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	0,44±0,01	0,36±0,00	0,19±0,01	0,26±0,01
Cinzas (% m/m)	4,3±0,4	4,4±0,3	23,3±0,4	49,8±4,5
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	3,4±0,1	1,7±0,4	8,5±1,1	5,8±1,6
C (% m/m)	73,2	84,3	67,3	72,1
H (% m/m)	2,2	0,2	2,3	-
N (% m/m)	0,2	0,3	0,3	0,4

- não detectado; SM350 = biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = biocarvão bagaço de cana pirolisado a 700 °C; CE – condutividade elétrica; CTC – capacidade de troca de cátions.

A condutividade elétrica aumentou com o aumento da temperatura (Tabela 1), devido ao maior teor de cinza destes materiais que, provavelmente, aumenta a dissolução dos sais solúveis em água. Os BC-350 e BC-700 apresentaram densidade menor, quando comparados aos SM-350 e SM-700, devido às características do material de origem, já que o bagaço de cana é menos denso que a serragem de madeira.

Os teores de cinzas aumentaram nos biocarvões com o aumento da temperatura porque há uma concentração da parte inorgânica em relação à parte orgânica do material de origem (biomassa). Os teores de cinzas estão relacionados com a qualidade do material de origem, ou seja, um material com o conteúdo de C maior contribui para que os teores de cinzas sejam menores. Além disso, a eficiência da pirólise contribui para a

maior combustão de CO<sub>2</sub> e para o incremento dos teores de cinzas no biocarvão (Krull et al., 2009).

Os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram CTC maior em relação aos de serragem de madeira nas duas temperaturas de pirólise e, dentro de cada biomassa, houve redução da CTC com o aumento da temperatura (Tabela 1), indicando diminuição dos grupamentos oxigenados (ex. carboxílicos) responsáveis pela geração de cargas negativas. Este resultado está de acordo com outros autores que verificaram redução na CTC de biocarvões de diferentes matérias primas com o aumento da temperatura de pirólise (Wu et al., 2012; Song e Guo, 2012; Melo et al., 2013)

Houve aumento no teor de C e redução no teor de H com o aumento da temperatura de pirólise (Tabela 1). Isto ocorre devido à aromatização que este material sofre com a pirólise e a diminuição da relação H/C reafirma este processo. Os teores de N nos biocarvões foram baixos, o que pode contribuir para tornar mais lenta a decomposição do biocarvão e diminuir a emissão de N<sub>2</sub>O a partir destes materiais para o ambiente (Lehmann et al., 2006).

Em relação à composição das cinzas os teores de Ca foram superiores nos SM-350 e SM-700, devido ao maior conteúdo de Ca na madeira em relação ao bagaço cana-de-açúcar. Já os teores de K e P foram maiores nos biocarvões originados de bagaço de cana-de-açúcar (BC) (Tabela 2). Além disto, os teores de macronutrientes (Ca, Mg, K e P) apresentaram valores semelhantes nas duas temperaturas de pirólise ou houve enriquecimento na maior temperatura. Por outro lado, os teores dos micronutrientes e ou elementos potencialmente tóxicos, tais como Fe, Cr, Cu, Ni e Zn foram menores na temperatura de pirólise de 700 °C, o que pode ser resultado de volatilização destes metais em temperaturas elevadas, conforme observado por Hossain et al. (2011) e Cantrell et al. (2012). No entanto, vale ressaltar que os teores destes elementos-traço foram baixos, reflexo da composição das biomassas usadas.

Tabela 2. Teores de macronutrientes, micronutrientes e alguns contaminantes nos biocarvões seguidos pelos desvios-padrões amostrais.

Elemento	Tipo de biocarvão			
	SM350	SM700	BC350	BC700
	-----g kg <sup>-1</sup> -----			
Ca	5,13±0,24	8,19±0,26	1,04±0,03	1,13±0,16
K	0,24±0,06	0,19±0,03	1,14±0,10	0,88±0,12
P	0,53±0,07	0,64±0,53	2,65±0,17	2,14±0,47
Mg	0,70±0,05	0,89±0,04	0,87±0,04	0,90±0,08
Fe	1,06±0,05	0,42±0,05	1,67±0,03	1,19±0,31
Mn	0,16±0,01	0,14±0,01	0,09±0,01	0,09±0,01
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----			
Cr	71,85±9,17	4,25±0,63	46,42±1,42	16,56±3,12
Cu	32,72±3,35	5,05±1,85	10,11±2,88	10,46±2,09
Na	173,30±18,28	134,95± 14,56	579,71±69,85	148,58±26,47
Ni	40,76±3,34	1,70±0,23	24,03±15,96	12,77±2,64
Pb	1,64±0,32	0,75±0,25	1,36±0,31	2,67±0,66
Zn	8,46±0,76	3,94±0,28	12,81±1,49	9,57±0,32

SM350 = biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 700 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os quatro biocarvões são apresentadas na Figura 2. Tanto para o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar (Figuras 2b e 2d) quanto para o biocarvão de serragem de madeira (Figuras 2a e 2c), o aumento da temperatura de pirólise levou à maior destruição do xilema e do parênquima, dando lugar a um material mais particulado e poroso. Durante a pirólise vários fenômenos ocorrem, dentre eles, a perda de massa e volume ocasionando no encolhimento do material. Além disto, durante a conversão térmica a fase mineral e o esqueleto de carbono formado mantêm rudimentarmente a porosidade e estrutura do material original (Downie et al., 2009).

