



Tatiana Leão dos Santos dos Reis

**Cinética de liberação de fósforo de fertilizantes
organominerais produzidos a partir de biocarvão**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Moura
Coorientador: Dr. David Vilas Boas de Campos

Rio de Janeiro,
setembro de 2020



Tatiana Leão dos Santos dos Reis

**Cinética de liberação de fósforo de fertilizantes
organominerais produzidos a partir de biocarvão**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Francisco José Moura

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

David Vilas Boas de Campos

Coorientador

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Solos

Wenceslau Geraides Teixeira

Centro Nacional de Pesquisa de Solos

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Rio de Janeiro, 28 de setembro de 2020.

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Tatiana Leão dos Santos dos Reis

Graduou-se em Engenharia de Bioprocessos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2018.

Ficha Catalográfica

Reis, Tatiana Leão dos Santos dos

Cinética de liberação de fósforo de fertilizantes organominerais produzidos a partir de biocarvão / Tatiana Leão dos Santos dos Reis; orientador: Francisco José Moura ; co-orientador: David Vilas Boas de Campos. – 2020.

92 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Biocarvão. 3. Pirólise. 4. Fertilidade. 5. Cinética. I. Moura, Francisco José. II. Campos, David Vilas Boas de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD:620.11

Dedico este projeto aos meus pais, Denise Leão dos Santos dos Reis e Manoel da Paz dos Reis, meu irmão Leandro Leão dos Santos dos Reis e, ao meu namorado Alexandre Bessa de Moraes.

Agradecimentos

Ao meu orientador Francisco José Moura e coorientador David Vilas Boas de Campos pela oportunidade, apoio, orientação e confiança depositados durante a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia de Fertilizante da EMBRAPA Solos, por ceder o laboratório em que foram realizadas as análises deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido durante o curso de mestrado.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

Aos amigos, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio, pelos ensinamentos, sugestões e conversas durante a realização deste trabalho.

Resumo

Reis, Tatiana Leão dos Santos dos; Moura, Francisco José. **Cinética de liberação de fósforo de fertilizantes organominerais produzidos a partir de biocarvão**. Rio de Janeiro, 2020. 92p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

De acordo com a projeção da Organização das Nações Unidas, a população mundial vai chegar a 11,2 bilhões em 2100, um aumento de 53%. Suprir a demanda de alimentos para essas pessoas, impulsionando a agricultura sustentável, é o desafio para o século. A adição de biocarvão, um componente que possui alta capacidade de reter nutrientes e água, com fertilizantes no solo, pode ser uma alternativa viável para solucionar esse desafio. Os biocarvões utilizados nesse trabalho foram produzidos através de pirólise, em três temperaturas diferentes. Esses biocarvões foram caracterizados com o intuito de avaliar as suas propriedades físico-químicas. Com estas amostras foram produzidos 6 fertilizantes fosfatados à base de biocarvão, usando os fertilizantes comerciais MAP e Termofosfato. Esses fertilizantes foram aplicados ao solo, previamente caracterizado, para analisar a quantidade de fósforo disponível após tempos pré-estabelecidos da sua aplicação. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos inteiramente casualizados, com três repetições, usando a mesma dosagem de fósforo, além da testemunha (sem adição de fertilizante), em sete tempos diferentes, resultando em um total de 189 unidades experimentais. Os resultados indicam que em relação ao teor de P disponível no solo, o fertilizante com biocarvão pirolisado a 500°C (BC500) e Termofosfato (63,63 mg kg⁻¹) e BC500 e MAP (146,59 mg kg⁻¹) apresentaram os melhores resultados se comparado com os fertilizantes comerciais MAP e Termofosfato. Sendo assim, a adição do biocarvão aos fertilizantes promoveu uma liberação lenta de P ao longo do tempo, se comparado aos fertilizantes comerciais MAP e Termofosfato. O estudo cinético de liberação do P mostrou que o modelo que melhor representa o processo é o de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação igual a 0,99.

Palavras - chave

Biocarvão; pirólise; fertilidade; cinética.

Abstract

Reis, Tatiana Leão dos Santos dos; Moura, Francisco José. **Phosphorus kinetics of organomineral fertilizers produced from biochar**. Rio de Janeiro, 2020. 92p. MSc. Thesis - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

According to the World Health Organization, the world population will reach 11.2 billion in 2100, an increase of 53%. To supply the food demand of these people, driving sustainable agriculture is the challenge for the century. The addition of biochar, a component that has a high capacity to retain nutrients and water, with fertilizers in the soil, can be a viable alternative to solve this challenge. The biochars used in this work were produced through pyrolysis, at three different temperatures. These biochars were characterized in order to evaluate their physical and chemical properties. These samples were used to produce six phosphate fertilizers based on biochar, using the commercial fertilizers MAP and Thermophosphate. These fertilizers were applied to the soil, previously characterized, to evaluate the amount of P available after pre-established times of its application. The experimental design used was randomized blocks, with three repetitions, using the same dose of phosphorus, in addition to the control (without addition of fertilizer), in 7 different times, resulting in a total of 189 experiments. The results indicate that in relation to the available P content in the soil, the fertilizer with pyrolyzed biochar at 500°C (BC500) and Thermophosphate (63,63 mg kg⁻¹) and BC500 and MAP (146,59 mg kg⁻¹) showed the best results compared to MAP and Thermophosphate commercial fertilizers. Therefore, the additions of biochar to fertilizers promoted a slow release of P over time, when compared to MAP and Thermophosphate commercial fertilizers. The kinetic study of P release showed that the model that best represents the process is the pseudo-second order, with a correlation coefficient of 0.99.

Keywords

Biochar; pyrolysis; fertility; kinetic

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivo	15
2.1. Objetivo Geral.	17
2.2. Objetivos Específicos	18
3. Revisão Bibliográfica	18
3.1. Biomassa.....	18
3.2. Biomassa Vegetal	18
3.3. Produção e Propriedades Físico-Químicas do Biocarvão	19
3.4. Fertilizante Organomineral	21
3.4.1. Fertilizante Organomineral Fosfatado	22
3.4.2. Aplicação dos Fertilizantes no Solo.....	25
3.4.3. Fósforo no Solo	26
3.4.4. Reações de P no Solo.....	27
3.4.4.1. Precipitação/Dissolução	27
3.4.4.2. Mineralização/Solubilização	28
3.4.4.3. Sorção	28
3.4.4.4. Dessorção	31
3.5. Cinética de Liberação de P dos Fertilizantes Produzidos.....	32
3.5.1. Difusão Parabólica	32
3.5.2. Equação de Elovich.....	33
3.5.3. Equação da Função de Potência	33
3.5.4. Pseudo-Primeira Ordem.....	34
3.5.5. Pseudo-Segunda Ordem.....	34

4. Material e Métodos	36
4.1. Biocarvões.....	36
4.2. Fertilizantes	36
4.3. Solo	36
4.4. Caracterização dos Biocarvões.....	37
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho	37
4.4.2. Determinação de pH e Condutividade Elétrica.....	38
4.4.3. Densidade e Porosidade	38
4.4.4. Análise Imediata.....	41
4.4.5. Capacidade de Troca Catiônica	42
4.4.6. Capacidade de Adsorção de N dos Biocarvões	43
4.4.6.1. Procedimento	44
4.4.6.2. Cálculo	44
4.5. Preparação e Granulação dos Fertilizantes Fosfatados.....	45
4.6. Determinação de Fósforo Total nos Fertilizantes	46
4.7. Incubação do Solo Adubado com Fertilizantes	47
4.8. Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade.....	48
4.8.1. Valor S.....	48
4.8.2. CTC Efetiva	49
4.8.3. Valor T.....	49
4.8.4. Valor V.....	50
4.9. Teor de Fósforo Disponível no Solo	50
4.9.1. Procedimento	50
4.9.2. Cálculo	51
4.10. Análise Estatística	52
4.11. Cinética de Liberação do P dos Fertilizantes	52
5. Resultados e Discussões	54
5.1. Caracterização dos Biocarvões.....	54
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho	54
5.1.2. Determinação de pH e Condutividade Elétrica.....	57
5.1.3. Densidade e Porosidade	58
5.1.4. Análise Imediata.....	58

5.1.5. Capacidade de Troca Catiônica	59
5.1.6. Capacidade de Adsorção de N dos Biocarvões	61
5.2. Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade.....	66
5.3. Teor de Fósforo Disponível no Solo	68
5.4. Cinética de Liberação do P dos Fertilizantes	78
6. Conclusões.....	83
7. Recomendações para Trabalhos Futuros	84
8. Referências Bibliográficas.....	85

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da produção dos principais fertilizantes fosfatados vendidos no Brasil.....	25
Figura 2: Comportamento do fósforo em solo.	30
Figura 3: Fertilizante organomineral à base de biocarvão.	47
Figura 4: Espectroscopia no Infravermelho dos biocarvões.	56
Figura 5: Capacidade de adsorção de amônio 2 g L ⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	63
Figura 6: Capacidade de adsorção de amônio 4 g L ⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	63
Figura 7: Capacidade de adsorção de amônio 8 g L ⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	64
Figura 8: Capacidade de adsorção de amônio 16 g L ⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	64
Figura 9: Capacidade de adsorção de amônio das amostras de zeólita cubana e biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	65
Figura 10: Porcentagem de amônia adsorvida das amostras de zeólita cubana e biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	65
Figura 11: Curva Padrão utilizada para gerar as curvas dos teores de fósforo a partir da solução extratora Melich-1.	69
Figura 12: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizantes fosfatados referente ao período de incubação de 2 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	70
Figura 13: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizantes fosfatados referente ao período de incubação de 7 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	71

Figura 14: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 15 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	72
Figura 15: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 30 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	73
Figura 16: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 45 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	74
Figura 17: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 60 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	75
Figura 18: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 90 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).	76
Figura 19: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas e MAP. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	77
Figura 20: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocavões produzidos em diferentes temperaturas e Termofosfato. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.	78
Figura 21: Cinética de liberação do P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocavões produzidos em diferentes temperaturas e MAP. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.....	81
Figura 22: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocavões produzidos em diferentes temperaturas e Termofosfato. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.	82

Lista de Tabelas

Tabela 1: Produtos dos processos de pirólise em diferentes condições.....	21
Tabela 2: Análise Granulométrica do solo - LASP, Embrapa Solos, 2016.....	38
Tabela 3: Propriedades químicas do solo antes da adubação.	38
Tabela 4: Descrição das principais estruturas observadas nos espectros infravermelho dos biocarvões	57
Tabela 5: Resultados de pH e condutividade em amostras de biocarvão produzidas diferentes temperaturas de pirólise, de acordo com o Manual de Métodos de Corretivos e Fertilizantes.	58
Tabela 6: Densidade aparente, densidade real e Porosidade dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.	59
Tabela 7: Resultados da Análise Imediata das amostras de biocarvão obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.	60
Tabela 8: Capacidade de Troca Catiônica de biocarvões produzidos em três diferentes temperaturas de pirólise.	61
Tabela 9: Propriedades químicas do solo pelo método de análises químicas do solo da Embrapa nos tratamentos após 189 dias da adubação.	67
Tabela 10: Parâmetros da fertilidade do solo.	67
Tabela 11: Comparação dos parâmetros lineares de difusão parabólica, equação de Elovich, função de potência e pseudo-segunda ordem para o fertilizante com MAP.....	80
Tabela 12: Comparação dos parâmetros lineares de difusão parabólica, equação de Elovich, função de potência e pseudo-segunda ordem para o fertilizante com Termofosfato.	81

1 Introdução

O interesse pelo biocarvão está associado à descoberta de que essas substâncias são responsáveis por grandes quantidades de carbono no solo e alta fertilidade nas terras escuras na Amazônia, conhecidas como “Terra Preta de Índio” (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O biocarvão, produto obtido pela pirólise da biomassa vegetal, tem sido utilizado para diversas finalidades, dentre elas para aplicação no solo (CROMBIE et al., 2013). A capacidade de trocar cátions, os altos teores de matéria orgânica e nutrientes, tais como nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio, são as características responsáveis pela alta fertilidade desses solos (LIANG et al., 2014).

Os biocarvões, além de serem usados como condicionadores de solo, podem ser utilizados como adsorvente para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso (ZENG et al., 2013). Portanto, a conversão da biomassa em biocarvão é uma solução eficiente também para tratar os descartes de resíduos (VU et al., 2017).

A importância de manter um suprimento adequado de fósforo (P) para as culturas, a fim de otimizar a produção agrícola, é reconhecida há muito tempo. A aplicação rotineira de fertilizantes fosfatados nas terras agrícolas tornou-se parte integrante da agricultura nos países desenvolvidos. Atualmente, a maioria dos fertilizantes comerciais fosfatados, como o fosfato monoamônico (MAP, do inglês *monoammonium phosphate*) e o superfosfato simples, é adsorvido rapidamente pelos minerais do solo, causando baixa eficiência de uso de P e baixos valores residuais dessas fertilizações (SÁ et al., 2017).

O mercado de fertilizantes fosfatados no Brasil é extremamente dependente da importação dos fertilizantes e dos insumos necessários a sua produção, tais como rocha fosfática e enxofre. Os maiores exportadores de rocha fosfática para o Brasil são a Rússia, Marrocos e China, tal fato eleva os valores de produção dos fertilizantes fosfatados no país (OLIVEIRA, 2015).

Uma opção em potencial para melhorar a eficiência do uso de fertilizantes fosfatados e reduzir os custos de produção seria a adoção de fertilizantes organominerais, com potencial de serem classificados como de liberação lenta. Uma alternativa viável é a associação dos fertilizantes comerciais fosfatados

com o biocarvão. Esses compostos denominados de fertilizantes à base de biocarvão (BBF's), quando aplicados ao solo protegem o P, reduzindo a sua adsorção pelos óxidos de ferro e alumínio presentes no solo e favorecendo a sua liberação mais lenta e, assim, aumentando a adsorção do P pelas plantas.

Como foi dito anteriormente, a liberação de P pelos fertilizantes é de suma importância para o desenvolvimento das plantas. Para verificar este fato, foi realizado experimento para determinar a cinética de liberação de P no solo. Além disso, esses modelos também são projetados para fornecer um índice de equilíbrio da reação ao longo do tempo, e revelar o mecanismo envolvido na reação. Os modelos cinéticos usados para descrever a liberação de P dos fertilizantes são difusão parabólica, equação de Elovich, equação da função de potência e modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Produzir, caracterizar e avaliar a eficiência agronômica do fertilizante organomineral a base de biocarvão em condições de laboratório.

Na caracterização dos biocarvões realizar , adicionalmente, a capacidade de adsorção de amônio.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os biocarvões, identificando suas características físicas e químicas, de acordo com a temperatura de pirólise;
- Avaliar o potencial de adsorção de nitrogênio dos biocarvões produzidos;
- Desenvolver um fertilizante organomineral (FOM) à base de biocarvão e classificar (MAPA, 2017) de acordo com a sua caracterização;
- Avaliar a liberação de fósforo em condições de laboratório;
- Estudar a cinética de liberação de fósforo do fertilizante organomineral produzido.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Biomassa

A biomassa, por definição, pode apresentar diferentes conceitos, a depender da sua finalidade, tais como geração de energia ou ecologia. Do ponto de vista da ecologia, biomassa é a porção de matéria viva formada por uma ou mais espécies presentes em determinado ambiente (YUAN; XU; ZHANG, 2011). Já sob o ponto de vista da energia, biomassa é todo recurso renovável obtida a partir da matéria orgânica (ALBURQUERQUE et al., 2013).

3.2 Biomassa Vegetal

Resíduos biológicos da agricultura, indústria alimentícia e silvicultura são as principais fontes de matéria-prima da biomassa vegetal. Os substratos mais populares incluem aparas de madeira, bagaço, bolos de prensa da indústria de óleo e suco, cascas de arroz e resíduos de colheita (RONSSE et al., 2013). No entanto, a produção também pode ser baseada em fontes de biomassa que não sejam matéria-prima lignocelulósica, como lodo de esgoto, excrementos de animais, etc. (GHANI et al., 2013).

O material lignocelulósico é constituído de uma complexa mistura de carboidratos denominados de celulose, hemicelulose e lignina, além de outros compostos, como os extrativos e cinzas. Esses materiais lignocelulósicos são formados por fibras de celulose envolta em uma matriz amorfa de polioses e lignina (JOSEPH et al., 2013).

O eucalipto é um gênero florestal que atende à maioria dos recursos desejados para obter biomassa de baixo custo. O eucalipto é nativo da Austrália, Indonésia e Papua-Nova Guiné e é a madeira de lei de crescimento rápido mais frequentemente plantada no mundo. Além disso, é a principal matéria-prima de madeira dura fornecida para a indústria de papel e celulose de sucesso no

Brasil, Portugal, África do Sul, Uruguai e outros países (FEITOZA; PASSOS; MUÇOUÇA, 2017).

A madeira de eucalipto consiste de 40 - 50% de celulose, 20 - 30% de hemicelulose e 20 - 30% de lignina. A celulose é um polímero homogêneo composto por unidades de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosose linearmente ligadas. A hemicelulose é um polímero ramificado que contém pentoses, hexoses e/ou ácidos urônico e, é composta principalmente por xilana. A lignina é um composto fenólico aleatoriamente ligado, amorfo e de alto peso molecular (BAHNG; DONOHOE; NIMLOS, 2011).

3.3

Produção e Propriedades Físico-químicas do Biocarvão

O carvão vegetal é um dos produtos obtidos a partir da reação de pirólise, que consiste na decomposição térmica da biomassa em atmosfera isenta ou com baixo teor de oxigênio. Quando o carvão vegetal, biomassa rica em carbono, é destinado à aplicação em solos para a melhoria da sua qualidade, é denominado de biocarvão ou, do inglês, *biochar*. Além disso, o carvão vegetal também pode ser utilizado para a produção de energia limpa (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A diferença química mais pronunciada entre biocarvão e outra matéria orgânica é a proporção muito maior de C aromático e estruturas aromáticas condensadas, em contraste com outras estruturas aromáticas da matéria orgânica do solo, como a lignina. A estrutura aromática condensada dos *biochars* pode ter formas variadas, incluindo C amorfo (que domina em temperaturas mais baixas de pirólise), C turboestrático (formado a temperaturas mais altas) e grafite C (SCHMIDT; NOACK, 2000).

As propriedades físico-químicas (como por exemplo, composição, tamanho da partícula e tamanho dos poros) dependem das características da matéria-prima e das condições operacionais e do tipo de processo. No entanto, existem propriedades que são inerentes à matéria-prima e são comuns a todo biocarvão, como o alto teor de carbono, que compreende, principalmente, os compostos aromáticos descritos por anéis de seis átomos de carbono ligados entre si; característica essa, que determina os altos níveis de recalcitrância desses compostos (KLOSS et al., 2012).

O grande interesse pelo biocarvão está associado à descoberta de que essas substâncias são responsáveis por grandes quantidades de carbono no solo e elevada fertilidade nas terras escuras na Amazônia, conhecidas como “Terra Preta de Índio”. A capacidade de trocar cátions, os altos estoques de matéria orgânica e nutrientes, tais como fósforo, cálcio e potássio são as características responsáveis pela alta fertilidade desses solos (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

O eucalipto é um gênero florestal que atende à maioria dos recursos desejados para obter biomassa de baixo custo.

Os produtos da pirólise são: bio-óleo (uma mistura de hidrocarbonetos), gases (gases de hidrocarbonetos mistos) e biocarvão. As proporções desses produtos individuais dependem da faixa de temperatura, pressão, tempo de residência, etc (TOMCZYK et. al. 2020) o que está resumido na Tabela 1. A pirólise lenta é a mais eficaz para a produção de *biochar* com um rendimento típico de 35,0% do peso da biomassa seca. A pirólise rápida é o método mais eficiente para a produção de bio-óleo e a gaseificação é o mais eficiente para a produção de gases e, portanto, usada para gerar calor e energia (CHEAH et al., 2016; DAFUL; R CHANDRARATNE, 2020).

Tabela 1: Produtos dos processos de pirólise em diferentes condições.