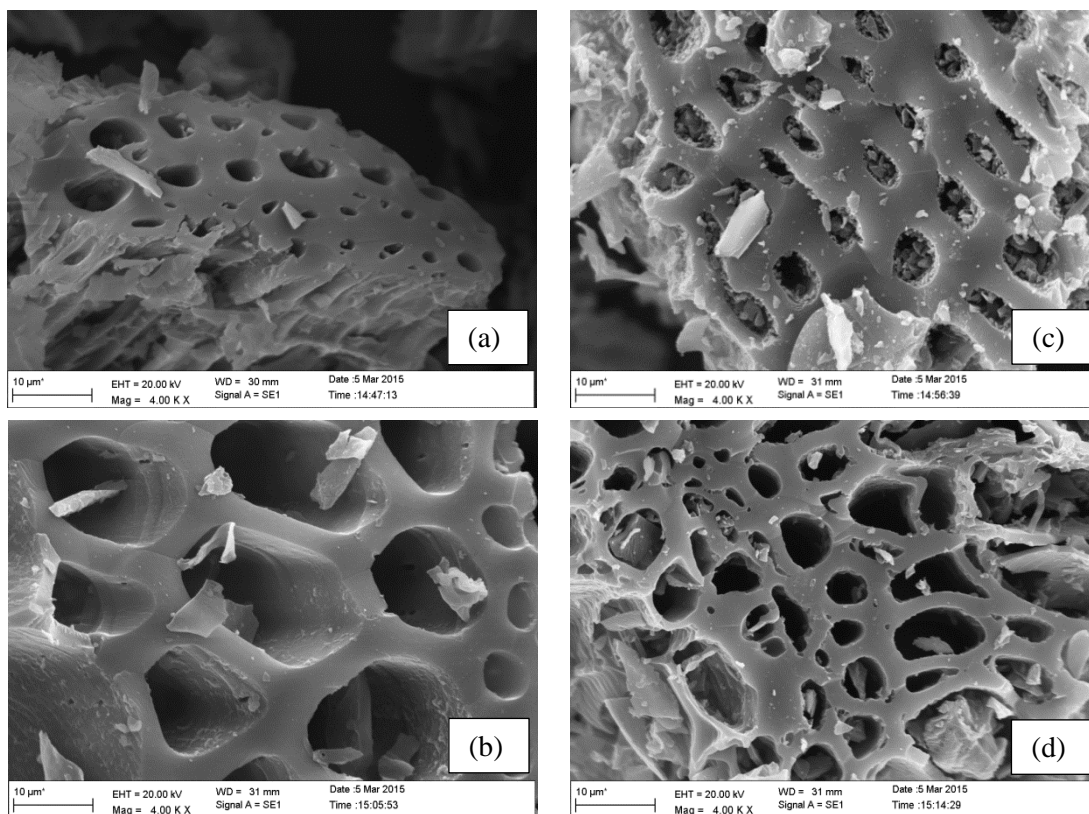


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura em biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C - SM350 (a); biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C - BC350 (b); biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C - SM700 (c) e biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 700 °C - BC 700 (d).

Os grupos funcionais do biocarvão foram determinados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 3).

As amostras apresentaram uma grande diversidade de bandas de absorção indicando variedades de grupamentos funcionais de acordo com a Figura 3, identificados de acordo com Barbosa (2011).

O biocarvão SM350 apresentou as seguintes bandas: 2356, 1599, 1196 e 781  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos seguintes grupamentos: tiólicos ( $\delta\text{C-S}$ ) e aromáticos ( $\gamma\text{CH}$ ). Já o biocarvão SM700 apresentou as seguintes bandas 3460, 3025, 2968, 2350, 1735, 1438, 1359 e 1214  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos seguintes grupamentos: carboxílicos ( $\nu\text{OH}$ ), alcanos ( $\delta\text{CH}_2$ ;  $\delta\text{CH}_3$ ), fenólicos ( $\nu\text{C-O}$ ) e nitrilas. O BC350 apresentou as bandas 3455, 3021, 2971, 2908, 2362, 1738, 1590, 1438, 1367, 1215, 1093, 525  $\text{cm}^{-1}$  que dizem respeito aos grupamentos carboxílicos ( $\nu\text{OH}$ ), alcanos ( $\delta\text{CH}_2$ ;  $\delta\text{CH}_3$ ), fenólicos ( $\nu\text{C-O}$ ), nitrila, éster  $\nu\text{C-O-C}$ , aromático  $\gamma\text{CH}$ . Por fim, o BC700 apresentou as seguintes bandas 3452, 3015,

2969, 2944, 2360, 1735, 1363, 1217, 531  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas aos grupamentos carboxílico ( $\nu\text{OH}$ ), fenólico ( $\nu\text{C-O}$ ), nitrila, éster ( $\nu\text{C-O-C}$ ) e anidrido  $\nu\text{C-O-C}$ .

Com o aumento da temperatura houve a oxidação dos alcanos do BC-350 em relação ao BC-700. A presença de compostos aromáticos na forma de fenóis foi percebida em quase todos os biocarvões, não apenas naqueles que foram obtidos em temperaturas superiores. Com o aumento da temperatura houve a redução da região plana de 4000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  do SM-350 e o aparecimento de picos na amostra de biocarvão SM-700.