Tipo de Pirólise	Condições		Rendimento (%)		
	Temperatura (°C)	Tempo de Residência	Bio-óleo	Gases	Biocarvão
Rápida	400-600	Segundos	75	13	12
Lenta	350-800	Segundos-horas	30	35	35
Gaseificação	700-1500	Segundos-minutos	5	85	10

Fonte: Adaptado de Tomczyk; Sokolowska; Boguta (2020)

O processo de produção de biocarvão é dividido em três etapas: pré-pirólise; pirólise principal e formação de carvão vegetal que podem ser aplicados no solo (CHEN et al., 2012). O primeiro estágio (da temperatura ambiente até 200°C) é atribuído à evaporação da umidade e materiais voláteis leves. A evaporação da umidade causa quebra das ligações e formação de hidroperóxido, grupos –COOH e –CO. A segunda etapa (de 200 até 500°C) corresponde a uma decomposição da hemicelulose e celulose em ritmo acelerado. O último estágio

(acima de 500°C) é a degradação da lignina e outras matérias orgânicas com ligações químicas mais fortes (CÁRDENAS- AGUIAR et al., 2017). A temperatura de pirólise está fortemente correlacionada com alterações na estrutura e nas propriedades físico-químicas do biocarvão (CROMBIE et al., 2013).

A pirólise de uma partícula de biomassa é complexa, pois os fenômenos que governam são químicos (ou seja, volatilização e formação de carvão) e físicos (fenômenos de transferência de calor e massa) e também dependem de uma ampla gama de fatores, incluindo tamanho e forma das partículas, temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência (BAHNG; DONOHOE; NIMLOS, 2011).

A volatilização durante a pirólise causa perda de massa e, portanto, redução do volume causando alteração na estrutura original da matéria-prima e, induzindo a um acúmulo de cinzas nos biocarvões. Além disso, a pirólise envolve alterações nas proporções C/N, O/C e H/C; porosidade; área de superfície; capacidade de troca catiônica (CTC) e cristalinidade (KLOSS et al., 2012).

3.4 Fertilizante Organomineral

A Lei Federal nº 6.984 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo decreto de lei nº 10.253 de 20 de fevereiro de 2020, define os conceitos relativos a fertilizantes minerais e organominerais. Além desses dois documentos, tem-se a Instrução Normativa SDA/MAPA nº61 de 8 de julho de 2020. No Brasil, o MAPA é o órgão responsável por inspecionar e fiscalizar a produção, importação, exportação e comercialização dos fertilizantes (OLIVEIRA, 2015).

De acordo a legislação citada no parágrafo anterior, os fertilizantes orgânicos são classificados quanto à categoria em:

FERTILIZANTE ORGÂNICO SIMPLES: *“produto natural de origem vegetal ou animal, contendo um ou mais nutrientes de plantas”.*

FERTILZANTE ORGÂNICO MISTO: *“produto de natureza orgânica, resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes orgânicos simples, contendo um ou mais nutrientes de plantas”.*

FERTILIZANTE ORGÂNICO COMPOSTO: *“produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas”.*

FERTILIZANTE ORGANOMINERAL: *“produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos”.*

BIOFERTLIZANTE: *“produto que contém princípio ativo ou agente orgânico, isento de substâncias agrotóxicas, capaz de atuar, direta ou indiretamente, sobre o todo ou parte das plantas cultivadas, elevando a sua produtividade, sem ter em conta o seu valor hormonal ou estimulante”.*

De acordo com (TEIXEIRA; KORNDÖRFER, 2014) os fertilizantes organomineral se destacam, pois reúnem características que aumentam a eficiência agrônômica quando aplicado no solo, devido à atuação da matéria orgânica, propiciando uma melhor utilização dos nutrientes minerais.

A adoção de novas práticas agrícolas, como o uso de fertilizantes organominerais, depende de sua eficiência e logística, que podem apoiar os produtores na obtenção de maiores rendimentos e oferecer uma alternativa sustentável e econômica na produção agrícola (CRUSCIOL et al., 2020).

3.4.1 Fertilizante Organomineral Fosfatado

O agronegócio no Brasil representa cerca 42% da receita econômica do país, sendo assim, considerado um dos maiores exportadores de alimentos do mundo (BERNARDES; JÚNIOR, 2018). No entanto, os solos brasileiros são, em sua maioria, pobres em nutrientes como o fósforo, potássio e nitrogênio, fazendo-se necessário o uso de fertilizantes para melhorar a sua qualidade.

O uso de materiais fosfatados para a produção de fertilizantes é antiga; no entanto, não há registros de quando tal prática se iniciou. O fósforo é um dos elementos mais abundantes na natureza (décimo elemento mais encontrado) e, juntamente com nitrogênio e potássio, são os macronutrientes essenciais para o

crescimento e desenvolvimento das plantas, daí a importância dos fertilizantes fosfatados para a agricultura (LUZ, 2004).

O fósforo na natureza pode ser encontrado nos depósitos de origem sedimentar (aproximadamente 85% da oferta mundial) e ígneo (aproximadamente 15%) e, em ambos os ambientes, estão na forma de fosfato de cálcio, pertencente ao grupo da apatita, um mineral abundante na Terra. O tratamento/beneficiamento desse minério envolve um produto final denominado concentrado de rocha fosfática, que pode ser usado como matéria-prima na produção de produtos de alto valor agregado, sendo sua principal aplicação na agricultura, na forma de fertilizantes. O teor de fósforo nos fertilizantes fosfatados é expresso, comercialmente, sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5), correspondendo a cerca de 30 a 38% do peso total (LUZ, 2004).

O Brasil é um país carente de enxofre, matéria-prima essencial para a produção de ácido sulfúrico. Este, por sua vez, é insumo para a produção do Super Simples e do ácido fosfórico. Já o ácido fosfórico é matéria-prima para a produção dos fertilizantes comerciais fosfatados MAP/DAP e super triplo, por isso a maior parte dos fertilizantes fosfatados são importados (MELAMED, 2006). Um esquema de produção dos principais fertilizantes fosfatados vendidos no Brasil está representado pela Figura 1.

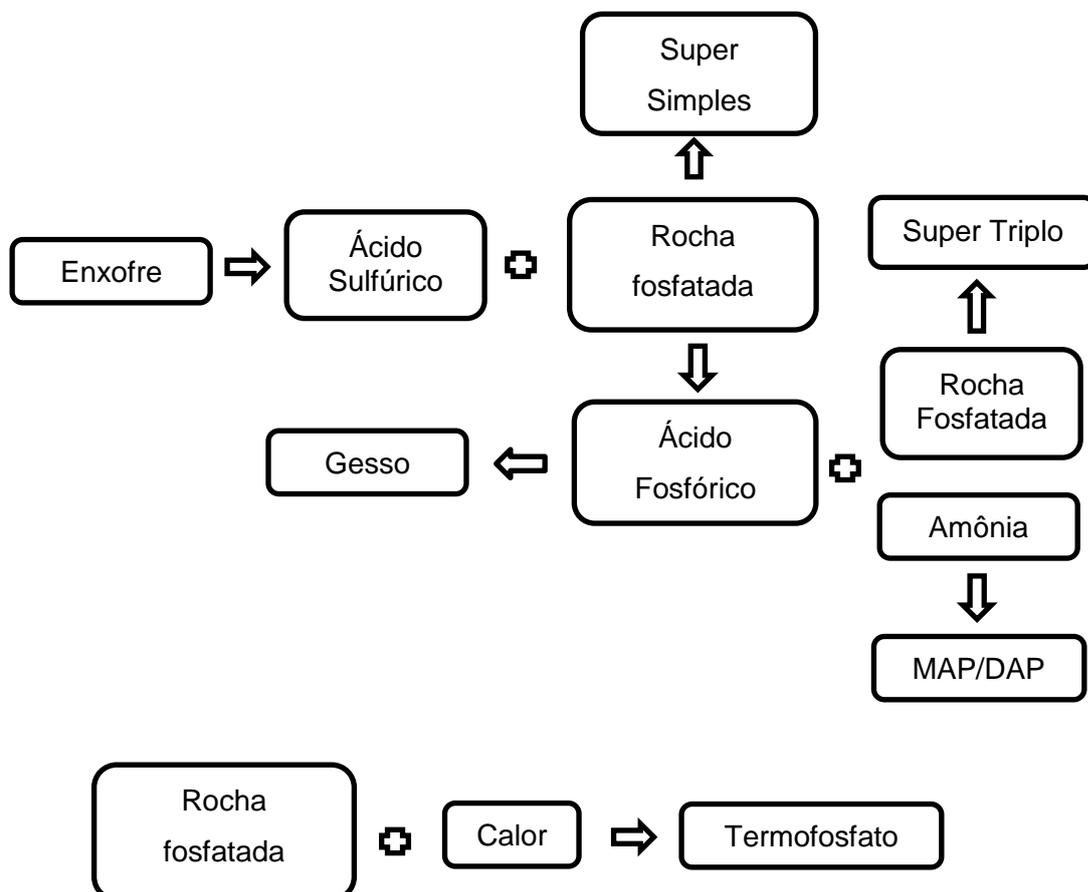


Figura 1: Esquema da produção dos principais fertilizantes fosfatados vendidos no Brasil.
Adaptado: Dias; Fernandes (2006)

Os fertilizantes minerais convencionais fosfatados são fabricados a partir de reservas finitas de rocha fosfática (SARKAR et al., 2018). As reservas de rocha fosfática de alto grau podem se esgotar em 50 a 400 anos, dependendo da oferta de P e da dinâmica da demanda, com alguns países concentrando a maioria dessas reservas de fosfato (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009). Este cenário aumenta a pressão para reciclagem de P e sua eficiência de uso. Em solos altamente intemperizados, como os encontrados Brasil e regiões tropicais, a fixação irreversível de P é favorecida por altos teores de (hidro) óxidos de Fe e Al (ABDALA et al., 2015; CHEW et al., 2020; SHIGAKI; SHARPLEY, 2011). O desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir as perdas de P e aumentar sua eficácia é necessário para melhorar o manejo do P em solos tropicais. Uma alternativa em potencial é o uso de fertilizantes fosfatados à base de biocarvão (BBF - *biochar-based fertilizers*) (HEDLEY; MCLAUGHLIN, 2015). De acordo com o estudo de Lustosa Filho (2019), os BBF's diminuíram fortemente o P solúvel em água, o que causou uma liberação lenta de P no solo.

Os fertilizantes à base de biocarvão têm provado melhorar o rendimento das culturas e modificar as propriedades do solo (pH, nutrientes, matéria orgânica, estrutura etc.) e, já estão em produção comercial em alguns países, como a China. Esses fertilizantes podem ser aplicados em aproximadamente 500 kg·ha⁻¹ a um custo semelhante aos fertilizantes químicos convencionais (OLIVEIRA, 2015). Em relação aos fertilizantes químicos convencionais, BBF's têm demonstrado aumentar a produtividade das culturas, a eficiência do uso de N e P, a qualidade dos vegetais (por exemplo, aumentar o conteúdo de vitaminas e açúcares), a abundância de microrganismos benéficos, além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa do solo (JOSEPH et al., 2013; YAO et al., 2012; ZENG et al., 2013). Chew (2020) investigou a interação da rizosfera após a adição de um fertilizante à base de biocarvão de palha de trigo aplicado a uma taxa de 0,25 g g⁻¹ de solo e, observou que houve um aumento de 67% da biomassa vegetal, de 40% da absorção de N e de 60% de P nas plantas de arroz cultivadas no solo com BBF em comparação com as plantas de arroz cultivadas no solo apenas com fertilizante convencional.

Os fertilizantes fosfatados convencionais, como o MAP (monoamônio fosfato), superfosfato simples e superfosfato triplo, caracterizados com alto teor de P solúvel em água, são as principais fontes de P utilizadas na agricultura, sendo favoráveis às perdas de P por lixiviação em solos arenosos, fato que ocorre em países temperados como Europa e EUA, ou fixação em solos argilosos e calcários, que é característico de solos brasileiros (LUSTOSA FILHO et al., 2019). Todavia, os BBF's se dissolvem mais lentamente que os fertilizantes convencionais, onde praticamente todo P contido nos fertilizantes é liberado nas primeiras 24h, e as taxas de dissolução variam entre os tipos de fosfatos usados para o enriquecimento do fertilizante (DE AMARAL LEITE et al., 2020).

As fontes de fertilizantes fosfatos silicatados no Brasil são denominadas de termofosfatos. Esses fertilizantes são permitidos na agricultura orgânica, conforme legislação vigente. O termofosfato magnésiano, também denominado de silicofosfato de magnésio, é obtido através do aquecimento de uma mistura de rocha fosfatada com silicato de magnésio a altas temperaturas (aproximadamente 1500°C), promovendo um choque térmico dessa mistura. Essa temperatura provoca a destruição da rede cristalina da rocha com alteração das propriedades físicas e reações químicas, resultando em fósforo mais solúvel e mais disponível no solo (MÉNDEZ BALDEÓN, 2019).

3.4.2 Aplicação dos Fertilizantes no Solo

Fertilizantes comerciais são comumente aplicados em forma granular, pois a dissolução do grânulo é muito mais lenta se comparado com o material em pó. A granulação pode ter grandes efeitos sobre a eficácia dos fertilizantes, considerando que os fertilizantes em pó são geralmente impraticáveis para aplicação em larga escala, dados os seus atuais sistemas de distribuição. Portanto, a granulação ou peletização de BBF's pode fornecer um uso do fertilizante mais adequado nas práticas agrícolas convencionais. No entanto, até agora a dinâmica de liberação de P neste tipo de material em diferentes formas (granular ou em pó) foi pouco estudada (EVERAERT et al., 2017).

O mecanismo dominante responsável pelo umedecimento inicial do grânulo depende de sua posição no solo (em diferentes profundidades ou sobre sua superfície). Para ser eficaz e reagir significativamente com os solos, os fosfatos

granulados devem se dissolver ou ser solubilizados, liberando íons fosfato na fase aquosa do solo. Para que isso ocorra, o primeiro requisito é que o grânulo absorva a umidade e forme uma solução do sal de fosfato (LUSTOSA FILHO et al., 2019).

3.4.3 Fósforo no Solo

O fósforo é de vital importância para o crescimento e desenvolvimento das plantas. É essencial para a produção de ATP (adenosina trifosfato) e ADP (adenosina difosfato), que são responsáveis pelo transporte de energia nas plantas. Ademais, está presente em ácidos nucleicos, que estão relacionados à produção de DNA e RNA (NYLE, 2001).

Devido a grande necessidade das plantas, o fósforo é um dos nutrientes limitantes para a produção de biomassa na maioria dos solos tropicais. Sua carência ocorre, principalmente, como consequência da forte afinidade do P com os solos, essa ocorrência é denominada de adsorção (CHEW et al., 2020).

O P no solo está disponível de duas formas: orgânica e inorgânica. Na orgânica, o P está associado à quantidade de matéria orgânica presente no solo. A matéria orgânica encontra-se em quantidades maiores na superfície do solo, diminuindo com o aumento da profundidade. Na forma inorgânica, o P_i se apresenta na forma de íons, dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$) e monohidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), de acordo com o pH. Para a agricultura, recomenda-se o cultivo das plantas em pH entre 5,0 e 6,5, no qual há predominância do íon ortofosfato ($H_2PO_4^-$) (JALALI; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, 2011).

A estabilidade do P nos solos depende, principalmente, da sua interação com a fração mineral do solo, já que são usados como fonte de carbono e elétrons por microrganismos resultando na biodisposição do P através do processo de mineralização. Compostos como ácidos nucleicos e fosfolipídios dos microrganismos possuem estruturas químicas que se decompõem facilmente, como resultado são mineralizados, conseqüentemente, aumenta a disponibilidade de P no solo. No entanto, para compostos fosfatos monoésteres, como, por exemplo, os fosfatos inositol, possuem estrutura química que facilitam

sua interação com o solo, dificultando a sua mineralização, sendo assim, reduz a disponibilidade de P para as plantas (SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008a).

Na solução do solo, o fósforo inorgânico (P_i) que está dissolvido e não foi absorvido pelas plantas ou imobilizados pelos microrganismos, estão mais susceptíveis a sofrer diversas reações químicas (MELAMED, 2006). As principais transformações são:

- a) precipitação/dissolução: processo no qual o P_i pode estar solúvel ou insolúvel no solo;
- b) mineralização/imobilização: processo no qual o P_i transforma-se em orgânico e o P orgânico transforma-se em P_i , através dos microrganismos presente no solo.
- c) adsorção/dessorção: processo no qual há fixação/liberação de P_i pela superfície dos minerais no solo;

A proporção das formas de P disponíveis no solo (P solúvel, P - lábil, P - não lábil), além do intemperismo, determinam as taxas com que essas reações ocorrem (CAMPBELL & EDWARDS, 2001; BARROS FILHO et al., 2005). Os mecanismos das reações que ocorrem do P com o solo variam de acordo as características do solo (SANCHEZ; UEHARA, 2015).

3.4.4 Reações de P no Solo

3.4.4.1 Precipitação/Dissolução

A reação de precipitação-dissolução são mecanismos de suma importância para determinar a atividade de P no solo. Essas reações são representadas pelo produto de solubilidade, que se relaciona com a solubilidade do soluto.

Os solos ácidos têm como característica principal, a presença dos cátions dissolvidos Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} . Já em solos neutros ou calcários há, principalmente, a presença do cátion Ca^{2+} . Esses cátions por apresentarem alta afinidade pelo P formam compostos de baixa solubilidade como o hidróxido de fosfato, originando precipitados, de acordo com o pH (SANCHEZ; UEHARA, 2015).

Em solos calcários, com pH elevado (pH do solo > 7), o P se liga ao cálcio (Ca), formando fosfato dicálcio dihidratado ou formas mais complexas como fosfato octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e a hidroxiapatita [$\text{Ca}_5\text{H}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], enquanto o ferro (Fe) ou o alumínio (Al) podem reagir com o P para formar precipitados de fosfato menos solúveis em baixo pH do solo (pH < 5,5), o que contribui para a redução da solubilidade e disponibilidade de P (LIANG et al., 2014).

3.4.4.2

Mineralização/Imobilização

O processo de transformação do P da matéria orgânica presente no solo é denominado mineralização. Nesse processo, ocorre a transformação do P orgânico para o P inorgânico (P_i), já a reação reversa é chamada de imobilização. A mineralização ocorre de forma natural, devido a atividade de fosfatases, enzimas que são responsáveis pelo processo de desfosforilação de moléculas orgânicas. Estas enzimas estão divididas em fosfatases ácidas e fosfatases básicas. As fosfatases ácidas atuam na catálise em pH em torno de 5,0; já as fosfatases básicas atuam em pH em torno de 9,0 (FERNANDES et al., 2000).

3.4.4.3

Sorção

Após a aderência do P à superfície sólida do solo, dificilmente se consegue distinguir se este processo ocorreu através da reação de adsorção ou precipitação, por isso, em geral, costuma-se denominar de sorção do P (MCDOWELL et al., 2003).

Na adsorção, o P se liga aos compostos presentes no solo, como argilas, matéria orgânica, hidróxidos de ferro e alumínio e carbonato de cálcio. Há formação de precipitados devido a reação dos íons fosfatos com os íons Al, Fe, Mn, Ca e Mg dissolvidos solução do solo (PIZZEGHELLO et al., 2011).

Na quimiosorção ou adsorção específica, ocorre a ligação química (ligação covalente) do P com os metais (Al, Fe, Mn, Ca e Mg) presentes na superfície do

solo, se acomodando em partes que proporcionem um grande número de coordenação com o substrato (JALALI; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, 2011)

O processo de quimiosorção se sobrepõe à precipitação devido a menor velocidade com que a reação de precipitação ocorre se comparada a quimiosorção. Portanto, a sorção do P tende a aumentar com o tempo (PIZZEGHELLO et al., 2011).

Os resultados experimentais das análises de sorção do P são representados quantitativamente por isotermas de adsorção, que são gráficos que representam a quantidade do P adsorvido por quilograma de solo versus concentração de fósforo na solução em equilíbrio do solo (PEREIRA, 2012).

O fósforo no solo encontra-se na forma orgânica e inorgânica. Na forma inorgânica, o P pode ser encontrado nas fases sólida e líquida e, essas estão em equilíbrio entre si. Sendo assim parte da fração de P adicionado ao solo através de fertilizantes fosfatados, é adsorvida pelos coloides, já a outra parte interage com componentes do solo, formando precipitados. A disponibilidade do P para as plantas está representada, de forma simplificada, na Figura 2.

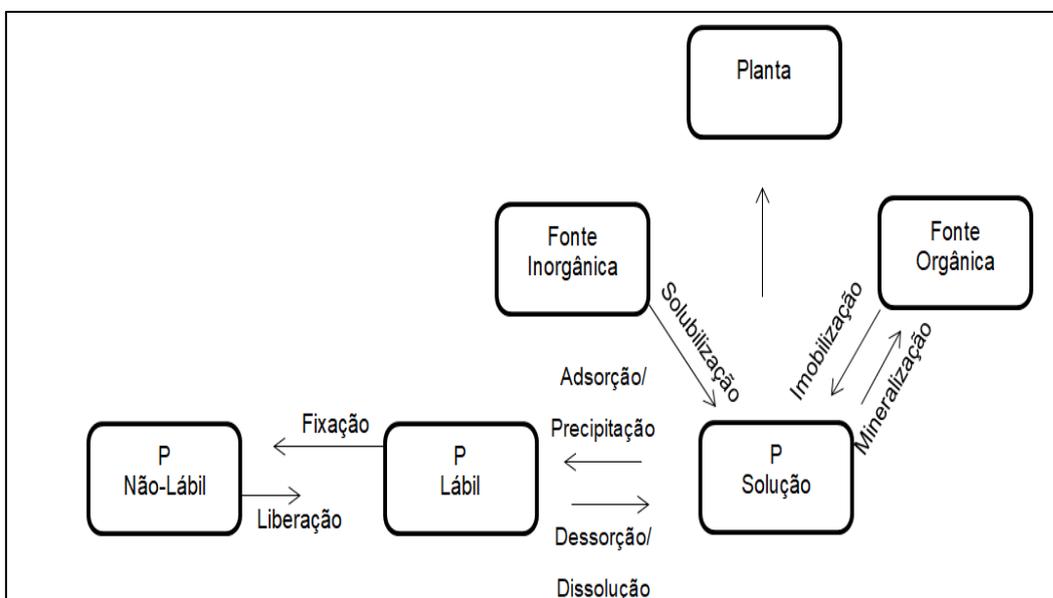


Figura 2: Comportamento do fósforo em solo.
Fonte: Adaptado de Novais & Smyth (1999)

O aumento da disponibilidade do fósforo para plantas está associado à liberação do P_i da fase sólida e sua difusão, até as raízes. E essa mobilização depende do

P em solução disponível (P lábil), da umidade e do pH do solo, dado que o aumento do pH induz a uma maior quantidade de íons hidroxila que competem pelos sítios ativos de adsorção, diminuindo assim, a retenção do P no solo (MORALES, 2010).

A quantidade de P liberado pelos fertilizantes fosfatados vai diminuindo conforme aumenta o tempo de contato do fertilizante fosfatado com o solo (PEREIRA, 2012). Tal fato acontece porque uma fração do P-lábil é transformada em formas mais estáveis, ou seja, mais difíceis de solubilizarem, o que torna o fósforo indisponível para as plantas. A partir desse evento, destaca-se uma redução da concentração de P no solo para as plantas, ainda que haja uma quantidade relativamente grande de P no solo, porém não disponível (MORALES, 2010).

A distribuição do fósforo no solo pode ser feita da seguinte maneira: em torno de 98% a 99% estão relacionados à matéria orgânica, de 1 a 2% aos microrganismos e, apenas 0,01% encontra-se na forma solúvel, ou seja, disponível para as plantas. Isso ocorre devido à adsorção de fósforo no solo, através de ligações eletrostáticas e/ou covalentes e, da reação de precipitação com conseqüente formação de compostos de baixa de solubilidade ou insolúveis, imobilizando o P (SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008b).

Os principais fatores que podem interferir no processo de adsorção do P no solo e, estão relacionados com os aspectos físico-químicos dos coloides são:

- I) fração de argila no solo e mineralogia: os solos argilosos possuem uma quantidade maior de óxidos de ferro e alumínio, respectivamente, encontrados na forma mineral hematita e gibssita. Essa característica pode explicar a retenção de P no solo, já que esses óxidos apresentam alta área superficial, decorrente de uma maior densidade de sítios ácidos de Lewis na sua superfície (VILAR et al., 2010);
- II) pH: o pH do solo está relacionado à adsorção de fosfato devido aos íons hidroxila. Quanto maior o pH, maior a concentração de íons hidroxila. Esses íons competem com o P pelos sítios de adsorção, reduzindo a probabilidade de ele ser adsorvido pelo solo. Além disso, com o aumento das cargas negativas, há uma repulsão eletrostática maior, que também influencia, negativamente, na adsorção do P (SATO; COMERFORD, 2005);

- III) alumínio: o Al^{3+} reage com hidroxilas formando o precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$, que compete pelos sítios de adsorção com o P (SATO; COMERFORD, 2005) em pHs mais ácidos;
- IV) correlação da matéria orgânica com o fosfato: a matéria orgânica possui caráter aniônico que proporciona a formação de ligações com os cátions Al, Fe e Ca, formando compostos que aumentam a adsorção de fósforo no solo, devido a sua baixa solubilidade (VILAR et al., 2010).

A capacidade máxima de sorção é uma das características utilizadas para estimar o nível de interação do fósforo com o solo (VILAR et al., 2010).

3.4.4.4

Dessorção

A dessorção é um processo de suma importância para determinar a biodisponibilidade do fósforo no solo. Ao se remover P da solução do solo, ocorre um desequilíbrio resultando na liberação de P_i (SATO; COMERFORD, 2006).

A sorção do fosfato à fase sólida do solo através das ligações químicas depende das características qualitativas e quantitativas desse solo, tal como a quantidade de coloides e pH (FERNANDES et al., 2000). Esse processo de sorção acontece em três estágios; no estágio I, há o predomínio das cargas positivas sendo neutralizadas, que ocorre pelo compartilhamento de todos os grupos R-OH_2^+ pelos íons fosfatos. No estágio II, verificam-se as trocas de ligantes e, no estágio III ocorre a interação física entre o fosfato e a superfície dos coloides inorgânicos. Logo, a reversibilidade da reação procede da quantidade de sítios de adsorção ocupados, além de outros fatores que modificam a força da energia de ligação do fosfato com os colóides da solução do solo, resultando em um desequilíbrio entre as fases do solo (líquida e sólida), já que toda reação química tende a um estado de equilíbrio (Princípio de Le Chatelier) (VILAR et al., 2010).

Esse desequilíbrio pode ser explicado pela redução de P no solo, que ocorre devido à absorção de fósforo pelas raízes das plantas, pela mudança de pH da rizosfera (altera as cargas das superfícies e a solubilidade) ou no decorrer da imobilização pelos microrganismos que compõe o solo. E para reação atingir o

equilíbrio, o P é retornado ao solo por dessorção do fósforo adsorvido na superfície do solo, através da substituição dos ânions ou por meio da dissolução de compostos solúveis (SATO; COMERFORD, 2006).

Portanto, a definição da metodologia para quantificar o P no solo vai depender da biodisponibilidade desse elemento no solo. Os processos de extração ocorrem, em geral, em porções lábeis de P oriundos da reserva de P_i . As principais soluções extratoras usadas são: Bray 1, Mehlich e solução de Olsen (SATO; COMERFORD, 2006).

3.5 Cinética de Liberação de P dos Fertilizantes Produzidos

Modelar a taxa de liberação de fósforo em solos, onde a aplicação de fertilizantes fosfatados é praticada, é de suma importância, pois isso pode ajudar a garantir a utilização eficiente de P pelas plantas (ABDU, 2013).

Os cinco modelos matemáticos de cinética que têm sido mais amplamente aplicado em diversos estudos (JALALI; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, 2011; LIANG et al., 2014) para avaliar a liberação de P no solo com o tempo são:

3.5.1 Difusão Parabólica

O mecanismo de liberação do modelo de difusão parabólica propõe que o P se difunda no meio através da difusão intra-parícula ou difusão das moléculas de P adsorvidas na superfície dos biocarvões. Assim, no ponto de vista físico-químico, esse modelo é adequado e usado para descrever as reações físico-químicas por trás do comportamento do P em nossos solos (JALALI; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, 2011).

A equação linear do modelo de Difusão Parabólica é expressa pela Equação 1.

$$q_t = A + R \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

onde:

- q_t é a quantidade de P liberado ao longo do tempo t (mg kg^{-1});
- A e R são parâmetros relacionados à taxa de liberação de P;

3.5.2 Equação de Elovich

O modelo de Elovich, proposto originalmente em 1939, é satisfeito nos processos que envolvem a quimiossorção, sendo adequado para sistemas com superfície de adsorção heterogêneos. Em reações envolvendo adsorção química em uma superfície sólida sem a dessorção do adsorvato, a taxa de adsorção diminui com o tempo devido a um aumento na cobertura da superfície (FENG-CHIN WU; RU-LING TSENG; RUEY-SHIN JUANG, 2009). Hansen e Strawn (2003) especularam uma reação de dissolução como um possível mecanismo de controle para a dessorção de P a partir de um bom ajuste de dados cinéticos à equação de Elovich.

A equação de Elovich é uma ferramenta útil para investigar quaisquer alterações da reatividade da superfície no adsorvente durante todo o curso do tempo de reação. Esse modelo considera que vários locais na superfície do biocarvão diferem na taxa de absorção de fosfato (CHIEN; CLAYTON, 1980).

A equação linear de Elovich é expressa pela Equação 2.

$$q_t = \alpha + \beta \cdot \ln t \quad (2)$$

onde:

- q_t é a quantidade de P liberado ao longo do tempo t (mg kg^{-1});
- α e β são parâmetros, sendo que β relacionado à taxa de liberação de P (α em mg kg^{-1} e β em $\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

3.5.3 Equação da Função de Potência

O modelo de função de potência é uma forma modificada da equação de Freundlich e pode ser expresso pela sua forma linear conforme dada na Equação 3.

Reyhanitabar e Gilkes (2010) afirmaram que a constante a da função de potencia pode indicar que o número de sítios da superfície do biocarvão disponíveis para dessorção de P. Além disso, a constante b é uma medida da afinidade de P por esses locais.

$$\ln q_t = \ln a + b \cdot \ln t \quad (3)$$

onde:

- q_t é a quantidade de P liberado ao longo do tempo t (mg kg^{-1});
- a e b são parâmetros, sendo b relacionado à taxa de liberação de P (a em mg kg^{-1} e b em $\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$).

3.5.4 Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem também é conhecido como equação de Lagergren. É muito utilizada para adsorção em superfícies sólidas em sistema de adsorção sólido/líquido e, está baseada na capacidade de adsorção do sólido (YUH-SHAN, 2004).

Este modelo avalia se a cinética de adsorção do P é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato.

Na literatura, geralmente é usado na forma proposta por Ho e McKay, expressa pela Equação 4.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t. \quad (4)$$

onde:

- q_t é a quantidade de P liberado ao longo do tempo t (mg.kg^{-1});
- q_e é a quantidade de P liberado no equilíbrio (mg.kg^{-1});
- k_1 é a constante da velocidade de pseudo primeira ordem (h^{-1}).

3.5.5 Pseudo-Segunda Ordem

A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio.

A análise cinética de segunda ordem é dificultada pela necessidade de se conhecer a exata cobertura inicial das espécies dessorventes (MATSUSHIMA, 2018).

A boa aplicabilidade desta equação é geralmente associada à situação em que a taxa de processo de adsorção/dessorção direta (vista como um tipo de reação química adicionalmente denominada "reação de superfície") controla a cinética geral de sorção (ASTARITA; SAVAGE, 1980).

A fórmula para cinética de pseudo-segunda ordem é geralmente empregada na forma proposta por Ho e McKay expressa pela Equação 5.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (5)$$

onde:

- q_t é a quantidade de P liberado ao longo do tempo t (mg.kg¹);
- q_e é a quantidade de P liberado no equilíbrio (mg.kg⁻¹);
- k_2 é a constante da velocidade de pseudo-segunda ordem (kg.mg⁻¹.h⁻¹).

A determinação dos parâmetros é obtida por meio de regressão linear.

A descrição dos dados cinéticos por essas equações empíricas (Difusão Parabólica, Elovich, Função Exponencial, Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem) fornecem uma pista do possível mecanismo que controla a dessorção de P no solo (ABDU, 2013).

Alguns autores (Agbenin e Tiessen 1995) atribuíram à conformidade dos dados de liberação cinética aos modelos de Elovich e de difusão parabólica como sugestão de uma reação controlada por difusão.

4 Material e Métodos

4.1 Biocarvões

Os carvões vegetais utilizados no presente trabalho foram cedidos pela UFRRJ, localizada em Seropédica, a partir da pesquisa realizada por Soares (2020). Esses carvões foram produzidos a partir da pirólise da biomassa madeira de Eucalipto (*Eucalyptus spp*) em três temperaturas máximas diferentes: 300, 400 e 500°C.

4.2 Fertilizantes

Foram empregados os fertilizantes fosfatados comerciais MAP (fosfato monoamônico) e termofosfato. O teor de fósforo nesses fertilizantes é expresso, comercialmente, sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Os fertilizantes comerciais foram moídos e passados em peneiras de 0,5 mm no momento da preparação dos fertilizantes. O MAP foi escolhido devido ao alto teor de P solúvel em água em sua composição. Já o termofosfato foi escolhido por ser um produto permitido em sistemas de produção orgânica.

4.3 Solo

O solo utilizado neste estudo foi a camada superficial (0 a 30 cm) de um Planossolo Háplico, de densidade $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, coletado em Seropédica, que apresenta textura arenosa. Este solo foi escolhido pela sua baixa fertilidade natural e apresenta baixo teor de P disponível.

As principais características desse solo estão apresentadas na Tabela 2 e 3.

Tabela 2: Análise Granulométrica do solo - LASP, Embrapa Solos, 2016.

Solo	Argila (g kg ⁻¹)	Areia (g kg ⁻¹)	Silte (g kg ⁻¹)
Planossolo Háptico	70	920	10

Tabela 3: Propriedades químicas do solo antes da adubação.

Solo	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	S	pH	C (org)	P	K
	cmol _c .dm ⁻³						g.kg ⁻¹	mg ⁻³ .dm ⁻³	
Planossolo Háptico	0,016	1,2	0,3	0,5	1,59	5,5	1,02	3	30

4.4 Caracterização dos biocarvões

4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica não destrutiva utilizada para caracterizar materiais de carbono amorfo. A aplicação dessa técnica espectroscópica permite identificar a composição e os grupos funcionais presentes na amostra. Nessa análise, foram pesados 1 mg de cada amostra de biocarvão, previamente seco e macerado e, foi homogeneizado com 100 mg de brometo de potássio (KBr) e prensado para formar uma pastilha fina.

Essa técnica baseia-se na absorção da radiação eletromagnética pelos grupos funcionais que compõem a amostra. O espectro obtido é interpretado a partir da comparação com espectros de padrões tabelados. No espectro eletromagnético, a radiação do infravermelho esta localizada entre o visível e o micro-ondas, o que corresponde ao número de onda entre o 12.800 a 10 cm⁻¹ (LOPES; FASCIO, 2004).

Os espectros de FITIR das amostras de biocarvão foram obtidos com o equipamento Eséctrum da PerkinElmer do laboratório da Casa XXI da PUC - Rio.

4.4.2 Determinação de pH e Condutividade Elétrica

O grau de acidez é determinado por meio da escala de pH, que define a atividade hidrogeniônica na solução. O pH dos biocarvões foi determinado através da medida potenciométrica em solução dos biocarvões.

Para a determinação do pH e da condutividade dos biocarvões, os seguintes tratamentos das amostras foram realizados.

- Triturou-se 0,2g de biocarvão;
- Em seguida, adicionou-se, aproximadamente, 40 mL de água deionizada;
- Aferiu-se o pH dos biocarvões com um peagâmetro;
- Aferiu-se a condutividade elétrica da solução.

4.4.3 Densidade e Porosidade

As peculiaridades físicas do biocarvão como a porosidade, densidade estão associadas a temperatura de carbonização e das concentrações de O₂.

A porosidade do biocarvão é uma estrutura periférica reativa, que pode ser hidrofóbica ou hidrofílica, dependendo dos grupos funcionais que se ligam ao carbono das estruturas aromáticas, tais como OH, NH₂, OR ou O (C=O)R, provocando uma heterogeneidade química na superfície (PETTER et al., 2016)].

A porosidade está diretamente relacionada aos processos de adsorção, pois altera a superfície de contato entre os materiais e os gases ou líquidos (GONCALVES, 2016).

Densidade Aparente

A densidade aparente é a razão da massa do material ocupado pelo volume desse mesmo material somado ao volume dos poros presentes. Essa análise foi realizada, em duplicatas, a partir dos seguintes procedimentos:

- Foi pesada uma proveta com capacidade máxima de 10 mL;
- Adicionou-se o biocarvão, na forma de pó, na proveta pesada;
- Colidiu-se cerca de 10 vezes contra uma superfície com um intervalo de 2 segundos. Repetiu-se por 3 vezes;
- Em seguida, foi lido o volume;
- E por último, pesou-se a proveta com o carvão dentro.

A densidade foi determinada utilizando-se a Equação 6.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{\text{massa}_{\text{proveta+biocarvão}} - \text{massa}_{\text{proveta}}}{\text{volume}_{\text{ocupado pelo carvão}}} \quad (6)$$

Densidade Real

O cálculo da densidade real é feito através da razão entre a massa da amostra e o volume ocupado por ele. Nesse ensaio, os poros do material devem ser saturados pelo solvente utilizado.

Este método se aplica à determinação da densidade absoluta dos biocarvões com a utilização de picnômetro de vidro de Gay-Lussac, com capacidade de 25 mL e, em seguida foram realizados os seguintes procedimentos:

- Lavou-se o picnômetro com acetona;
- Pesou-se o picnômetro limpo e seco com a tampa;
- Adicionou-se água destilada no picnômetro até formar um menisco invertido;
- Colocou-se a tampa de forma que o excesso de água escorresse pelo capilar;
- Enxugou-se a parede com papel absorvente, sem retirar água do capilar;
- Em seguida, pesou-se o picnômetro com tampa e a água.

O cálculo da densidade da água é realizado através da Equação 7.

$$\rho_{\text{água}} = \frac{\text{massa}_{\text{picnômetro+água}} - \text{massa}_{\text{picnômetro+tampa}}}{\text{volume}_{\text{picnômetro}}} \quad (7)$$

Posteriormente, foi realizado o ensaio para determinação das densidades dos biocarvões usando a metodologia abaixo.

- Lavou-se o picnômetro com acetona;
- Pesou-se o picnômetro limpo e seco com a tampa;
- Foi adicionado, aproximadamente, 1,5g de biocarvão;
- Pesou-se o picnômetro com a tampa e o biocarvão;
- Em seguida, adicionou-se água destilada até mais ou menos metade do volume do picnômetro e agitou-se;
- Esperou-se o biocarvão decantar por 24 horas;
- Completou-se o volume do picnômetro com água destilada até a formação de um menisco invertido;
- Colocou-se a tampa de forma que o excesso de água escorresse pelo capilar;
- Enxugou-se as paredes com papel absorvente, sem retirar água do capilar;
- Em seguida, pesou-se o conjunto (picnômetro com tampa, biocarvão e a água).

O cálculo da densidade foi realizado através das Equações 8 e 9.

$$V_{\text{água}} = \frac{\text{massa}_{\text{picnômetro+tampa+biocarvão+água}} - \text{massa}_{\text{picnômetro+tampa+biocarvão}}}{\rho_{\text{água}}} \quad (8)$$

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\text{massa}_{\text{picnômetro+tampa+biocarvão}} - \text{massa}_{\text{picnômetro+tampa}}}{\text{Volume}_{\text{picnômetro}} - \text{Volume}_{\text{água}}} \quad (9)$$

Porosidade

A porosidade está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção do biocarvão e, pode ser calculada através da Equação 10. Quanto mais poroso for o biocarvão maior será a sua capacidade de adsorção.

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{real}} - \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (10)$$

4.4.4 Análise imediata

Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo foram determinados de acordo com a norma ASTM D1762-84 (2013).