A banda de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à ligação OH e permaneceu com o aumento da temperatura de pirólise. Essa ligação pode estar em grupos fenóis, álcoois, carboxílicos e até em água que não foi totalmente removida (Siebeneichler, 2011)

Com o aumento da temperatura esperava-se detectar a presença de grupamentos mais aromáticos e diminuição dos grupamentos ácidos (Singh et al., 2010). Porém, o aumento da temperatura não excluiu o aparecimento dos picos referentes aos ácidos carboxílicos que se esperava ser reduzido a compostos aromáticos.

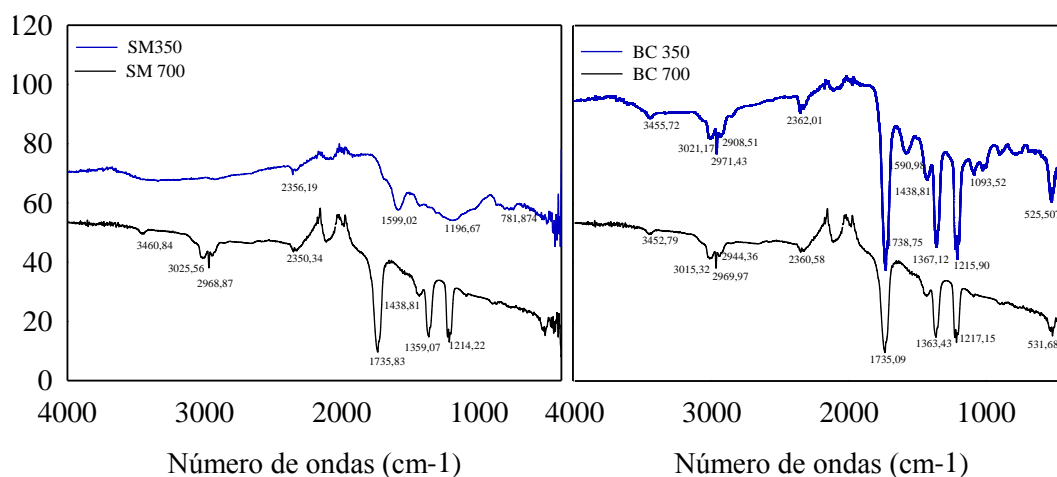


Figura 3. Espectroscopia de absorção molecular na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões preparados a partir de serragem de madeira a 350 °C (SM-350) e 700 °C (SM-700) e bagaço de cana de açúcar a 350 °C (BC-350) e 700 °C (BC-700).

Além disto é importante ressaltar a semelhança dos espectros de FTIR do SM-700 e BC-700. Com o aumento da temperatura, independente do material de origem, os grupos a serem formados são semelhantes.

## 6.2. Experimentos em casa de vegetação

Os resultados de  $P_2O_5$  total e solúvel em água demonstram que o superfosfato triplo (ST) apresentou alta solubilidade em água ( $\approx 70\%$ ), que aumentou quando este foi associado aos biocarvões (Tabela 3). Os valores de  $P_2O_5$  total nos fertilizantes associados aos biocarvões foram menores devido ao efeito de diluição. Este é um indicador importante, visto que os fertilizantes fosfatados mais solúveis estão sujeitos a maior adsorção de P em solos tropicais, o que reduz a sua eficiência de uso pelas plantas (Novais e Smith, 1999).

Tabela 3. Teor total e solúvel em água de P nos fertilizantes.

Tipo de fertilizante	$P_2O_5$ total (%)	$P_2O_5$ água (%)	$P_2O_5$ água (% total)
ST	49,9 $\pm$ 1,2	35,5 $\pm$ 2,7	71
ST-SM <sub>350</sub>	31,6 $\pm$ 2,5	26,4 $\pm$ 0,2	83
ST-SM <sub>700</sub>	30,1 $\pm$ 0,3	25,0 $\pm$ 0,3	83
ST-BC <sub>350</sub>	31,4 $\pm$ 0,6	25,6 $\pm$ 0,8	82
ST-BC <sub>700</sub>	29,3 $\pm$ 1,3	24,5 $\pm$ 0,2	84

Valores representam a média (n = 3)  $\pm$  desvio-padrão

A finalidade da calagem é neutralizar o  $Al^{3+}$  do solo, fornecer Ca e Mg para as plantas, aumentar a CTC efetiva, o que possibilita maior crescimento das raízes favorecendo melhor absorção e utilização dos nutrientes (Sousa et al., 2007). O solo estudado, em condições naturais, apresentava acidez elevada e baixa saturação por bases (Tabela 4), portanto, impróprio para o cultivo de milho. A aplicação do calcário aumentou os teores de Ca e Mg e eliminou o  $Al^{3+}$ . Além disso, a calagem causou leve aumento nos valores de P-rem (de 9,2 para 13,6 mg/L) indicando melhor condicionamento do solo, o que reduz levemente a adsorção do P. Isso ocorre, porque com a calagem, há diminuição das cargas positivas do solo o que ocasiona menor adsorção de P pelo solo.

A calagem proporcionou a diminuição do  $Al^{3+}$  porque proporciona a precipitação deste cátion como  $Al(OH)_3$  (Sousa et al., 2007), porém o pH não aumentou tanto pelo fato do solo possuir um elevado poder tampão. Mas os valores de acidez potencial (H+Al) diminuíram, indicando que a calagem foi importante para aumentar cargas negativas do solo, sendo este fato confirmado pelo aumento da CTC efetiva (de 1,30 para 2,55  $cmol_c dm^{-3}$ ).

Tabela 4. Caracterização química do solo antes (não incubado: NI) e após a incubação (incubado: I) com o desvio padrão.

Solo	pH (água)	P mg/dm <sup>3</sup>	K mg/dm <sup>3</sup>	Ca <sup>+2</sup> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Mg <sup>+2</sup> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Al <sup>+3</sup> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	H+Al cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
NI	5,00±0,22	0,80±0,17	12,33±11,37	0,48±0,03	0,06±0,01	0,73±0,06	5,10±0,50
I	5,22±0,03	0,77±0,06	19,00±2,00	1,83±0,08	0,67±0,06	0,00±0,00	2,70±0,26
	SB cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	t cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	T cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	V %	m %	MO dag/kg	P-rem mg/L
NI	0,57±0,05	1,30±0,01	5,67±0,46	10,13±1,63	56,27±4,21	1,84±0,19	9,20±0,50
I	2,67±0,31	2,55±0,14	5,25±0,38	48,60±1,67	0,00	1,80±0,07	13,63±1,92

Valores representam a média (n = 3) ± desvio-padrão

A classificação textural deste solo de acordo com o Sistema Brasileiro de Ciência do Solo é Argila, sendo que após a incubação possuiu em média 0,561 kg/kg de argila, 0,139 kg/kg de silte e 0,300 kg/kg de areia.

A produção de matéria seca do milho foi maior no primeiro cultivo em comparação ao segundo cultivo (Figura 4). Isso pode ter sido resultante da maior disponibilidade de P no primeiro cultivo, já que o P não foi reaplicado no segundo cultivo, havendo assim apenas o efeito residual da primeira aplicação. Além disso, a época de cultivo pode ter influenciado na produção de massa de matéria seca, já que o segundo cultivo foi realizado em época com temperatura menor do que no primeiro cultivo. Não houve interação significativa ( $p < 0,05$ ) entre os fatores em estudo (dose e fonte de P). Desta forma, cada fator será estudado individualmente.

No primeiro cultivo, na menor dose de P aplicada (100 mg dm<sup>-3</sup>), a produção de matéria seca do milho foi menor em comparação à dose de 400 mg dm<sup>-3</sup> (Figura 4A). Assim como no segundo cultivo, à medida que se aumentou a dose de P houve aumento na produção de matéria seca do milho, provavelmente devido ao maior efeito residual proporcionado pelo aumento da dose de P (Figura 4A). A média da produção de matéria seca para o tratamento controle (sem P) foi de 1,5 e 1,0 g no primeiro e segundo cultivos, respectivamente (dados não mostrados).

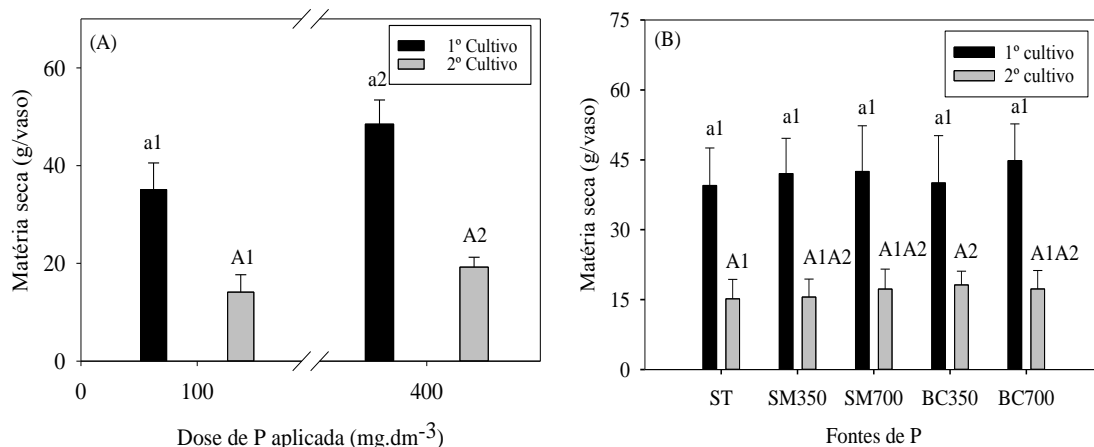


Figura 4. Efeito de doses (A) e fontes (B) de P na produção de matéria seca em dois cultivos sucessivos de milho. ST = Supertríplo; SM350 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 700 °C. Médias (n = 4) seguidas da mesma letra e número, dentro de cada cultivo, não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). As barras representam o desvio-padrão amostral.

A granulação do superfosfato triplo com os diferentes tipos de biocarvão não teve efeito na produção de massa de matéria seca do milho no primeiro cultivo (Figura 4B). Mas, no segundo cultivo houve um maior acúmulo de massa de matéria seca no tratamento com ST-BC350 em relação ao ST sozinho. Os demais tratamentos não diferiram do ST sozinho. O BC ST-BC350 produziu maior quantidade de matéria seca possivelmente por apresentar maior CTC (capacidade de troca catiônica), o que favorece com que haja maior retenção P por interagir com o Ca que está ligado ao biocarvão eletrostaticamente, o que pode ocasionar o efeito de retardar sua liberação no solo. Além disso, o BC350 possui menor densidade, o que influencia em sua maior porosidade e favorece maior interação do superfosfato triplo como o biocarvão.