Umidade

A umidade foi determinada a partir do seguinte procedimento:

- foram pesados 2g de amostra triturada;
- a amostra foi colocada em estufa a 105°C;
- em seguida, colocou-se em dessecador para resfriar e, foi determinada a massa de amostra seca.

Para o cálculo, foi usada a Equação 10.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{amostra}} - \text{Massa}_{\text{amostra seca}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \cdot 100 \quad (10)$$

Material Volátil

A determinação do material volátil foi realizada de acordo a seguinte metodologia:

- A amostra seca foi colocada em um cadinho com tampa;
- Em seguida, o conjunto foi levado para um forno tipo mufla a 950°C durante 7 minutos;
- A amostra for resfriada e pesada.

O cálculo de material volátil foi realizado a partir Equação 11:

$$\text{Material volátil (\%)} = \frac{\text{Massa}_{\text{amostra seca}} - \text{Massa}_{\text{amostra após forno}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \cdot 100 \quad (11)$$

Cinzas

O procedimento realizado para a determinação do teor de cinzas foi:

- Em um forno tipo mufla a 750°C colocou-se a amostra usada para determinar a matéria volátil por 2 horas;
- Em seguida, pesou-se o resíduo, após resfriar.

Para o cálculo do teor de cinzas, foi usada Equação 12.

$$\text{Cinzas} = \frac{\text{Massa}_{\text{resíduo}}}{\text{Massa}_{\text{amostra seca}}} \cdot 100 \quad (12)$$

Carbono Fixo

Para o cálculo do teor de Carbono Fixo, foi usada Equação 13.

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - \text{Material Volátil (\%)} - \text{Cinzas(\%)} \quad (13)$$

4.4.5 Capacidade de Troca Catiônica

A determinação da Capacidade de Troca de Catiônica (CTC) dos biocarvões e fertilizantes se baseia na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, resultantes de uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl), eliminação de excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado (MAPA, 2017).

Para o processo de extração:

- Foram pesadas 2 g das amostras de biocarvão e foi acrescentado 1 g de carvão ativado, em seguida foram acondicionados em erlenmeyer de 250 mL;
- Juntou-se 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ e a solução resultante (hermeticamente fechada) foi agitada por 30 minutos em agitador tipo Wagner a 30-40 rpm;
- Em seguida, as amostras foram filtradas em um sistema a vácuo;
- Transferiu-se 100 mL de solução de acetato de cálcio para um bécher de 250 mL. Este volume de solução foi distribuído sobre toda a superfície do biocarvão retido no funil de Büchner em sucessivas porções de 0 a 15 mL e, a solução resultante foi separada;

- Posteriormente, a solução obtida foi titulada com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador.
- Simultaneamente, foi realizada uma prova em branco em duplicata, com carvão ativado, sem a presença de amostra;
- O cálculo do valor de CTC, em mmol kg⁻¹, foi feito a partir da Equação 14

$$\text{CTC (mmol kg}^{-1}\text{)} = \frac{1000 \cdot M \cdot (V_a - V_b)}{G} \quad (14)$$

onde:

V_a = volume da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, gasto na titulação da amostra, em mL;

V_b = volume médio da solução de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mL.

G = massa da amostra, em g;

M = concentração da solução de NaOH padronizada, em mol L⁻¹.

4.4.6 Capacidade de Adsorção de N dos Biocarvões

O princípio do método consiste na agitação do biocarvão em uma solução contendo uma quantidade conhecida de amônio, em que após a filtração, o N não adsorvido é destilado e em seguida coletado em uma solução de ácido bórico. O produto dessa reação, o borato de amônio, é titulado com uma solução padronizada de HCl. Foram avaliados os três biocarvões (300, 400 e 500°C). Um tratamento com zeolita cubana foi incluído para comparação, pois esta argila apresenta alta capacidade de adsorção (Figueiredo et al., 2019).

4.4.6.1 Procedimento

- Foi pesado em balança analítica 10,0 g de amostra (carvão vegetal e zeólita cubana).
- Adicionou-se 10,00 mL de solução de NH_4OH (2, 4, 8, 16 g L^{-1}).
- O conjunto foi agitado durante 30 minutos em agitador. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro de porosidade média, e o filtrado foi recolhido para a próxima etapa.
- Em *erlenmeyer* de 250 mL, foi adicionada 10,00 mL do filtrado, 10 mL de ácido bórico e 3 gotas da mistura de indicadores vermelho de metila e verde de bromecresol.
- Em seguida, o *erlenmeyer* foi colocado no destilador tipo Kjeldal FOSS 8100, de forma que a ponta do condensador estava em contato com a solução.
- Após a destilação, titulou-se o destilado recebido no *erlenmeyer* com solução de HCl, previamente padronizada (BALIEIRO e ALVES; 2019). Os volumes foram anotados para o cálculo do teor de nitrogênio nas amostras.
- A quantidade de N contida na alíquota foi determinada usando uma solução (testemunha) sem adição de adsorventes. O N adsorvido foi então determinado pela diferença entre o N contido na testemunha e o N encontrado na amostra da solução filtrada.

4.4.6.2 Cálculo

O cálculo da quantidade de amônio adsorvido, em mg, foi feito a partir da Equação 15

$$N_{\text{ad}} = (M \cdot V_p \cdot 18) - (M \cdot V_a \cdot 18) \quad (15)$$

onde:

N_{ad} é a quantidade de amônio adsorvido em mg

M é a molaridade exata da solução de HCl em mmol mL^{-1}

18 é a massa molar de amônio em mg mmol^{-1}

V_p é o volume gasto de HCl na amostra testemunha em mL

V_a é o volume gasto de HCl na amostra com adsorvente em mL.

4.5 Preparação e Granulação dos Fertilizantes Fosfatados

Os biocarvões foram produzidos nos meses de julho e agosto de 2018 e janeiro de 2019 no Laboratório de Energia da Madeira do Departamento de Produtos Florestais, no Instituto de Florestas (UFRRJ), por meio de pirólise da madeira de Eucalipto (*Eucalyptus spp*). As pirólises foram conduzidas até as temperaturas máximas de 300°C, 400°C e 500°C, utilizando-se amostras de aproximadamente 1650 g de Eucalipto (*Eucalyptus spp*), secas em estufa à temperatura de 105 ± 3°C, durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma mufla com cilindros selados para evitar fluxo de ar e biomassa gasosa. A pirólise foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com tempo de residência de 2 horas para fornecer tempo suficiente para a carbonização completa.

Os biocarvões foram moídos e peneirados em malha 0,841 mm antes da granulação. Os biocarvões e fertilizantes comerciais MAP e Termofosfato foram misturados a uma razão molar 1:1. Essa mistura foi granulada em um Granulador de Prato Rotativo no Laboratório de Tecnologia em Fertilizantes, localizado na Embrapa Solos. Foi adicionada água deionizada à mistura para homogeneização até o início do processo de granulação (moldável). As amostras de fertilizantes à base de biocarvão foram colocadas em estufa à 40°C durante 72 horas para secar, e passadas por peneiras de 1,00 a 4,00 mm (MAPA, 2017).

Os seis fertilizantes produzidos foram: biocarvão 300°C com MAP (BC300 + MAP), biocarvão 300°C com termofosfato (BC300 + T), biocarvão 400°C com MAP (BC400 + MAP), biocarvão 400°C com termofosfato (BC400 + T), biocarvão 500°C com MAP (BC 500 + MAP) e biocarvão 500°C com termofosfato (BC 500 + T).



Figura 3: Fertilizante organomineral à base de biocarvão.
Fonte: Próprio autor

4.6 Determinação de Fósforo Total nos Fertilizantes

Os teores de P total foram determinados usando o método gravimétrico do Quimociac, que é o método recomendado para análise dos fertilizantes organominerais (MAPA, 2017).

Consiste na solubilização do fósforo nos fertilizantes por extração fortemente ácida e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina – $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ – o qual é filtrado, secado e pesado. O teor é expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

4.6.1 Extração

- Foi pesado uma massa de 1,00 g da amostra e transferido para béquer de 250 mL; adicionou-se 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico concentrados. Ferveu-se até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO_2) e a solução clarear.
- Foram adicionados 50 mL de água e ferveu-se por 5 minutos. Deixou-se esfriar.
- Transferiu-se para balão volumétrico de 250 mL, o volume foi completado com água e homogeneizado.
- Filtrou-se através de papel de filtro de porosidade média, seco.

- Os primeiros 20 a 30 mL foram desprezados e separou-se um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

4.6.2 Determinação

- Foi pipetado uma alíquota de 10,00 mL do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferiu-se para um béquer de 400 mL; ajustou-se o volume a 100 mL com água e aqueceu-se até o início de fervura.
- Adicionou-se 50 mL do reagente "Quimociac" e ferveu-se durante 1 minuto, dentro da capela.
- Deixou-se esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- A filtração foi realizada, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado; lavou-se o precipitado com 5 porções de 25 mL de água.
- Secou-se durante 30 minutos a 240 ± 10 °C. Deixou-se esfriar em dessecador por 30 minutos e pesou-se.
- A concentração de P_2O_5 na amostra foi calculada pela Equação 16.

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{801,75 m_p}{AG} \quad (16)$$

onde:

m_p = massa do precipitado.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL.

4.7 Incubação do Solo Adubado com Fertilizantes

O experimento foi conduzido no laboratório de análises de fertilizantes da Embrapa Solos, localizado no Jardim Botânico no Rio de Janeiro.

Os tratamentos foram: testemunha (sem aplicação de P), BC300 + MAP, BC300 + T, BC400 + MAP, BC400 + T, BC 500 + MAP e BC 500 + T).

Cada unidade experimental consistiu de 100 g de solo, colocados em copos plásticos para a realização da adubação. Fez-se uma adubação com o objetivo de adicionar o equivalente a 0,10 g de P em cada parcela. Os fertilizantes foram colocados sobre a superfície do solo, sendo este umedecido respeitando a capacidade de campo, sendo então, feita a reposição com água destilada duas vezes por semana.

Os tratamentos foram arranjados em um esquema fatorial 9 x 7 com três repetições, sendo 9 tratamentos (fontes de fósforo) e 7 tempos de incubação. O delineamento experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualidade, em um total de 189 unidades experimentais.

O experimento foi conduzido por 90 dias após a aplicação dos fertilizantes e incubação do solo. Após o início do experimento nos períodos de 2, 7, 15, 30, 45, 60 e 90 dias as unidades experimentais foram coletadas e secas em estufa à 40°C por 48 horas e determinadas o teor de P-disponível por Melich-1, segundo metodologia proposta pela EMBRAPA (Teixeira et al., 2017).

4.8 Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade

Na última coleta, além da análise de P disponível, foi realizada análise completa da avaliação da fertilidade do solo, de acordo com o Manual de métodos de análise do solo (Teixeira et al., 2017), em que foram determinados o pH, sódio e potássio trocáveis extraídos com Mehlich-1; cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, acidez potencial e cálculo dos valores do complexo sortivo do solo (Valor S, Valor T e saturação de bases- V%).

4.8.1 Valor S

O valor S (Soma de Bases Trocáveis) é a soma dos teores das bases trocáveis cálcio, magnésio, potássio e sódio, em cmol_c kg⁻¹.

O cálculo do Valor S é feito pela Equação 17.

$$\text{Valor S} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ \quad (17)$$

onde:

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ é o teor de cálcio, magnésio e potássio trocáveis no solo, respectivamente, em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

4.8.2 CTC efetiva

CTC efetiva corresponde à CTC determinada ao pH natural do solo e pode ser calculada pela soma das quantidades trocáveis dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e Al^{3+} que foram determinados nas análises químicas do solo.

O cálculo da CTC efetiva é realizado através da Equação 18.

$$\text{CTC}_{\text{efetiva}} = \text{Valor S} + \text{Al}^{3+} \quad (18)$$

onde:

CTC efetiva é a capacidade de troca de cátions efetiva, em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$;

Al^{3+} é a concentração de alumínio trocável no solo, em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

4.8.3 Valor T

O valor T (Capacidade de Troca de Cátions Total) é total de cargas negativas que o solo pode adsorver, sendo calculado pela soma entre o valor S e a acidez potencial (H e Al).

O cálculo do Valor T é realizado através da Equação 19.

$$\text{Valor T} = \text{Valor S} + (\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}) \quad (19)$$

onde:

Valor T é a capacidade de troca de cátions total, em $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$;

$(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$ é a acidez potencial do solo, em $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$.

4.8.4 Valor V

O Valor V (Porcentagem de Saturação por Bases) ou V% corresponde à proporção de CTC do solo que é preenchida pelas bases trocáveis.

O cálculo do Valor V é realizado através da Equação 20.

$$\text{Valor V (\%)} = \frac{100 \cdot \text{Valor S}}{\text{Valor T}} \quad (20)$$

onde:

Valor V é a porcentagem de saturação por bases;

Valor S é a soma de bases trocáveis, em $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$;

Valor T é a capacidade de troca de cátions total, em $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$.

4.9 Teor de Fósforo Disponível no Solo

Consiste na determinação do teor de fósforo disponível no solo (Teixeira et al., 2017), correspondente ao teor utilizado pelas plantas. Baseia-se na formação de um complexo fósforo-molibdico de cor azul obtido após a redução do molibdato com ácido ascórbico e determinação por espectrofotometria. Esse método baseia-se no princípio da dissolução de minerais contendo P e/ou deslocamento de P retido nas superfícies sólidas do solo para a solução, por ânions capazes de competir com P pelos sítios de retenção.

4.9.1 Procedimento

- Foi pesado 10,0 g de solo e colocou-se em *erlenmeyer* de 125 mL.

- Adicionou-se 100 mL de solução extratora Mehlich-1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mL).
- O conjunto foi agitado durante 5 minutos em agitador.
- Deixou-se decantar durante uma noite.
- Em seguida, pipetou-se, sem filtrar, 5,00 mL do extrato e, colocou em *erlenmeyer* de 125 mL.
- Foi adicionado 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico em pó, como redutor.
- Agitou-se por 30 minutos em agitador.
- Foi deixado em repouso durante 1 hora para desenvolver a cor. Posteriormente, foi realizada a leitura da densidade ótica no espectrofotômetro UV-Vis, usando filtro vermelho (comprimento de onda de 660 nm).
- No caso das amostras com elevada concentração de fósforo, foi realizada a adição da solução ácida de molibdato de amônio, até que fosse possível a leitura no aparelho.

4.9.2 Cálculo

O cálculo da concentração de fósforo disponível é realizado através da Equação 21.

$$P = \frac{(L-b)}{a} \cdot d \cdot 10 \quad (21)$$

Onde:

P – concentração de fósforo disponível no solo, em mg kg⁻¹.

L – leitura da amostra, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões.

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

d – fator de diluição do extrato de Mehlich-1

Valor 10 – fator que leva em consideração a diluição solo: extrator.

Determinação da curva padrão:

Foi colocado em erlenmeyer de 125 mL, 5 mL de cada solução padrão diluída. Adicionou-se 10 mL da solução ácida de molibdato de amônio diluída de ácido ascórbico. Procedeu-se da mesma forma para a determinação do fósforo no extrato de solo, anotou-se as leituras (em absorbância) correspondentes a cada padrão. Foi traçada um gráfico concentração versus absorbância, cruzando-se os valores de concentração do fósforo dos padrões (mg L^{-1} de P) no eixo das abcissas, e as respectivas leituras, em absorbância, no eixo das ordenadas.

4.10 Análise Estatística

Os dados do experimento fatorial foram analisados usando o software estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011). Médias dos tratamentos quando significativas foram comparadas usando o teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.11 Cinética de Liberação do P dos Fertilizantes

O estudo foi baseado no procedimento proposto por (LIANG et al., 2014), em que a amostra do fertilizante foi agitada com água e alíquotas são coletadas em tempos determinados.

Pesou-se 1,00 grama de cada fertilizante e este foi misturado com 200 mL de H_2O deionizada e depois colocado em um agitador a 60 rpm por 240 horas a 25°C . Uma alíquota de 5,00 mL da suspensão foi coletada nos períodos de 0, 0,5, 0,8, 1, 6,12, 24, 48, 72, 120 e 240 h. Após serem filtradas através de filtros de filtração rápida, as soluções foram analisadas através da reação de molibdato de amônio com ácido ascórbico durante 1 hora. Em seguida, foi realizada a leitura em espectrofotômetro-UV-Vis, no comprimento de onda de 660 nm. O cálculo da concentração de P na solução foi realizado a partir da Equação 22. Para a determinação das curvas padrão foi realizada o mesmo procedimento para determinação da concentração P no solo.

$$P = \frac{(L-b)}{a} \cdot d \cdot 10 \quad (22)$$

onde:

P – concentração de fósforo disponível no solo, em mg kg^{-1} .

L – leitura da amostra, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões.

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

d – fator de diluição das soluções filtradas

5 Resultados e Discussões

5.1. Caracterização dos Biocarvões

Os resultados obtidos pelas técnicas analíticas e instrumentais utilizadas para a caracterização dos biocarvões usados nesta pesquisa serão apresentados a seguir.

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITIR) foi aplicada aos biocarvões obtidos através da reação de pirólise, obtendo-se informações acerca das suas estruturas e como a temperatura do processo interfere na mesma.

O tipo e a concentração dos grupos funcionais da superfície desempenham um papel importante na capacidade de adsorção (RAFIQ et al., 2016).

Os espectros do infravermelho dos biocarvões estão apresentados na Figura 4.

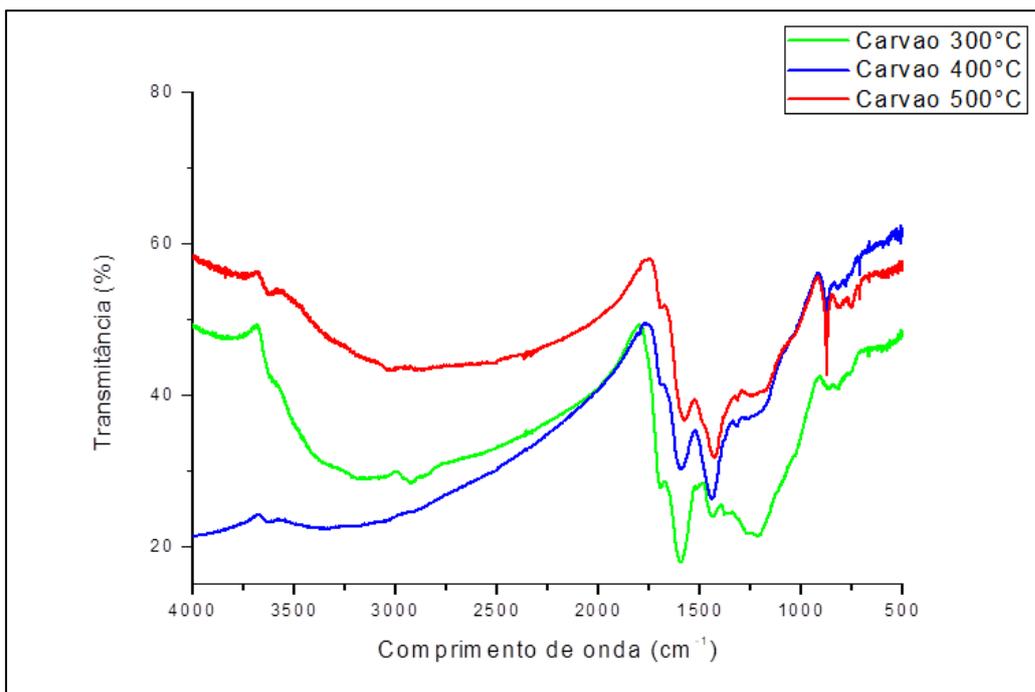


Figura 4: Espectroscopia no Infravermelho dos biocarvões.

As atribuições das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das amostras analisadas e os valores fornecidos pela literatura estão apresentadas na Tabela 4.

Os resultados demonstram que a temperatura de pirólise tem forte influência sobre os grupos funcionais dos biocarvões. A banda de 3600 a 3300 cm^{-1} é característica da presença do grupo $-\text{OH}$ na celulose, e é menor no BC400. Já a banda observada na região de 1620 a 1520 cm^{-1} , atribuída à presença do estiramento $\text{C}=\text{C}$ de estruturas aromáticas produzidas durante o processo de pirólise, e não da lignina, foi maior para o BC500 (BAHNG; DONOHOE; NIMLOS, 2011). Tal fenômeno é coerente com o processo de pirólise, no qual o aumento da temperatura é responsável pelo aumento de compostos aromáticos na superfície do biocarvão devido à perda de grupos polares.