Em geral, a adição de substâncias húmicas em fertilizantes fosfatados favorece a formação de complexos húmico-metal-fosfato e tais complexos são supostamente mais eficientes para promover a absorção e utilização de P pelas plantas, em relação aos fertilizantes convencionais (ex. superfosfato simples) por diminuir a fixação de fosfato pelo solo e aumentar a absorção de P pelas plantas (Urrutia et al., 2014). Além disso, em solos calcários a adição de substâncias húmicas pode diminuir a precipitação de fosfatos de Ca insolúveis (Delgado et al., 2002).

A produção de biomassa diferiu entre os fertilizantes no segundo cultivo e a eficiência agrônômica do fertilizante fosfatado associado aos biocarvões foi superior em relação ao superfosfato triplo na maioria dos casos, com resultados superiores a 100%

(Figura 5). Tal efeito foi mais pronunciado no segundo cultivo, o que pode ter sido efeito dos biocarvões em proporcionar melhor acesso ao P pela planta (Blackwell et al., 2015).

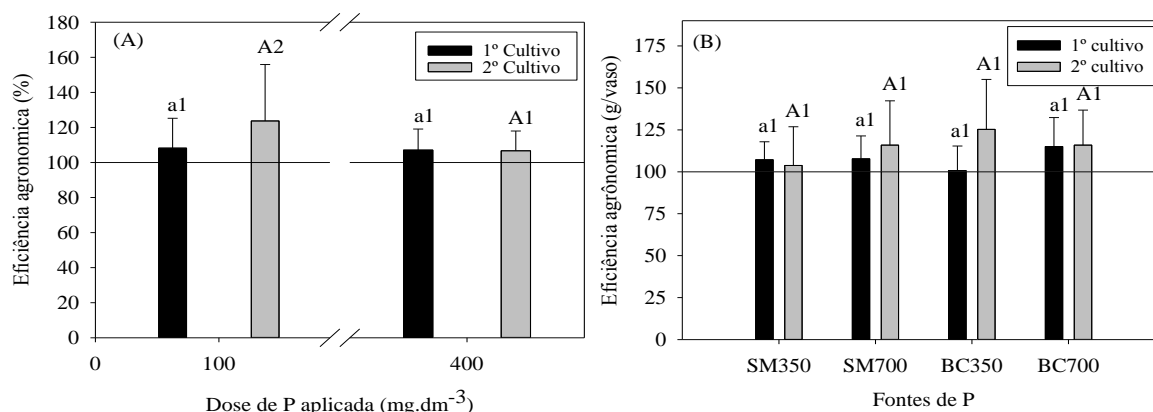


Figura 5. Efeito de doses (A) e fontes (B) de P quanto à eficiência agrônômica dos fertilizantes associados à biocarvão no cultivo de milho. A linha contínua horizontal representa a eficiência do Supertriplo (100%); SM350 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 700 °C. As médias seguidas pelas mesmas letras e número, em cada cultivo, não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Barras representam a média ( $n = 4$ )  $\pm$  desvio-padrão amostral.

Em um trabalho com pimentas verdes, Yao et al. (2015) observaram aumentos em produtividade da ordem de 20 % com o uso de fertilizantes associados ao biocarvão em relação a fertilizantes convencionais. Porém, esses autores utilizaram uma mistura de biocarvão + (fonte de nutrientes mais solúveis) + bentonita, que provavelmente promoveu liberação mais lenta e proporcionou melhor uso dos nutrientes pelas plantas, impactando inclusive na qualidade da pimenta com maior teor de vitamina C.

A eficiência agrônômica não diferiu (Tukey,  $p < 0,05$ ) para as duas doses no primeiro cultivo (Figura 5A). Porém, no segundo cultivo houve diferença entre as doses, sendo que a aplicação de 100 mg dm<sup>-3</sup> apresentou maior eficiência em relação a dose de 400 mg dm<sup>-3</sup>. Não houve diferença entre as fontes em nenhum dos cultivos (Figura 5B). O teor de P disponível no solo, após os dois cultivos, pelo extrator Mehlich-1, aumentou de acordo com a dose de P aplicada (Figura 6A).