Tabela 4: Descrição das principais estruturas observadas nos espectros infravermelho dos biocarvões

Banda (cm^{-1})	Descrição	Estruturas
3600-3300	Estiramento -OH e H_2O	Hidroxilas e ácidos carboxílicos
3000-2805	Estiramento C-H	Alifáticos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos
1734,1740	Estiramento C=O	Carbonilas
1650-1520	Estiramento C=C	Estruturas aromáticas
1450	Deformação angular C-H	Estruturas alifáticas
1480-1300	Deformação angular C-H e O-H	Estruturas alifáticas, hidroxilas, ácidos carboxílicos, olefinas e metilas
1300-1000	Estiramento C-O	Ésteres com grupos insaturados, hidroxilas, terciários, secundários e primários
900-700	Deformação angular fora do plano C-H	Estruturas aromáticas

Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2012); UCHIMIYA et al., 2013.

Os espectros apresentado Figura 7 apontam os picos que destacam-se mais na faixa de 1750 cm^{-1} para os três biocarvões. Esses picos resultam dos principais grupos carbonila (C=O) das hemiceluloses que estão associados a grupos funcionais, como cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos (UCHIMIYA et al., 2013). Portanto, o aumento das intensidades da banda em torno de 1750 cm^{-1} à medida que a temperatura da pirólise aumenta representa a degradação da hemicelulose. Tal comportamento está de acordo com a reação de pirólise, que envolve alterações dos grupos funcionais, com um aumento nas ligações duplas aromáticas carbono-carbono (C=C) e uma diminuição no O-H e CH_3 (KLOSS et al., 2012).

Os picos na faixa de 500 e 900 cm^{-1} estão associados aos compostos aromáticos, tais como os grupos fenólicos (CHEN et al., 2012).

Observa-se que os picos na faixa de 3500-3000 cm^{-1} , relativo ao estiramento C–H de grupos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, desaparece, evidenciando a degradação da hemicelulose. O intervalo de 1480 e 1300 cm^{-1} , pode estar associado á deformação angular C–H e O–H também desaparece, um indicativo da degradação parcial da lignina.

5.1.2 Determinação do pH e Condutividade Elétrica

Os valores de pH e condutividade das amostras de biocarvão produzidos em três temperaturas diferentes estão obtidos no ensaios estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de pH e condutividade em amostras de biocarvão produzidas diferentes temperaturas de pirólise, de acordo com o Manual de Métodos de Corretivos e Fertilizantes.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Biocarvão 300°C	7,25±0,1	18±0,1
Biocarvão 400°C	7,93±0,3	25±0,1
Biocarvão 500°C	8,53±0,1	46±0,0

O pH das amostras dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 300, 400 e 500°C foram alcalinos, respectivamente, 7,25, 7,93 e 8,53. Observa-se que com o aumento da temperatura de pirólise também aumenta o pH das amostras. Isso acontece devido ao fato de que o conteúdo de cátions básicos totais e carbonatos aumenta com o aumento da temperatura, contribuindo para o aumento do pH. Além disso, esses grupos são a principal causa do pH alcalino (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

O aumento do valor do pH pode ser atribuído à concentração de elementos inorgânicos não pirolisados e também à decomposição da matriz orgânica.(GARCÍA-JARAMILLO et al., 2015).

Os valores de condutividade dos biocarvões aumentaram conforme a temperatura de pirólise aumentou (Tabela 5). Isso acontece, pois com o aumento da temperatura, aumenta o teor de cinzas e, este aumenta solubilidade dos sais

solúveis em água (SANTOS, 2015; TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020)

5.1.3 Densidades e Porosidade Percentual

Os resultados obtidos através dos ensaios estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Densidade aparente, densidade real e Porosidade dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.

Amostra	Densidade Aparente (g·cm ⁻³)	Densidade Real (g·cm ⁻³)	Porosidade (%)
Biocarvão 300°C	0,35±0,1	1,34±0,1	73,88±0,1
Biocarvão 400°C	0,29±0,0	1,42±0,0	79,58±0,0
Biocarvão 500°C	0,19±0,2	1,45±0,2	86,90±0,2

A densidade aparente do biocarvão varia entre 0,30 e 0,45 para madeira de eucalipto transformada de diferentes formas (PASTOR-VILLEGAS et al., 2006). Os valores listados na Tabela 6 para a densidade real estão de acordo com a literatura (BREWER et al., 2014; SANTOS, 2015; TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020).

Os conceitos de densidade e porosidade estão associados por estarem relacionados à massa e volume. Quanto menor a densidade aparente do biocarvão maior a porosidade, ou seja, são inversamente proporcionais. Com o aumento da temperatura de pirólise, ocorre liberação de gases que provoca a redução da densidade da partícula e, ao mesmo tempo, aumento do volume de poros (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Os valores obtidos em relação à porosidade percentual foram elevados. De forma geral, o aumento da temperatura de pirólise aumentou a porosidade dos biocarvões. Isso acontece devido à degradação progressiva da matéria orgânica (celulose e lignina), formando estruturas de carbono amorfo. Essas estruturas amorfas são responsáveis pela formação de microporos (CROMBIE et al., 2013). Além disso, o aumento da temperatura de pirólise causa a liberação de matéria volátil, criando mais poros (RAFIQ et al., 2016).

Ghani et al. (2013) afirma que a temperaturas mais baixas (inferiores a 500°C), a lignina não é convertida em hidrocarboneto aromático policíclico hidrofóbico, e o biocarvão se torna mais hidrofílico. Já em temperaturas superiores a 650°C, o biocarvão é termicamente estável e se torna mais hidrofóbico. A porosidade do biocarvão é responsável por essas estruturas reativas que são formadas, gerando heterogeneidades em sua superfície.

Os poros maiores, originários dos feixes vasculares da biomassa bruta, são importantes para melhorar a qualidade do solo, pois podem fornecer *habitats* para microrganismos simbióticos (THIES, RILLIG, 2009).

5.1.4 Análise Imediata

Os resultados de análise imediata apresentados a seguir na Tabela 7 foram obtidos a partir das médias das triplicatas.

Tabela 7: Resultados da Análise Imediata das amostras de biocarvão obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.

Amostra	Umidade (%)	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Biocarvão 300°C	0,28±0,0	36,9±0,1	0,9±0,1	62,2±0,4
Biocarvão 400°C	0,08±0,0	28,5±0,1	0,7±0,1	70,8±0,2
Biocarvão 500°C	0,12±0,0	6,5±0,2	1,1±0,1	92,4±0,1

Os teores de umidade para os BC400 e BC500 são bem próximos. Já o valor da umidade para o BC300 é mais elevado, mas ainda assim, baixo. Os teores de umidade estão relacionados, principalmente, ao tipo de biomassa. Além disso, os teores de umidade dos biocarvões estão relacionados à forma de armazenamento e transporte. O biocarvão de eucalipto, por exemplo, tem como característica, baixos valores de umidade (GUERRERO et al., 2005).

Os valores obtidos para os teores de materiais voláteis para os biocarvões de 300, 400 e 500°C foram, respectivamente, 36,9, 28,5 e 6,5%. Pode-se observar

que esses valores diminuem conforme a temperatura de pirólise aumenta. Tal fato está de acordo com o que tem sido reportado na literatura (TAG et al., 2016)(CROMBIE et al., 2013). Isso foi observado porque o aumento da temperatura resultou em uma quebra adicional das frações voláteis em compostos líquidos e gasosos de baixo peso molecular, ao invés de biocarvão (RONSSE et al., 2013). Os componentes voláteis preenchem os microporos, dominando a superfície dos biocarvões, e são liberados dos poros a temperaturas mais altas de produção, tornando-os acessíveis aos íons presentes no solo (MUKHERJEE, 2011).

Os teores de carbono fixo e cinzas do biocarvão aumentam com o aumento da temperatura de pirólise (CHEN et al., 2012). Isso está de acordo com os dados apresentados na Tabela 7. O alto teor de carbono sugere que os biocarvões provavelmente ainda contêm uma certa quantidade de resíduos orgânicos originais das plantas, como a celulose. Domingues et al., (2017) relataram que o aumento da temperatura de pirólise provoca um aumento de 5,7 a 18,7% no teor de cinzas. O aumento do teor de carbono (variando de 62,2 a 92,4%) com um aumento na temperatura de pirólise ocorre devido a um maior grau de polimerização, levando a uma estrutura de carbono mais condensada no biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

5.1.5 Capacidade de Troca Catiônica

Os resultados de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) determinados pelo método MAPA estão apresentados na Tabela 4 e foram obtidos a partir das médias das triplicatas.

Tabela 8: Capacidade de Troca Catiônica de biocarvões produzidos em três diferentes temperaturas de pirólise.

Amostra	CTC (mmol _c kg ⁻¹)
Biocarvão 300°C	66,7±0,1
Biocarvão 400°C	71,1±0,1
Biocarvão 500°C	71,3±0,4

Análise de CTC pelo método MAPA (2017). Erro padrão da média de três repetições.

Estudos relataram que a capacidade de troca catiônica (CTC) do biocarvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise devido à remoção de grupos funcionais da superfície e à formação de carbono aromático (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011; YUAN; XU; ZHANG, 2011). No entanto, com a maturação do biocarvão, a sua CTC aumenta devido à formação de grupos funcionais como o carboxilato e outros oxigenados na sua superfície. Tal fato ocorreu nas amostras, conforme evidenciado na Tabela 8.

Ronsse (2013) relatou que a CTC do biocarvão é dependente da natureza e distribuição dos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do biocarvão. Os locais de carga negativa nas superfícies do biocarvão são atribuídos aos grupos funcionais carboxilato e fenolato e a carga positiva dos grupos oxônio (heteroátomos nos anéis aromáticos).

5.1.6 Capacidade de Adsorção de N dos Biocarvões

Os resultados da capacidade de adsorção de N dos biocarvões e da zeólita cubana estão apresentados nas Figuras 5, 6, 7 e 8.

A zeólita cubana foi usada como comparativo, pois esse material possui algumas características peculiares, tais como: alta área superficial e capacidade de adsorção de moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas, tamanho de canais e cavidades adaptáveis a qualquer tipo de molécula (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

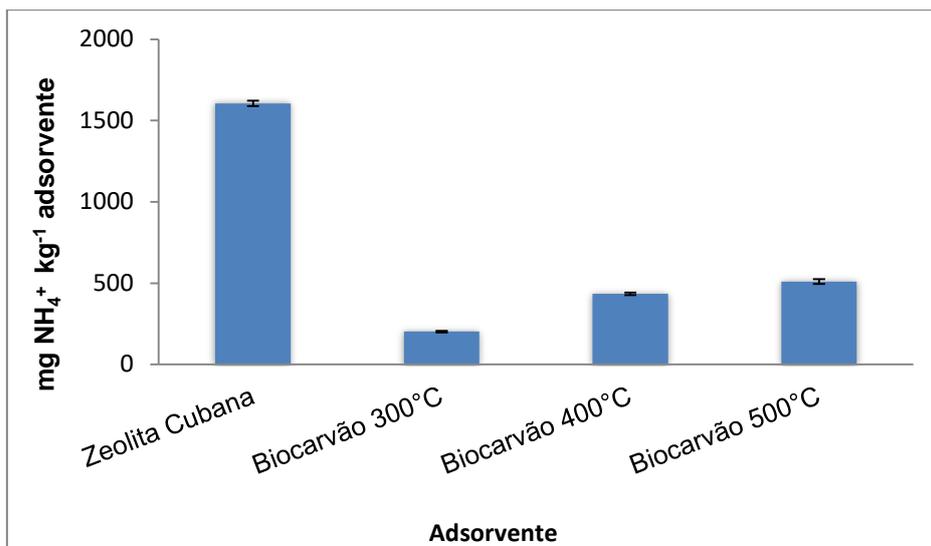


Figura 5: Capacidade de adsorção de amônio 1698,69 mg L⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

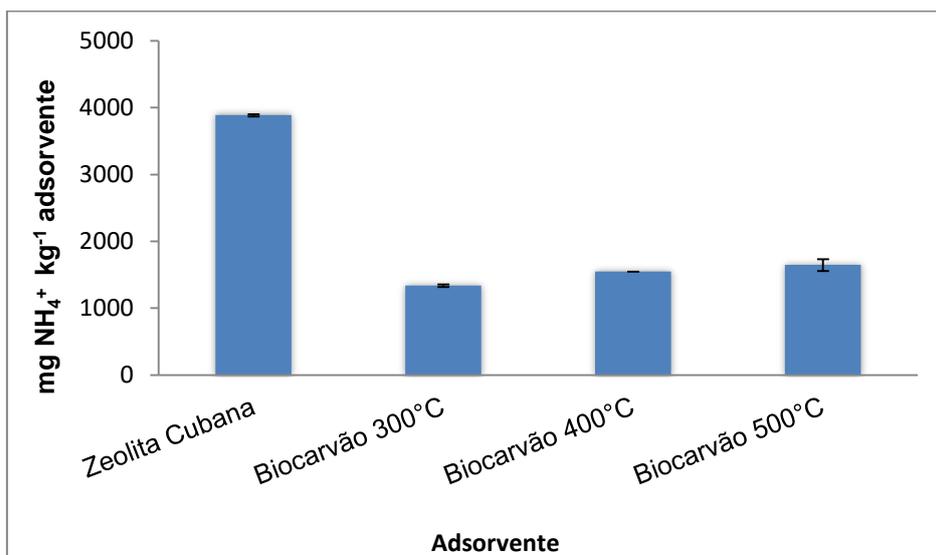


Figura 6: Capacidade de adsorção de amônio 4116,21 mg L⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

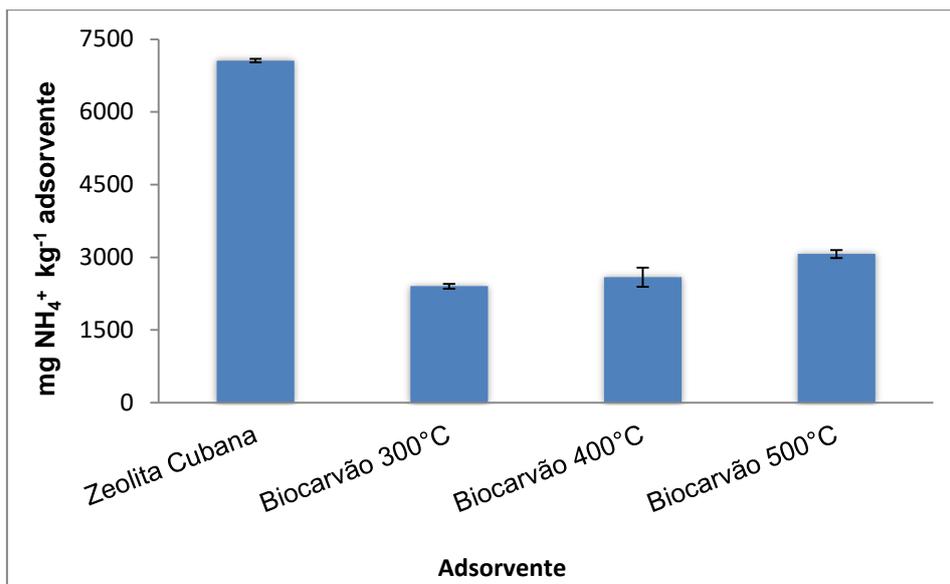


Figura 7: Capacidade de adsorção de amônio 7932,84 mg L⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

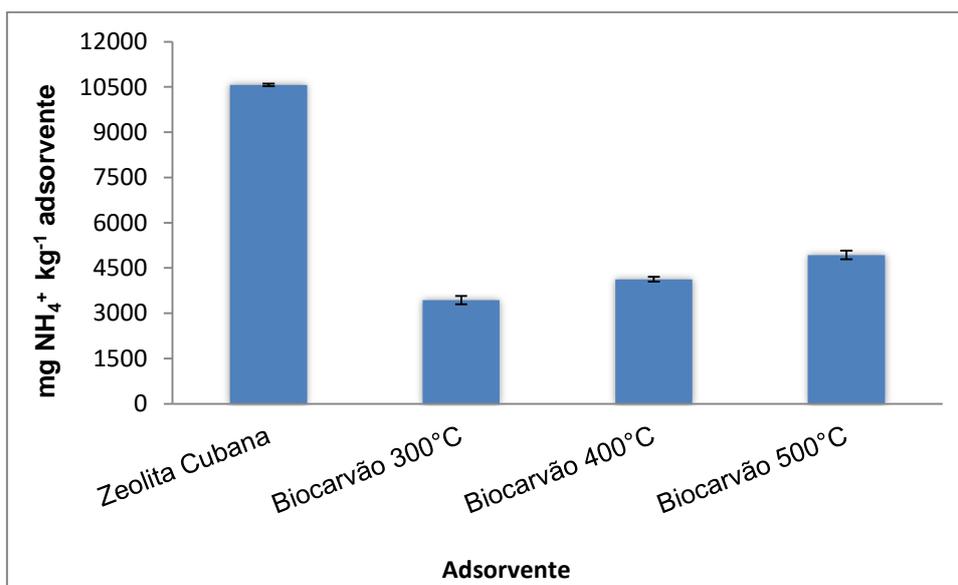


Figura 8: Capacidade de adsorção de amônio 13950,94 mg L⁻¹ de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

As Figuras 8 e 9 mostram uma síntese da capacidade de adsorção de amônio nos biocarvões e na zeólita cubana nas dosagens 2000, 4000, 8000 e 16000 mg NH₄⁺ L⁻¹.