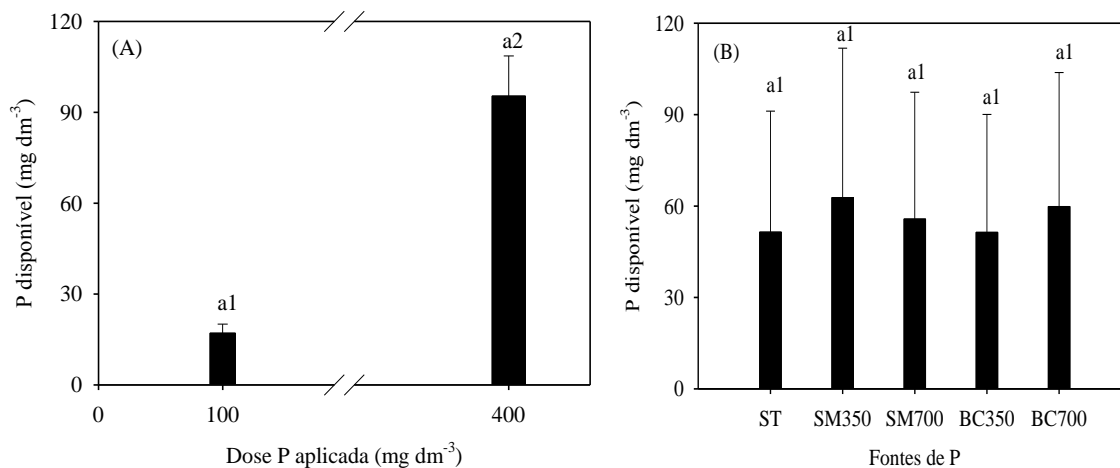


Figura 6. Fósforo disponível no solo pelo extrator Mehlich-1 em função da aplicação de doses (A) e fontes (B) de fertilizantes fosfatados em dois cultivos sucessivos. ST = Supertriplo; SM350 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 700 °C. As médias seguidas pelas mesmas letras e números não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Barras representam a média ( $n = 4$ )  $\pm$  desvio-padrão amostral.

O acúmulo de P nas plantas é diretamente proporcional ao rendimento de matéria seca. Nesse caso, o acúmulo de P foi maior no primeiro cultivo do que no segundo cultivo do milho (Figura 7A), seguindo a mesma tendência da produção de matéria seca e o ST-BC350 apresentou maior P acumulado em relação ao ST. Por outro lado, o fator fonte não foi significativo ( $p < 0,05$ ) no primeiro cultivo, quando a disponibilidade de P era plena (Figura 7A).

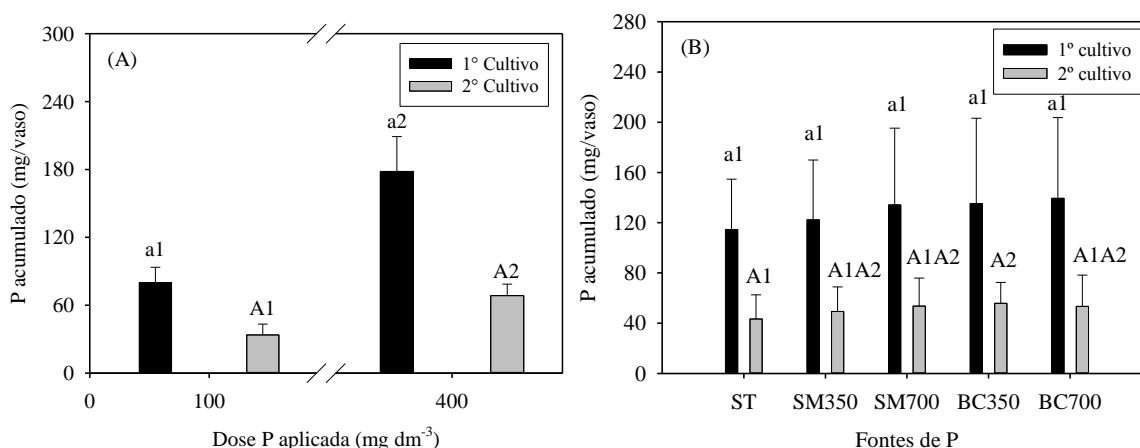


Figura 7. Acúmulo de P em milho em função de doses (A) e fontes (B) de fertilizantes fosfatados em dois cultivos sucessivos. ST = Supertriplo; SM350 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = ST associado ao biocarvão bagaço de cana pirolisado a 700 °C.

As médias seguidas pelas mesmas letras e número, em cada cultivo, não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Barras representam a média ( $n = 4$ )  $\pm$  desvio-padrão amostral.

A taxa de recuperação de P pelas plantas de milho seguiu a tendência inversa do P acumulado, ou seja, quanto maior a dose menor a taxa de recuperação, tanto no primeiro quanto no segundo cultivo do milho (Figura 8A). Isto acontece porque a medida que se aplica P no solo nem todo este P aplicado é assimilado pela planta. Assim, na dose de  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  a taxa de recuperação é maior, isto porque do P aplicado houve maior assimilação pela planta do que se comparado ao P proporcional aplicado na dose de  $400 \text{ mg dm}^{-3}$ . A fonte de ST-BC350 foi a que apresentou maior taxa de recuperação no segundo cultivo, indicando que este fertilizante proporcionou maior acesso ao P que foi aplicado do que o ST sozinho.

Esses resultados evidenciam que os efeitos do biocarvão na disponibilidade, aquisição e uso de P pela planta devem ser mais significativos em condições de baixa disponibilidade, tal como o efeito residual da adubação do P no segundo cultivo do milho observado neste trabalho.