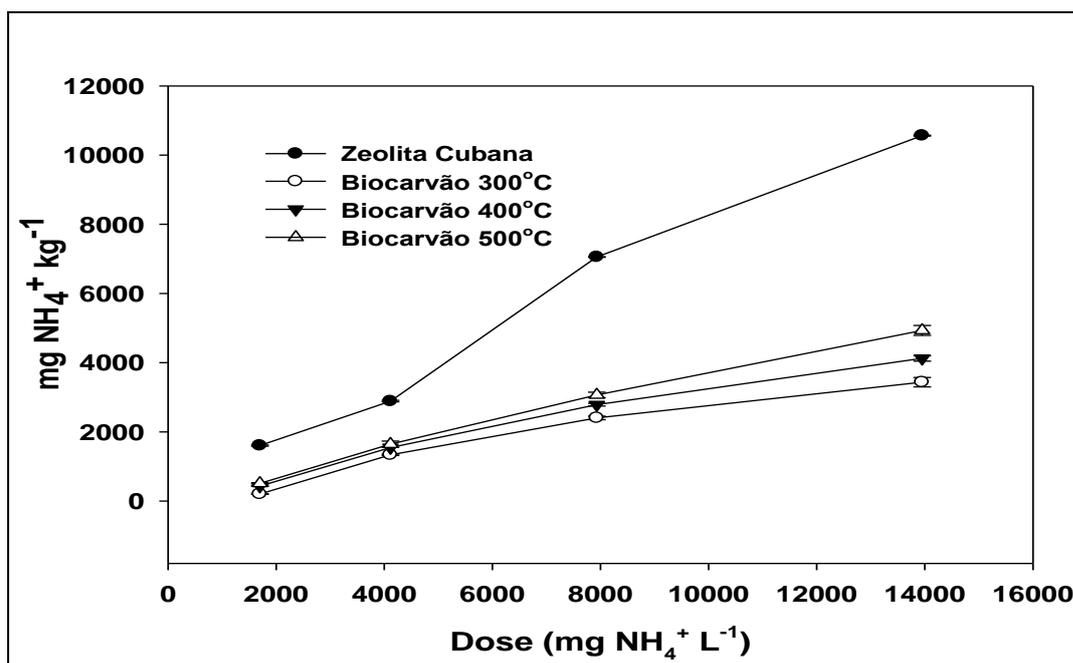


Figura 9: Capacidade de adsorção de amônio das amostras de zeólita cubana e biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

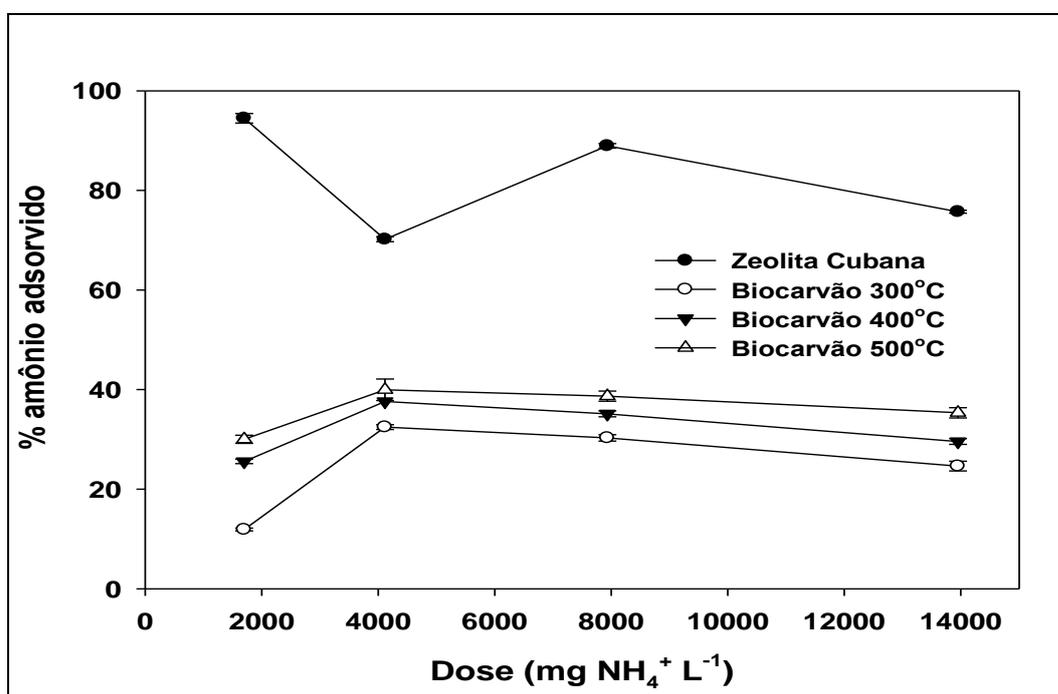


Figura 10: Porcentagem de amônia adsorvida das amostras de zeólita cubana e biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

A Figura 9 mostra que dentre os materiais avaliados, a zeólita cubana apresentou o melhor resultado para a adsorção de amônio, adsorvendo o equivalente a $1.604,82 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$, ou seja, 97,47% do amônio adicionado correspondente a dose de $4.116,21 \text{ mg L}^{-1}$. Tal fato confirma o alto potencial de adsorção da zeólita (Figueiredo et al., 2019). Os biocarvões adsorveram entre 202,05 e $13.950,94 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$, equivalente, respectivamente, 11,89 e 35,34% do amônio adicionado (Figura 10). Entre as amostras de biocarvão, o BC500 apresentou os melhores resultados, chegando a adsorver $4.116,21 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$, cerca de 39,96% da amônia adicionada ($4.116,21 \text{ mg L}^{-1}$). Para os BC300, os resultados foram inferiores ao BC500, com valor de adsorção em 32,46% do total de amônia, equivalente a $1336,26 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$. Já o BC400 obteve, aproximadamente, 37,60% de adsorção de amônia, ou seja, $1547,66 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$. Esse valor é menor do que BC500 e maior do que BC400. Sendo assim, conforme a temperatura de pirólise aumenta a capacidade de adsorção de N também aumenta. Pode-se observar também que a proporção de NH_4^+ retido no biocarvão aumentou da dosagem de $1.698,69 \text{ mg L}^{-1}$ para $4.116,21 \text{ mg L}^{-1}$ e, posteriormente, diminuiu com o aumento da dosagem de NH_4^+ de $4.116,21$ a $13.950,94 \text{ mg L}^{-1}$, o que é consistente com as isotermas de sorção apresentadas por Sarkhot et. al. (2013).

Este estudo reforça a capacidade dos biocarvões, feitos de materiais lenhosos, tornarem-se absorventes de amônio, úteis para o tratamento de águas residuais (HINA et al., 2015). Biocarvão, pirolisado de madeira de eucalipto, foi um meio eficaz para a sorção de NH_4^+ de águas residuais tendo uma capacidade de sorção de amônio em torno de 35%, valor esse que é aproximadamente 40% menor do que a da zeólita cubana. Portanto, o biocarvão pode ser uma alternativa de adsorvente a um custo semelhante ao do zeólita (SARKHOT; GHEZZEHEI; BERHE, 2013). Além disso, uma vantagem dos biocarvões como adsorventes sobre a zeólita se dá pelo fato de que o biocarvão tem origem em árvores plantadas e/ou resíduo da indústria do eucalipto, já a zeólita é mineração.

Esses dados de adsorção estão de acordo com os resultados encontrados para a porosidade e densidade dos biocarvões. Em temperaturas mais elevadas, há aumento da área superficial devido à carbonização da matéria orgânica, desenvolvendo-se mais nanoporos, ocasionando a formação de um material com capacidade de adsorção mais elevada (CHEN et al., 2012; GUERRERO et al., 2005).

Os resultados encontrados para a adsorção de nitrogênio nos biocarvões estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (CHEN et al., 2012; HALE et al., 2013; J. W. GASKIN et al., 2008; KLOSS et al., 2012; VU et al., 2017; WANG et al., 2015; YAO et al., 2012; ZENG et al., 2013) . Esses estudos afirmam que com o aumento da temperatura de pirólise, aumenta também a capacidade de adsorção do biocarvão, independente deles terem sido obtidos de diferentes biomassas, confirmando a influência da superfície específica no processo de adsorção.

5.2 Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade

Os resultados das análises físico-química do solo estão apresentados na Tabela 9 e 10.

Tabela 9: Propriedades químicas do solo pelo método de análises químicas do solo da Embrapa nos tratamentos após 189 dias da adubação.

Tratamento	pH	Al	H + Al	Ca	Mg	Na	K
		cmol _c dm ⁻³			mg kg ⁻¹		
BC30+MAP	6,37	0,00	2,96	0,37b	0,20bcd	1,83a	2,07a
BC400+MAP	6,43	0,00	3,25	0,40b	0,10cd	1,43abc	1,57abc
BC500+MAP	6,20	0,00	6,79	0,40b	0,10d	1,50bc	1,97ab
BC300 + T	6,10	0,00	2,50	1,03a	0,33abcd	0,83abc	1,13abc
BC400 + T	6,33	0,00	2,33	1,10a	0,43abc	0,37bc	0,53 bc
BC500 + T	6,13	0,00	2,08	0,80a	0,53a	0,73abc	1,07abc
Termofosfato	5,97	0,00	2,34	0,95a	0,50ab	0,83abc	1,00abc
MAP	6,50	0,00	2,81	0,47b	0,10d	0,37bc	0,43c
Testemunha	5,90	0,00	2,89	0,47b	0,07d	0,01c	0,33c

H+Al (acetato de cálcio a pH 7,0); Ca, Mg e Al (KCl 1 mol L⁻¹); Na e K (Mehlich⁻¹).

Tabela 10: Parâmetros da fertilidade do solo.

Tratamento	Valor S	Valor T	Valor V
	cmol _c dm ⁻³		%
BC300 + MAP	0,70	3,66	19,10
BC400 + MAP	0,64	3,89	16,35
BC500 + MAP	0,62	7,41	8,31
BC300 + T	1,43	3,94	36,37
BC400 + T	1,50	3,82	39,13

BC500 + T	1,53	3,60	42,34
Termofosfato	1,56	3,90	40,02
MAP	0,59	3,41	17,42
Testemunha	0,55	3,45	16,09

Para os solos adubados com fertilizante MAP, observa-se que o Valor S e Valor V foram, praticamente, os mesmos valores da testemunha. Portanto, a adição desses fertilizantes não alteraram as propriedades do solo. Já os fertilizantes com termofosfato, o Valor S e Valor T, quase triplicaram, em relação à testemunha. Tal fato deve-se ao fato do termofosfato possuir Ca e Mg na sua composição (Freire et al., 2013), por isso aumenta os teores dessas bases e por isso aumenta o Valor S. No entanto, esse aumento não é significativo, de acordo com a análise estatística, o suficiente para considerar que houve alteração nas propriedades do solo.

Para o alumínio, independente do tratamento, observa-se que ele não foi encontrado no solo, pois nesses tipos de solos, com pH entre 5,5 e 5,8, não há alumínio trocável na solução já que todo ele está precipitado. O Al^{3+} expressa a toxidez do solo, portanto, os resultados encontrados foram positivos. Logo, os resultados da CTC efetiva são iguais ao Valor S. Quanto maior o pH do solo, menor o valor do Al^{3+} trocável, maior os teores de Ca, Mg e K, conseqüentemente, maior a soma das bases trocáveis. (NASCIMENTO, 2000).

A acidez potencial do solo pode ser eliminada através da adição de calcário ao solo, processo denominado de calagem. A aplicação de calcário aumenta os teores de Ca e Mg, reduz ou pode eliminar o Al trocável e aumenta os sítios com cargas negativas. A acidez potencial se caracteriza pela soma da acidez trocável (íon H^+ e Al^{3+} adsorvidos nas superfícies dos colóides, carregados negativamente, através de forças eletrostáticas) com a acidez não trocável que é representado pelo íon H^+ que está ligado covalentemente com os óxidos de ferro e alumínio e, com o oxigênio dos radicais orgânicos presentes no solo. Para liberar essas cargas negativas ligadas ao íon H^+ , deve-se elevar o valor do pH do solo. Esse pH deve ser acima de 5,5, nessas condições, não há a presença de Al^{3+} trocável que concorre com os sítios negativos do solo representado pelas argilas e partículas de matéria orgânica no solo (J. KAMINSKI et al., 2002). Nesse contexto, o Valor T, representa o número de cargas negativas que seriam liberadas a pH 7 para se ligarem aos cátions trocáveis do solo, Valor S, e pelos íons (H^+ e Al^{3+}), que representa a acidez potencial do solo. Quanto menos ácido

for o solo, menor o teor de alumínio trocável, menor a porcentagem de saturação por Al e maior a disponibilidade do Ca, Mg e K e, por conseguinte, maior a soma de bases trocáveis. maior será o Valor T e quanto maior o Valor S, maior será . A CTC a pH 7 se distingui da CTC efetiva com pH natural devido ao íon H^+ que é incluído.

O valor V indica a porcentagem dos sítios carregados negativamente disponíveis no solo para serem ocupados pelas bases trocáveis em comparação com os sítios ocupados pelo H^+ e Al^{3+} (J. KAMINSKI et al., 2002) Esse valor é usado para determinar a quantidade de calcário que deve ser aplicado ao solo. Os valores de V (Tabela 6) indicam que, mesmo após a adição dos fertilizantes, o solo ainda é considerado um solo distrófico.

5.3 Teor de Fósforo Disponível no Solo

Um modelo da curva padrão utilizada para gerar as curvas dos teores de fósforo a partir da solução extratora Melich-1, está representada pela Figura 11. As demais curvas obtidas foram semelhantes e, encontram-se em anexo. A partir dessas curvas, foi possível determinar a quantidade de fósforo liberado no solo nos respectivos períodos de incubação.

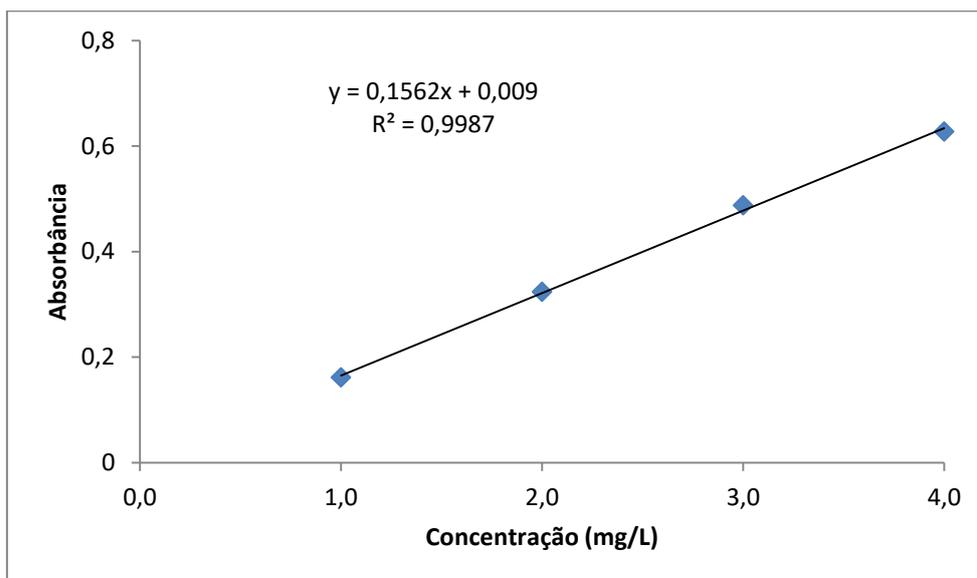


Figura 11: Curva Padrão utilizada para gerar as curvas dos teores de fósforo a partir da solução extratora Melich-1.

As Figuras 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 mostram o teor de P na solução do solo em função dos tratamentos.

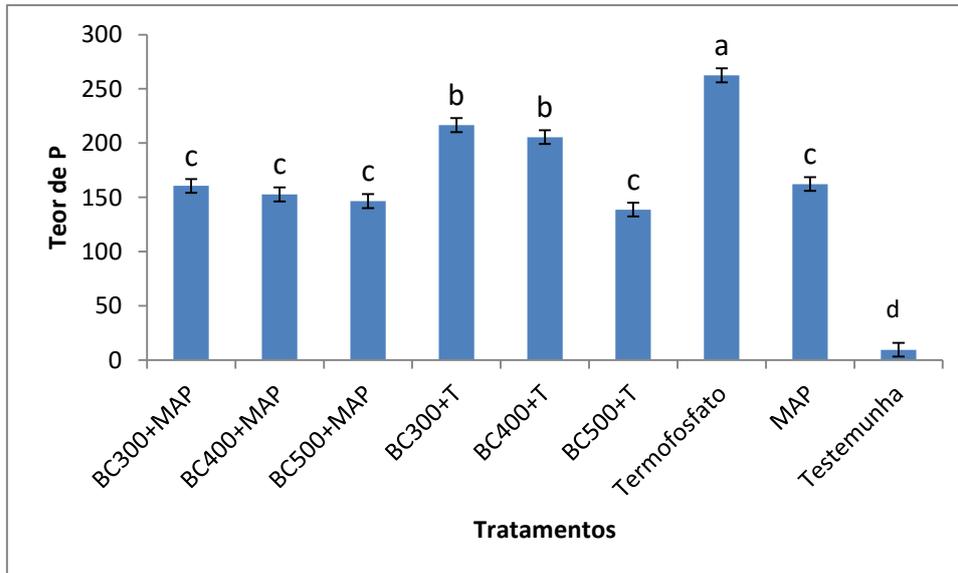


Figura 12: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizantes fosfatados referente ao período de incubação de 2 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após dois dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes a base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a 9,59 mg kg⁻¹, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. A Figura 12 mostra que foi o tratamento com termofosfato o maior teor de P obtido no solo. O esperado era que o MAP apresentasse o maior teor de P disponível; uma possível explicação é que devido ao seu pH mais ácido, disponibilizou menos P, enquanto o termofosfato apresenta um pH mais alto, pode ter favorecido essa maior disponibilidade de P. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a 262,51 e 162,24 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente. Os fertilizantes MAP à base de biocarvão obtiveram resultados próximos a este fertilizante MAP comercial, com teores variando entre 146,59 e 160,59 mg kg⁻¹. Isto é, nestes tratamentos, as liberações de P foram semelhantes. Já em relação aos fertilizantes Termofosfato a base de biocarvão foi observada uma redução nos teores de P disponível se comparado ao fertilizante Termofosfato comercial, sendo que o BC500 ainda apresentou teores iguais a 138,77 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos

demais fertilizantes a base de Termofosfato e MAP. Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes atuam como fertilizante de liberação lenta.

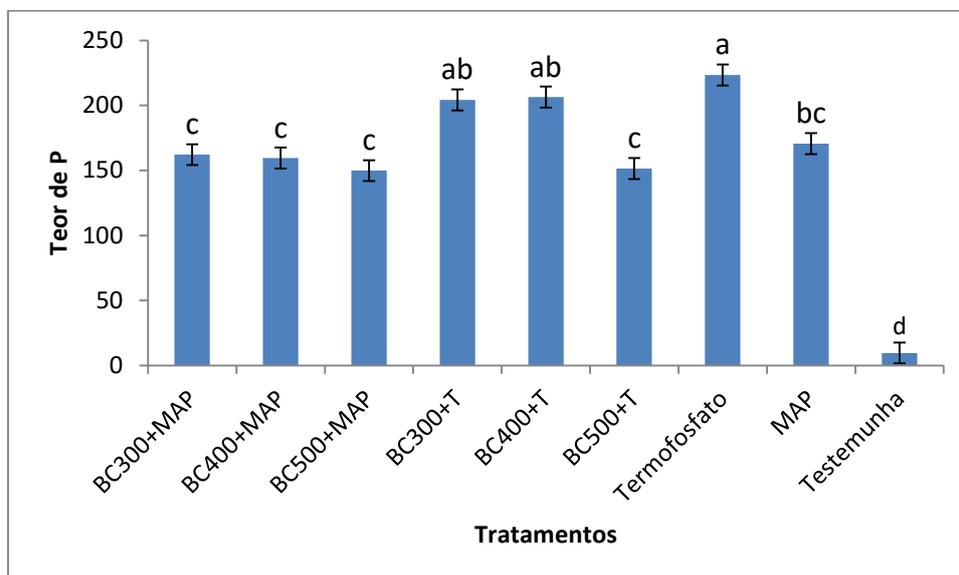


Figura 13: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizantes fosfatados referente ao período de incubação de 7 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após sete dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes a base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a 223,47 e 170,67 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente, tendo o tratamento com termofosfato obtido o maior teor no solo (Figura 13). Os fertilizantes à base de MAP obtiveram resultados próximos a este fertilizante comercial, com teores variando entre 149,87 e 162,13 mg kg⁻¹. Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. Já em relação aos fertilizantes a base de termofosfato, foi observada que os teores de P disponível são próximos. Porém, o BC500 apresentou teor igual a 151,47 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes a base de termofosfato (Figura 13). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes, possivelmente, possam funcionar como fertilizante de liberação lenta.

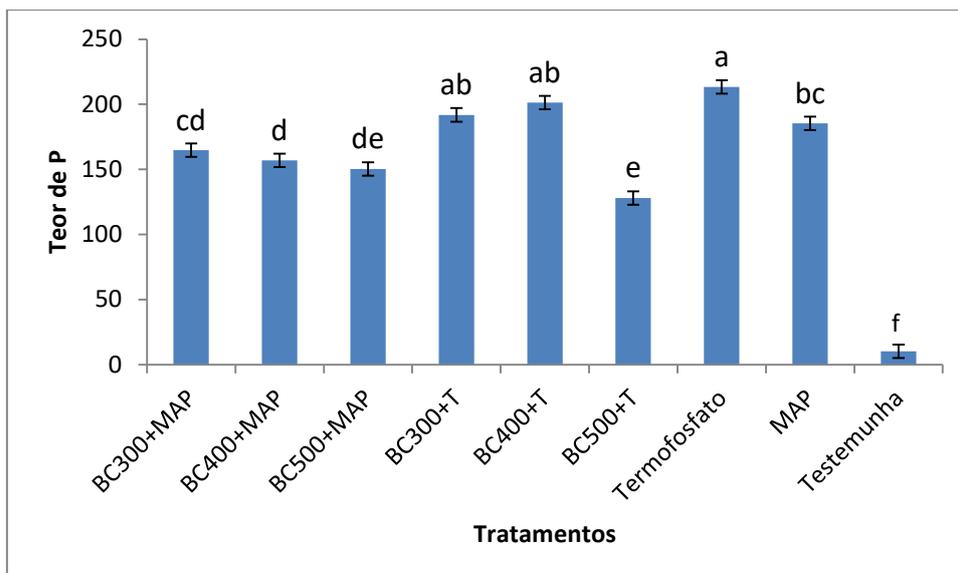


Figura 14: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 15 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após quinze dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes a base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a 9,68 mg kg⁻¹, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a 213,30 e 185,30 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente, tendo o tratamento com termofosfato obtido o maior teor no solo (Figura 14). Os fertilizantes a base de MAP apresentaram teores de P próximos, isto é, a liberação de P foi semelhante. Além disso, foi observada uma redução dos teores de P disponível em relação ao fertilizante MAP comercial, sendo BC500 apresentou teores iguais a 150,30 mg kg⁻¹, inferior aos demais. Em relação aos fertilizantes a base de termofosfato, também foi observada uma redução nos teores de P disponível, sendo que o BC500 ainda apresentou teores iguais a 128,06 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes a base de termofosfato. Além disso, dentre eles BC300 e BC400 a liberação de P foi semelhante (Figura 14). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes, possivelmente, possam funcionar como fertilizante de liberação lenta.