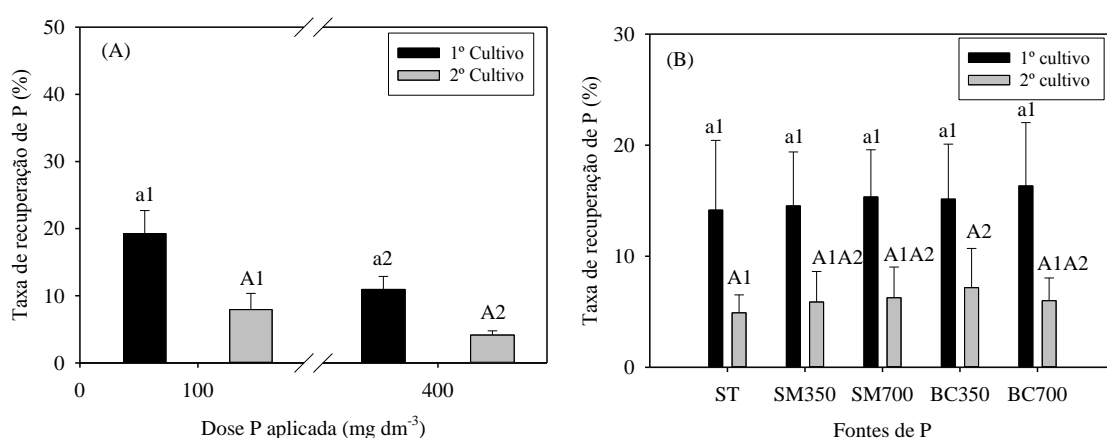


Figura 8. Taxa de recuperação de P no primeiro e segundo cultivo de milho em função de doses (A) e fontes de P (B). ST = Supertriplo; SM350 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 350 °C; SM700 = ST associado ao biocarvão de serragem de madeira pirolisado a 700 °C; BC350 = ST associado ao biocarvão de bagaço de cana pirolisado a 350 °C; BC 700 = ST associado ao biocarvão bagaço de cana pirolisado a 700 °C. As médias seguidas pelas mesmas letras e número, em cada cultivo, não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Barras representam a média ( $n = 4$ )  $\pm$  desvio-padrão amostral.

Sob condições de plena disponibilidade de P no solo, tal como logo após a adição de uma fonte solúvel, o biocarvão associado ao grânulo do fertilizante não tem condições de regular a disponibilidade e atuar como um atenuador da liberação de P.

## **7. Conclusões**

Os biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana de açúcar e serragem de madeira na temperatura de 700 °C apresentaram maiores teores de cinzas, condutividade elétrica e teor de carbono, em relação aos biocarvões produzidos a 350 °C. A hipótese levantada não foi comprovada e, de maneira geral, a simples associação de fertilizante fosfatado solúvel (supertriplo) com os biocarvões não aumentou a eficiência de uso de P pelo milho, cultivado em solo argiloso com elevada capacidade de fixação de P. Isso implica que outras estratégias mais eficientes devem ser adotadas visando reduzir a fixação de P, aplicado via fertilizante, em solo e aumentar a absorção e aproveitamento de P pelas plantas.

## 8. Referências bibliográficas

- ALBUQUERQUE, J.A.; SALAZAR, P.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; CAMPILLO, M.C.; GALLARDO, A. & VILLAR, R. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. **Agron. Sustain. Dev.**, 33:475-484, 2013.
- ALCARDE, J.C. Fertilizantes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L, eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.738-768.
- ALMEIDA, M.R.; REZENDE, M.E.A. O processo e carbonização contínua da madeira. In: **Produção e utilização de carvão vegetal**. CETEC, Belo Horizonte, 1982.141-156.
- ALVAREZ V., V. H.; RIBEIRO, A.C. Calagem. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ, V., V.H., eds. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5**. Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.43-60.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 8112. **Carvão vegetal** - Análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1983. 5p
- BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007. 189 p.
- BLACKWELL, P.; JOSEPH, S.; MUNROE, P.; ANAWAR, H. M.; STORER, P.; GILKES, R.J.; SOLAIMAN, Z. M. influences of biochar and biochar-mineral complex on mycorrhizal colonisation and nutrition of wheat and sorghum. **Pedosphere** 25(5): 686–695, 2015.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. **Revista Ceres**, Viçosa, 21(113):73-85, 1974.
- CANTRELL, K.B.; HUNT, P.G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J.M.; RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresour. Technol.** 107:419–428, 2012.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J-O. & WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environ. Change**, 19:292-305, 2009.

- DELGADO, A.; MADRID, A.; KASSEM, S.; ANDREU, L. CAMPILLO, M.C. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. **Plant and Soil**. 245:277–286, 2002.
- DELUCA, T.H., MACKENZIE, M.D. & GUNDALE, M.J. Biochar effects on soil nutrient transformations. IN: LEHMANN, J.; JOSEPH, S., eds. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology** . London: Earthscan, 2009. p.251-270.
- DOWNIE, A.; CROSKY A.; MUNROE P. Physical Properties of Biochar. IN: LEHMANN, J.; JOSEPH, S., eds. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology** , London: Earthscan, 2009. p.13-32.
- GASKIN, J. W.; STEINER, C.; HARRIS, K.; Das, K.C.; BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the ASABE**, 51(6): 2061-2069, 2008.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V., V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **J. Environ Manage**, 92:223–228, 2011.
- JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F.G.A.; VAN DER VELDE, M.; BASTOS, A.C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agric. Ecosyst. Environ**. 144:175–187, 2011.
- JOSEPH, S.D.; GRABER, E.R.; CHIA, C.; MUNROE, P., DONNE, S.; THOMAS, T.; NIELSEN, S.; MARJO, C.; RUTLIDGE, H.; PAN, G.X.; Li, L.; TAYLOR, P .; RAWAL, A. & HOOK, J. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. **Carbon Management**, 4(3):323-343, 2013.
- KRULL, E.S.; BALDOCK, J.A.; SKJEMSTAD, J.O.; SMERNIK, R.J. Characteristics of biochar: Organo-chemical properties. IN: LEHMANN, J.; JOSEPH, S., eds. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology** , London: Earthscan, 2009. p.67-84.
- LEHMANN, J.; GUANT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems. **Mitigation and adaptation strategies for global change**, 11:403-427. 2006.

- LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. IN: LEHMANN, J.; JOSEPH, S., eds. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology** , London: Earthscan, 2009. p. 1-11.
- MAPA. Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo. In: MAPA. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, 2014. p.28-34.
- MELO, L.C.A.; COSCIONE, A.R.; ABREU, C.A. ; PUGA, A.P. & CAMARGO, O.A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw–derived biochar. *BioResources*, 8(4): 4992-5004, 2013.
- MILLER, R. O. High-Temperature Oxidation: Dry Ashing. In: KALRA, Y.P. **Handbook of reference in methods for plantas analysis**. New York: CRC Press, 1998. p.53-56.
- MORALES, M.M.; COMERFORD, N.; GUERRINI, I.A, FALCÃO, N.P.S. & REEVES, J.B. Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar–soil mixtures. **Soil Use Manage**, 29(3):306-314, 2013.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa: UFV, 1999. 399 p.
- NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; DE AZEVEDO, E.R.; DE SOUZA, A.A.; SONG, G. & NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH A.S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **J. Braz. Chem. Soc.**, 20(6):1003-1010, 2009.
- PICCOLA, C.D. **Caraterística químicas de biocarvões produzidos a partir do bagasso de cana-de açúcar e disponibilidade de fósforo no solo**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz , Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análise química das plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56 p.

SIEBENEICHLER, E.A. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (Eucaliptus cloeziana)**. , 2011. 54 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SINGH, B.; SINGH, B.P. & COWIE, A.L. Characterization and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, 48:516-525, 2010.

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**, 28:240-250, 2012.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.**, 94:138–145, 2012.

SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N. & OLIVEIRA, S.A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L., eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.205-274.

SOUZA, M.F. **Sorção e dessorção competitiva de fósforo e citrato em solos de textura muito argilosa e média**. 2013. 32 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

URRUTIA, O.; ERRO, J.; GUARDADO, I.; FRANCISCO, S.S.; MANDADO, M.; BAIGORRI, R.; YVIN, J.C.; GARCIA-MINA, J.M. Physico-chemical characterization of humic-metal-phosphate complexes and their potential application to the manufacture of new types of phosphate-based fertilizers. **J. Plant Nutr Soil Sci.**; 177:128–136, 2014.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and Bioenergy**, 47:268–276, 2012.

YAN, X.; WANG, D.; ZHANG, H.; ZHANG, G. & WEI, Z. Organic amendments affect phosphorus sorption characteristics in a paddy soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 175:47- 53, 2013.

YAO, C.; JOSEPH, S.; LI, L.; PAN, G.; LIN, Y.; MUNROE, P.; PACE, B.; TAHERYMOOSAVI, S.; VAN ZWIETEN, L.; THOMAS, T.; NIELSEN, S.; YE, J. &

DONNE, S. Developing more effective enhanced biochar fertilisers for improvement of pepper yield and quality. **Pedosphere** 25(5): 703–712, 2015.

## ANEXO

Tabela 5. Resumo da análise de variância para P disponível, matéria seca, P acumulado na planta, eficiência agrônômica e taxa de recuperação em dois cultivos de milho (1C e 2C).

FV <sup>1</sup>	GL <sup>2</sup>	P disponível		Matéria Seca		P acumulado		Eficiência agrônômica		Taxa de recuperação	
		1C	2C	1C	2C	1C	2C	1C	2C		
Quadrado Médio											
D <sup>4</sup>	1	61348,05*	1798,41*	261,22*	96454,99*	12068,33*	10,06ns	2313,70*	695,55*	143,49*	
F <sup>3</sup>	4	205,99ns	36,06ns	12,83*	865,06ns	194,33*	274,16ns	621,42ns	5,57ns	5,29ns	
F x D	4	116,00ns	11,23ns	4,96ns	772,34ns	81,80ns	162,78ns	412,18ns	4,10ns	3,53ns	
Bloco	3	33,61ns	28,74ns	45,76*	1418,19*	236,80*	155,68ns	2402,68*	26,49*	8,64*	
Erro	27 ou 21	78,10	27,98	3,93	398,43	69,41	224,90	337,87	6,44	2,10	
CV <sup>5</sup> (%)		15,71	12,66	11,90	15,46	16,30	13,93	15,95	16,79	24,02	

<sup>1</sup>Fonte de variação; <sup>2</sup> Grau de liberdade; <sup>3</sup> Fonte de P; <sup>4</sup> Dose de P; <sup>5</sup> Coeficiente de variação; 1C = 1º cultivo de milho; 2C = 2º cultivo de milho. ns - não significativo; \* significativo a 5%. Para a eficiência agrônômica o erro possuiu 21 G.L. e para os outros o erro possuiu 27 G.L.