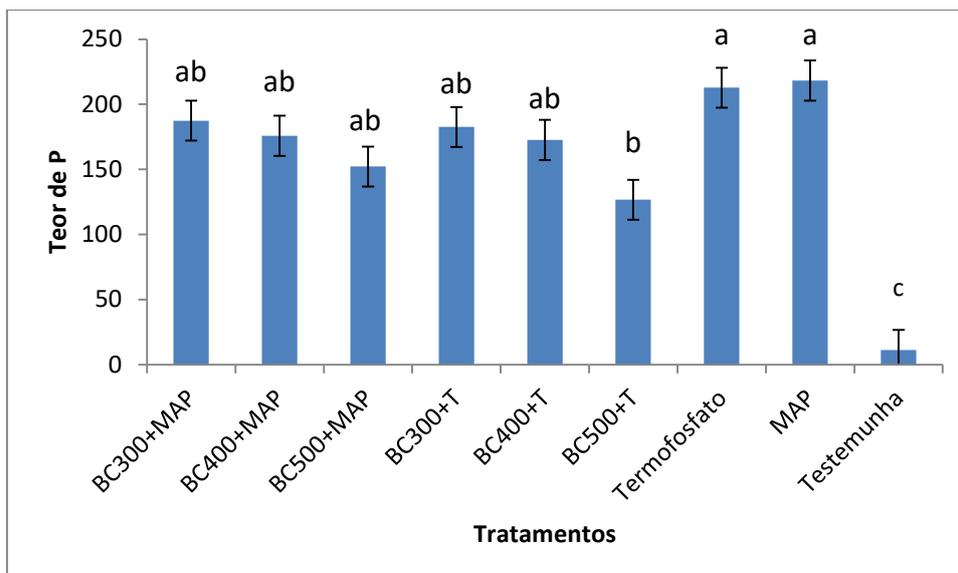


Figura 15: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 30 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após trinta dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes a base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a 11,40 mg kg⁻¹, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram bem próximos e iguais a 212,76 e 218,25 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente (Figura 15). Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. Os fertilizantes à base de MAP obtiveram resultados próximos a este fertilizante comercial, com teores variando entre 152,22 e 187,45 mg kg⁻¹. Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. Já em relação aos fertilizantes a base de termofosfato, foi observada uma redução nos teores de P disponível se comparado ao fertilizante termofosfato comercial, sendo que o BC500 ainda apresentou teores iguais a 126,69 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes a base de termofosfato (Figura 15). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes atuem como fertilizante de liberação lenta.

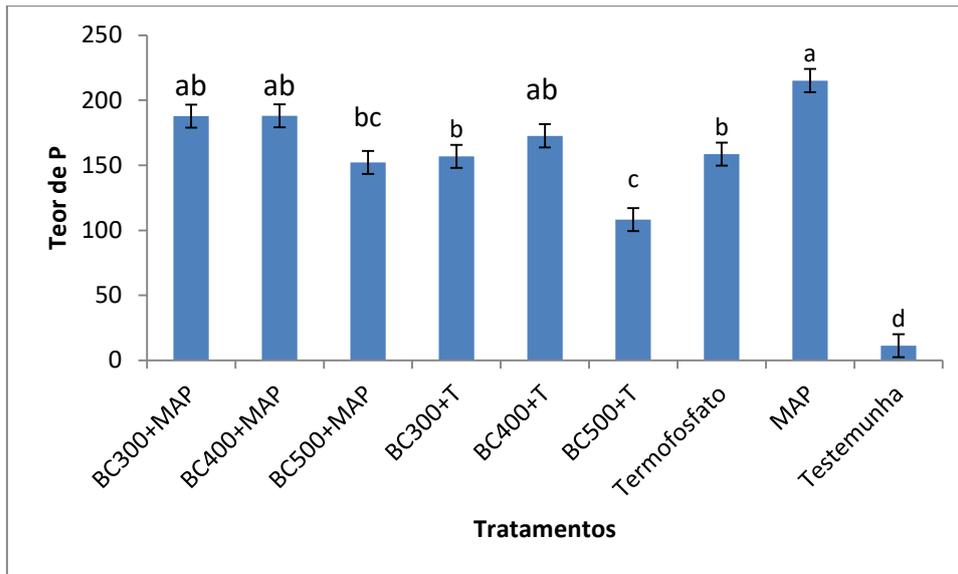


Figura 16: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 45 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após quarenta e cinco dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes a base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a 11,22 mg kg⁻¹, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a 158,56 e 215,11 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente, tendo o tratamento com MAP obtido o maior teor no solo (Figura 16). Os fertilizantes à base de MAP, BC300 e BC400, com teores 187,79 e 188,01 mg kg⁻¹, respectivamente. Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. No entanto, o BC500 apresentou teor de P inferior aos demais tratamentos com MAP, 152,16 mg kg⁻¹. Já em relação aos fertilizantes a base de termofosfato, foi observada uma redução no teor de P disponível do BC500 se comparado ao fertilizante termofosfato comercial, apresentando teores iguais a 108,19 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes a base de termofosfato (Figura 16). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes atuem como fertilizante de liberação lenta. No entanto, com relação aos fertilizantes a base de termofosfato houve um aumento do teor de P disponível no solo, tal fato pode ser explicado pelas reações que ocorrem no solo tornando o P mais disponível.

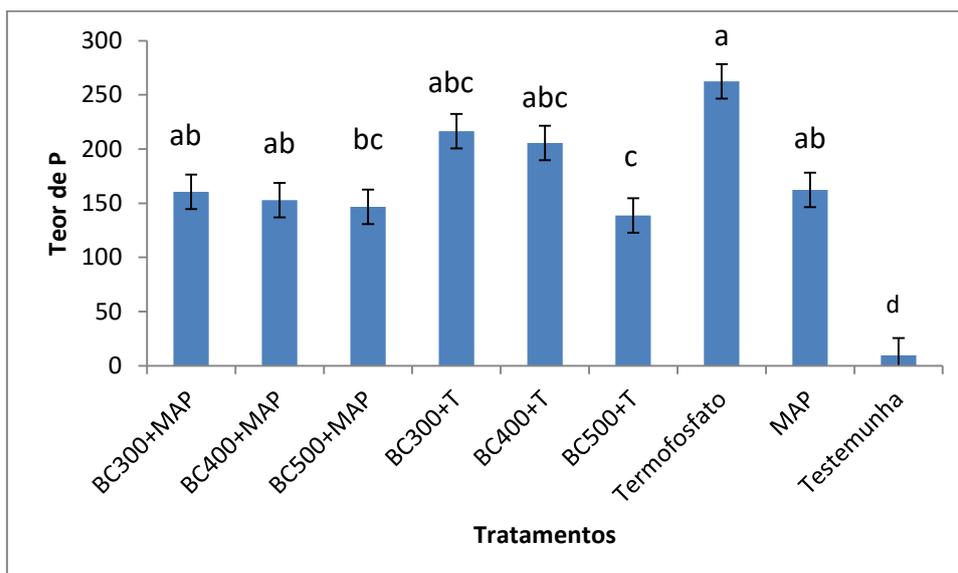


Figura 17: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 60 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após sessenta dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes à base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a $9,59 \text{ mg kg}^{-1}$, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a $262,51$ e $162,24 \text{ mg kg}^{-1}$, no termofosfato e MAP, respectivamente, tendo o tratamento com termofosfato obtido o maior teor no solo (Figura 17). Os fertilizantes à base de MAP, BC300 e BC400, obtiveram resultados próximos a este fertilizante comercial, com teores variando entre $152,77$ e $160,59 \text{ mg kg}^{-1}$. Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. Já em relação aos fertilizantes à base de termofosfato, foi observada uma redução nos teores de P disponível se comparado ao fertilizante termofosfato comercial, sendo que o BC500 ainda apresentou teores iguais a $138,77 \text{ mg kg}^{-1}$, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes à base de termofosfato (Figura 17). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes atuam como fertilizante de liberação lenta.

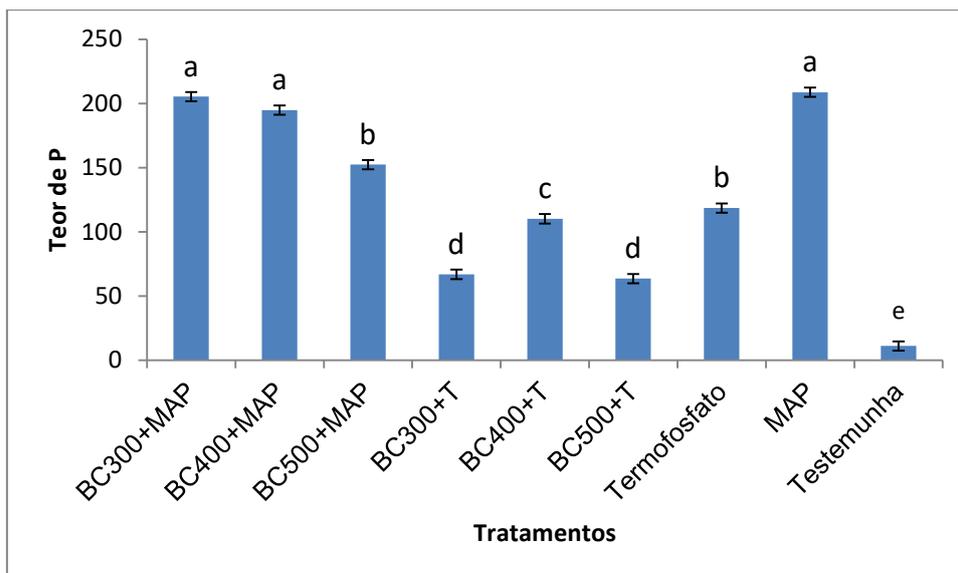


Figura 18: Teores de fósforo disponível no solo adubado com diferentes fertilizante fosfatado referente ao período de incubação de 90 dias. (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente a Tukey 5%).

Após noventa dias de incubação, pôde-se observar o efeito da adubação nos tratamentos com os fertilizantes comerciais e também com os fertilizantes à base de biocarvão, havendo diferença estatística entre eles. Os teores de P disponível na testemunha (controle sem adubação) foram iguais a 11,20 mg kg⁻¹, valor considerado baixo, indicando ser um solo adequado para o estudo, devido a sua baixa fertilidade. O P disponível encontrado nos fertilizantes comerciais foram iguais a 118,57 e 208,67 mg kg⁻¹, no termofosfato e MAP, respectivamente, tendo o tratamento com MAP obtido o maior teor no solo (Figura 18). Os fertilizantes à base de MAP obtiveram resultados próximos a este fertilizante comercial, com teores variando entre 152,39 e 205,36 mg kg⁻¹. Isto é, nestes tratamentos, a liberação de P foi semelhante. Já em relação aos fertilizantes à base de termofosfato, foi observada uma redução nos teores de P disponível se comparado ao fertilizante termofosfato comercial, sendo que o BC500 ainda apresentou teores iguais a 63,63 mg kg⁻¹, valor inferior apresentado pelos demais fertilizantes à base de termofosfato (Figura 18). Esses resultados são promissores, pois a dose equivalente aplicada de P foi a mesma, indicando que esses fertilizantes atuam como fertilizante de liberação lenta.

As Figuras 19 e 20 mostram a dinâmica do P disponível no solo em função do tempo de incubação dos fertilizantes. Foi observado que nos solos adubados com fertilizantes organomineral com MAP e Termofosfato apresentaram menor liberação de P do que o solo adubado com fertilizante comercial MAP e

Termofosfato, portanto, a adição do biocarvão ao fertilizante altera a quantidade de P que é liberado no solo. Além disso, a concentração de P extraível no solo alterado pelos fertilizantes organomineral manteve-se quase estável ao longo do tempo de incubação, indicando que estes fertilizantes poderiam servir como uma fonte de liberação lenta, mas estável, de P, durante uma incubação em longo prazo.

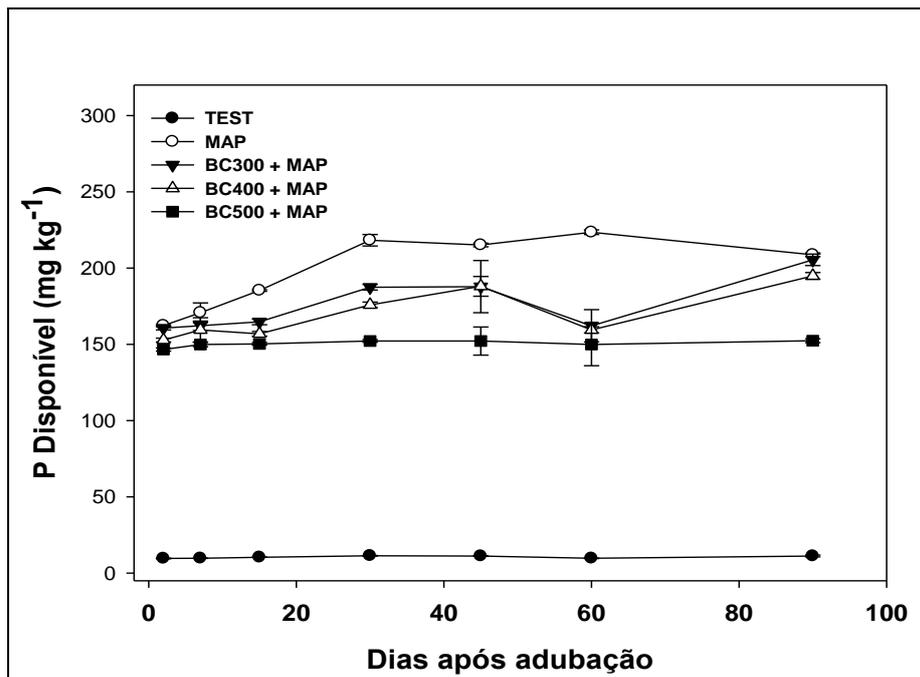


Figura 19: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas e MAP. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

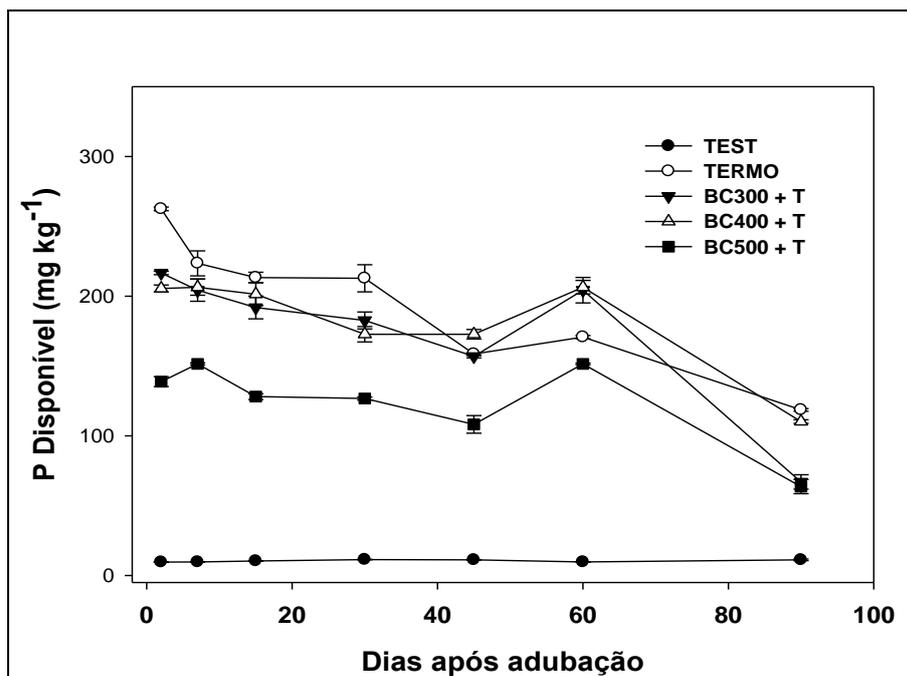


Figura 20: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocavões produzidos em diferentes temperaturas e Termofosfato. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

De acordo com a literatura (JALALI; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, 2011, 2011; LIANG et al., 2014; SHIGAKI; SHARPLEY, 2011), o principal mecanismo após a incorporação dos fertilizantes ocorre através da reação de hidratação do grânulo pela transferência de água do solo ou da atmosfera. A dissolução do grânulo higroscópico forma uma zona saturada de P imediatamente adjacente ao grânulo, na qual a capacidade de sorção de P do solo é excedida e precipita na forma de fosfato com os íons metálicos. No caso desse experimento, que ocorreu com uma solo ácido (pH=5,5), além dos precipitados de Fe-P e Al-P, também é possível formar Ca-P, o que limita a disponibilidade dos fertilizantes. Mais longe do grânulo de fertilizante, existe uma zona insaturada com P na qual a capacidade de sorção de P do solo não é excedida. Nesta zona insaturada com P, a adsorção de P pelos minerais do solo é dominante, assim o aumento do tempo de contato com os óxidos de Fe e Al diminui drasticamente a dessorção. Com isso, fontes de P de liberação lenta, como BBFs, são menos propensas a esse problema devido à liberação contínua de P, que pode atender melhor às demandas da planta e evitar a sorção de P do solo. Nesse contexto, os resultados obtidos com os fertilizantes produzidos são favoráveis.

Para o fertilizante MAP (Figura 19), observou-se a tendência de redução da disponibilidade P, no período entre 45 e 60 dias, conforme o nutriente

permanece em contato com o solo. Isso acontece devido à alta solubilidade do P em solução, o que está de acordo com um estudo feito por (ROHILY et al., 2019). Um aumento de 60% do teor de P no solo foi observado entre 2 e 7 dias de incubação e uma redução drástica de, aproximadamente, 66% para o período de incubação de 15 dias, conforme apresentado no gráfico 19. Ao longo do tempo, após a adição de MAP ao solo, a concentração de fósforo na solução do solo diminui devido às reações contínuas de difusão e fixação. Os precipitados formados durante as reações de MAP com o solo depende do pH das respectivas soluções de fertilizantes saturados e do tipo e quantidade de cátions e matéria orgânica do solo e soluções orgânicas que essas soluções solubilizam do solo (ROHILY et al., 2019).

Para o fertilizante comercial Termofosfato (Figura 20), observa-se no período entre 30 e 90 dias de reação com o solo, ocorre uma redução gradativa da disponibilidade de P no solo. Isso acontece porque há uma maior taxa de fixação, devido à redução da solubilidade do fósforo no solo. Como o Termofosfato é uma fonte de fosfato silicatado, outro fator que pode ter concorrido para maior fixação se refere à competição pelos mesmos sítios de adsorção do solo entre o fosfato e o silicato presentes nestes produtos. Méndez Baldeon (2019) afirma que o efeito favorável do Termofosfato sobre o aproveitamento de fósforo pela planta se deve mais à sua capacidade de elevação de pH do solo, que está relacionado à capacidade neutralizante do ânion silicato, na forma de silicatos de cálcio e de magnésio, presentes nesses fertilizantes.

5.4 Cinética de Liberação de P dos Fertilizantes

O estudo cinético da liberação de P dos fertilizantes à base de biocarvão utilizou os modelos cinéticos de difusão parabólica, equação de Elovich, função de potência e pseudo-segunda ordem. Para a validação desses modelos, foram construídos gráficos de q_t vs $t^{1/2}$ para difusão parabólica, q_t vs $\ln(t)$ para a equação de Elovich, $\ln(q_t)$ vs $\ln(t)$ para função de potência e t/q_t vs t para pseudo-segunda ordem. A análise dos resultados foi realizada através da comparação entre os coeficientes de correlação (R^2). Considerando a

concentração de P na solução, os parâmetros das regressões lineares estão listados na Tabela 11 e 12.

Tabela 11: Comparação dos parâmetros lineares de difusão parabólica, equação de Elovich, função de potência e pseudo-segunda ordem para o fertilizante com MAP.

Modelos Cinéticos		Fertilizante Organomineral			
Difusão Parabólica	BC300 + MAP	BC400 + MAP	BC500 + MAP	MAP	
A (mg kg ⁻¹)	854,77	735,32	703,13	1249,9	
R (mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})	25,33	29,07	37,64	45,98	
R ²	0,5836	0,7315	0,6854	0,7541	
Equação de Elovich					
α (mg kg ⁻¹)	839,74	726,05	685,45	1236,8	
β (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)	66,18	71,89	95,97	112,94	
R ²	0,8168	0,9172	0,9135	0,9330	
Função de Potência					
a (mg kg ⁻¹)	6,73	6,59	6,53	7,12	
b (mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})	0,0648	0,083	0,112	0,077	
R ²	0,8276	0,9194	0,8987	0,7541	
Pseudo-Segunda Ordem					
q _e (mg kg ⁻¹)	1111,11	1111,11	1111,11	1666,7	
k ₂ (kg mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,0041	0,0012	0,0014	0,0009	
R ²	0,9996	0,9999	0,9989	0,9999	

R² é o coeficiente de determinação, isto é, o quanto o modelo estatístico linear se ajusta aos dados, tendo seu valor variando entre 0 e 1.

A cinética de liberação do P dos fertilizantes com MAP foi mais bem ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R²= 0,9996, 0,9999 e 0,9989, respectivamente, BC300+MAP, BC400+MAP e BC500+MAP). Comparando os fertilizantes com o fertilizante comercial MAP, o BC300+MAP apresentou a maior constante de velocidade k₂ (5,28 x 10⁻² kg mg⁻¹ h⁻¹) indicando maior liberação de fósforo do fertilizante. Além disso, pode-se observar que o k₂ para os fertilizantes diminui à medida que a temperatura de pirólise dos biocarvões aumenta.

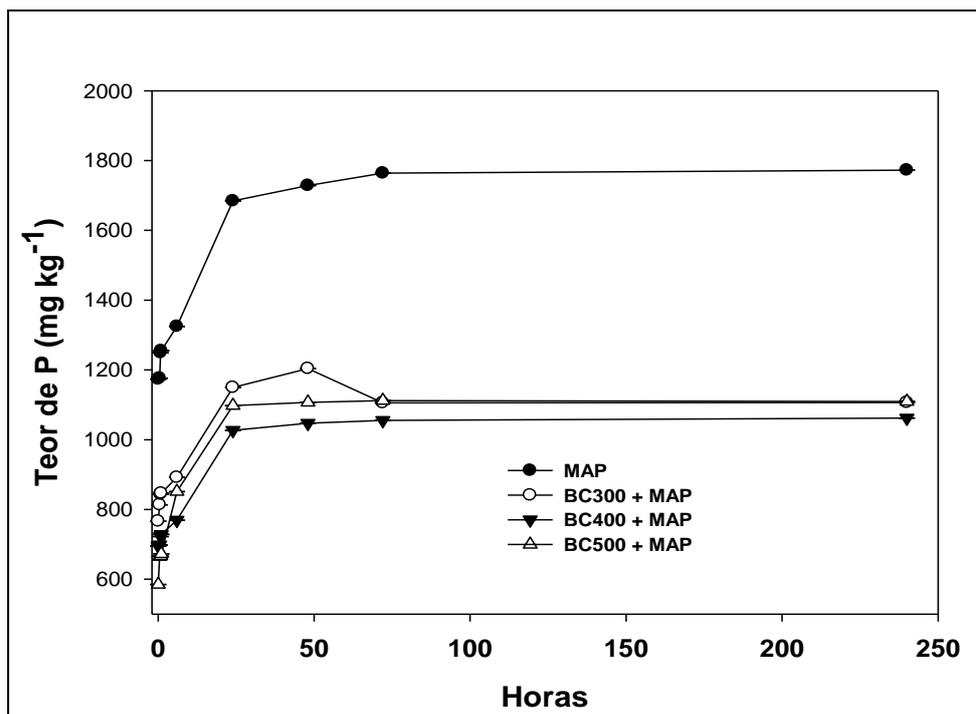


Figura 21: Cinética de liberação do P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocavões produzidos em diferentes temperaturas e MAP. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições

Tabela 12: Comparação dos parâmetros lineares de difusão parabólica, equação de Elovich, função de potência e pseudo-segunda ordem para o fertilizante com Termofosfato.

Modelos Cinéticos	Fertilizante Organomineral				
	Difusão Parabólica	BC300 + T	BC400 + T	BC500 + T	Termofosfato
A (mg kg ⁻¹)		0,4828	0,3314	0,2152	5,71
R (mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})		0,1744	0,5304	0,3078	0,1775
R ²		0,7936	0,8970	0,7892	0,6594
Equação de Elovich					
α (mg kg ⁻¹)		0,4563	0,3317	0,2323	1,8874
β (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		0,4164	0,2295	0,7025	0,4590
R ²		0,9279	0,8190	0,8430	0,9047
Função de Potência					
a (mg kg ⁻¹)		0,9103	0,5946	1,63	0,5926
b (mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})		0,3996	1,2461	0,6375	0,1786
R ²		0,8695	0,8292	0,8260	0,8518
Pseudo-Segunda Ordem					
q _e (mg kg ⁻¹)		2,57	3,24	4,26	3,95
k ₂ (kg mg ⁻¹ h ⁻¹)		0,071	0,029	0,013	0,22
R ²		0,9950	0,9974	0,9425	0,9999

R² é o coeficiente de determinação, isto é, o quanto o modelo estatístico linear se ajusta aos dados, tendo seu valor variando entre 0 e 1.

A cinética de liberação do P dos fertilizantes com termofosfato também foi mais bem ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9950, 0,9974$ e $0,9425$, respectivamente, BC300+T, BC400+T e BC500+T). Comparando os fertilizantes com o fertilizante comercial termofosfato, o BC300+T apresentou a maior constante de velocidade k_2 ($0,071 \text{ kg mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) indicando maior liberação de fósforo do fertilizante. Além disso, pode-se observar que o k_2 para os fertilizantes diminui à medida que a temperatura de pirólise dos biocarvões aumenta. Tal comportamento foi similar ao apresentado pelos fertilizantes com MAP, indicando que independente do fertilizante comercial, a adição de biocarvão afeta a liberação do P dos fertilizantes.

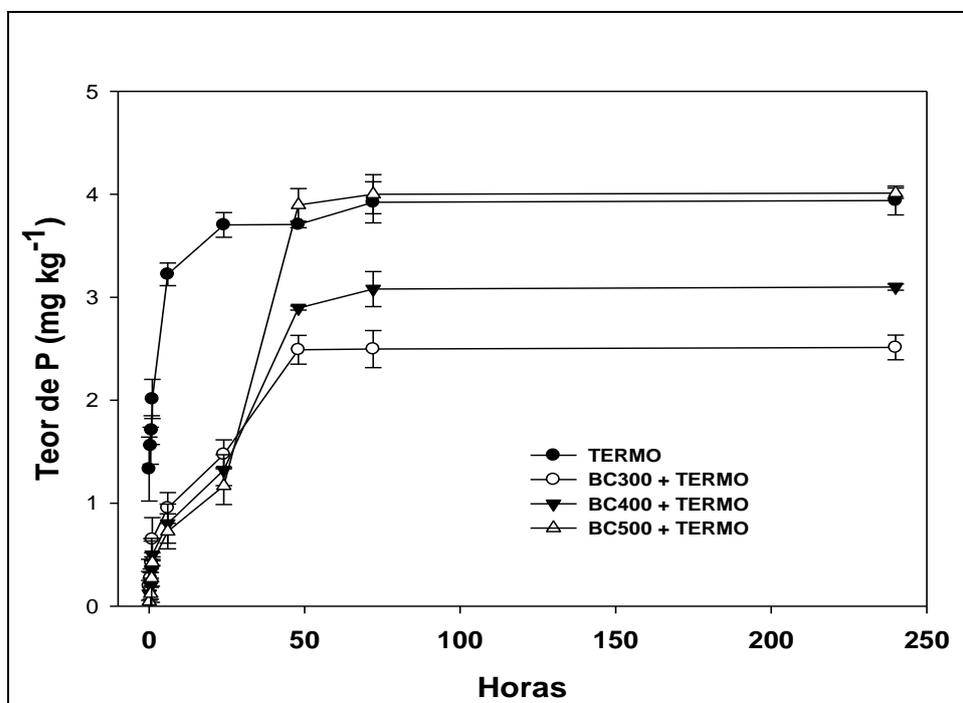


Figura 22: P liberado no solo adubado com fertilizantes obtidos a partir de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas e Termofosfato. Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições.

A liberação de P dos fertilizantes à base de biocarvão em função do tempo é mostrada nas Figuras 21 e 22. No geral, a liberação de P dos fertilizantes aumentou com o tempo, mas diferenças drásticas foram observadas entre os fertilizantes com MAP e termofosfato. Primeiro, a liberação de P dos fertilizantes com termofosfato foi muito menor do que o com MAP. O P liberado dos fertilizantes com MAP ao longo do período de 240 horas foi em torno de 1000 mg kg^{-1} , uma diferença de 96% em relação aos fertilizantes com MAP. Segundo, o P liberado nos fertilizantes com MAP foram liberados rapidamente nas primeiras 24

horas e rapidamente alcançou o equilíbrio dentro de 48 horas, enquanto que nos fertilizantes com termofosfato a liberação de P alcançou o equilíbrio após 72 horas, permanecendo estável ao longo das 240 horas. A liberação rápida de P nas primeiras 24 horas para os fertilizantes com MAP foi, provavelmente, atribuída à alta solubilidade do fertilizante MAP em meio aquoso (ROHILY et al., 2019), como pode ser observado na curva correspondente ao fertilizante comercial MAP na Figura 21.

Os estudos cinéticos revelaram que, independentemente do fertilizante, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, indicando uma possível dessorção, que representa um processo de emissão de P a partir de uma superfície sólida. Há dois possíveis mecanismos de dessorção, um no qual ocorre reação química e outro não. No processo em que ocorre reação química, a emissão de P acontece após o rompimento de sua ligação com a superfície. Em outro caso, a emissão de P ocorre após a reação química da espécie (associação ou decomposição). A taxa de dessorção (frequência) depende da densidade das espécies químicas e da força da ligação à superfície (ASTARITA; SAVAGE, 1980). Os resultados indicam que o provável mecanismo da cinética de liberação desses fertilizantes é determinado pela dessorção química do P solubilizado através da superfície porosa do biocarvão.

6 Conclusões

Os biocarvões produzidos a partir do eucalipto na temperatura de 500°C apresentaram maiores teores de cinzas, condutividade elétrica e teor de carbono, além de alta capacidade de troca catiônica se comparado aos biocarvões produzidos a 300 e 400°C.

Quanto à capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal, os ensaios demonstraram para soluções que dentre os biocarvões estudados o pirolisado a 500°C obtiveram melhores resultados de adsorção, chegando a adsorver 1.644 mg NH₄⁺ kg⁻¹, cerca de 40 % da amônia adicionada, confirmando que o aumento da temperatura de pirólise influencia na capacidade de adsorção dos biocarvões.

A estratégia de associação dos biocarvões com os fertilizantes comerciais fosfatados teve efeito na redução da disponibilidade do P na solução do solo. Os biocarvões pirolisados na temperatura de 500°C associados, tanto com os fertilizantes MAP quanto com o termofosfato, demonstraram ter os melhores resultados, apresentando menores teores de P disponível no solo ao longo do tempo.

O estudo da liberação de P dos BBF's, assim como dos fertilizantes comerciais, foi um processo rápido e melhor ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. No caso dos fertilizantes com MAP, inicialmente, houve uma liberação rápida nas primeiras 24h. Nas horas seguintes, observou-se uma liberação lenta e constante, diferentemente do termofosfato que liberou pouca quantidade de P no período de 240h. Devido a taxa de liberação de P dos fertilizantes à base de biocarvão serem inferiores aos fertilizantes comerciais, o fertilizante BC500+MAP apontou ser uma possível fonte de liberação lenta de P.

7 Recomendações para Trabalhos Futuros

As recomendações para os próximos estudos são:

- Aperfeiçoar o processo de granulação dos fertilizantes à base de biocarvão;
- Aplicar os fertilizantes à base de biocarvão em um solo com capacidade de fixação de P (com óxidos de ferro e/ou alumínio) e;
- Avaliar a eficiência agronômica na produção de diferentes culturas;
- Estudar o custo de produção desses fertilizantes.

8 Referências Bibliográficas

ABDALA, D. B.; NORTHROP, P. A.; ARAI, Y.; SPARKS, D. L. Surface loading effects on orthophosphate surface complexation at the goethite/water interface as examined by extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 297–303, jan. 2015.

ABDU, N. Formulation of a first-order kinetic model and release of added phosphorus in a savanna soil. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 59, n. 1, p. 71–81, jan. 2013.

ALBURQUERQUE, J. A.; PABLO, S.; BARRÓN, V., TORRENT, J.; DELL CAMPILLO, M. D. C.; GALLARDO, A.; VILLAR, R. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 33, n. 3, p. 475–484, jul. 2013.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W. Theory of chemical desorption. **Chemical Engineering Science**, v. 35, n. 3, p. 649–656, 1980.

BAHNG, M.-K.; DONOHUE, B. S.; NIMLOS, M. R. Application of an Fourier Transform-Infrared Imaging Tool for Measuring Temperature or Reaction Profiles in Pyrolyzed Wood. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 1, p. 370–378, 20 jan. 2011.

BREWER, C. E., CHUANG, V. J.; GONNER, H.; GAO, X.; DUGAN, B.; DRIVER, L.; E.; PANZACCHI, P.; ZYGOURA, K.; DAVIES, C. A. New approaches to measuring biochar density and porosity. **Biomass and Bioenergy**, v. 66, p. 176–185, jul. 2014.

PIRES, C. S.; **Tratamento da Água Residuária da Bovinocultura de Leite Utilizando Coagulante Natural e Filtro Orgânico**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ. Rio de Janeiro, 2020.

CÁRDENAS- AGUIAR, GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO J.; MÉNDEZ, J.; MÉNDEZ, A. The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 124, p. 223–232, out. 2017.

CHEAH, S.; JABLONSKI, W.; S.; OLSTAD, J. L.; CARPENTER, D. L.; BARTHELEMY, K. D.; ROBICHAUD, D. J.; ANDREWS, J. C.; BLACK, S. K. Effects of thermal pretreatment and catalyst on biomass gasification efficiency and syngas composition. **Green Chemistry**, v. 18, n. 23, p. 6291–6304, 2016.

CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; ZHANG, S.; CHEN, H. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 411–418, mar. 2012.

CHEW, J.; ZHU, L.; NIELSEN, S.; GRABER, E.; MITCHELL, D. R. G.; HORVAT, J.; MOHAMMED, M.; LIU, M.; VAN ZWIETEN, L.; DONNE, S.; MUNROE, P.; TAHERYMOOSAVI, S.; PACE, B.; RAWAL, A.; HOOK, J.; MARJO, M.; THOMAS, D. S.; PAN, G.; LI, L.; BIAN, R.; BIAN, R.; MCBEATH, A.; BIRD, M.; THOMAS, T.; HUSSON, O.; SOLAIMAN, Z.; JOSEPH, S.; FAN, X. Biochar-based fertilizer: Supercharging root membrane potential and biomass yield of

rice. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136431, abr. 2020.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 265–268, mar. 1980.

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, maio 2009.

CROMBIE, K; MAŠEK, O.; SOHI, S. P.; BROWNSORT, P.; CROSS, A. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 122–131, mar. 2013.

CRUSCIOL, C. A. C.; CAMPOS, M. D.; MARTELLO, J. M.; ALVES, C. J.; NASCIMENTO, C. A.; PEREIRA, J. C. R.; CANTARELLA, H. Organomineral Fertilizer as Source of P and K for Sugarcane. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 5398, dez. 2020.

DAFUL, A. G.; R CHANDRARATNE, M. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. In: **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 370–378.

DE AMARAL L., A; DE SOUZA C. A. A.; DE ALMEIDA LEITE, R.; DE OLIVEIRA-LONGATTI, S. M.; FILHO, J. F. L.; DE SOUZA MOREIRA, F. M.; MELO, L. A.; Selected bacterial strains enhance phosphorus availability from biochar-based rock phosphate fertilizer. **Annals of Microbiology**, v. 70, n. 1, p. 6, dez. 2020.

GONCALVES, F. M. **Caracterização de Biocarvões e sua Capacidade de Retenção de Nutrientes**. Pontifícia Universidade Católica - PUC - Rio. Rio de Janeiro, 2016.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. FERTILIZANTES: UMA VISÃO GLOBAL SINTÉTICA. p. 43, set. 2006

DOMINGUES, R. R.; TRUGILHO, P. F.; C. A.; MELO, I.C.; MELO, L.C.A.; MAGRIOTIS, Z. M.; MIGUEL A., M.A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLOS ONE**, v. 12, n. 5, p. e0176884, 11 maio 2017.

EVERAERT, M.; DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J.; DE VOS, D.; SMOLDERS, E. Agronomic Effectiveness of Granulated and Powdered P- Exchanged Mg–Al LDH Relative to Struvite and MAP. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 32, p. 6736–6744, 16 ago. 2017.

FEITOZA, J. C.; PASSOS, D. P.; MUÇOUÇAH, F. J. CADEIA PRODUTIVA DE EUCALIPTO - DA FLORESTA AO PAPEL EUCALYPTUS PRODUCTION CHAIN - FROM FOREST TO PAPER. p. 17, 2017.

FENG-CHIN WU; RU-LING TSENG; RUEY-SHIN JUANG. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan

systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 1 ago. 2009.

FERNANDES, L. A.; FAQUIN, V.; FURTINI NETO, A. E.; CURI, N. Frações de fósforo e atividade da fosfatase ácida em plantas de feijoeiro cultivadas em solos de várzea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 3, p. 561–571, set. 2000.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039–1042, dez. 2011.

GARCÍA-JARAMILLO, M.; COX, L.; KNICKER, H. E.; CORNEJO, J.; SPOKAS, K. A.; HERMOSÍN, M. C. Characterization and selection of biochar for an efficient retention of tricyclazole in a flooded alluvial paddy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 581–588, abr. 2015.

GHANI, W. A. W. A. K.; MOHD, A.; , G.; BACHMANN, R. T.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, jan. 2013.

GUERRERO, M.; RUIZ, M. P.; ALZUETA, M. U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1–2, p. 307–314, ago. 2005.

HALE, S. E.; ALLING, V.; MARTINSEN, V.; MULDER, J.; BREEDVELD, G.D.; CORNELISSEN, G. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1612–1619, jun. 2013.

HEDLEY, M.; MCLAUGHLIN, M. Reactions of Phosphate Fertilizers and By-Products in Soils. In: THOMAS SIMS, J.; SHARPLEY, A. N. (Eds.). . **Agronomy Monographs**. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 2015. p. 181–252.

HINA, K.; HEDLEY, M.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HANLY, J. Comparison of Pine Bark, Biochar and Zeolite as Sorbents for NH^+ - N Removal from Water: Biochar shows NH^+ - N sorption ability for wastewater treatment. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 43, n. 1, p. 86–91, jan. 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

KAMINSKI J.; ; GATIBONI L. C.; RHEINHEIMER D. S.; MARTINS J. R. J. R.; SANTOS, E. J. S; TISSOT C. A. Estimativa da acidez potencial em solos e sua implicação no cálculo da necessidade de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 4, p. 1107–1113, dez. 2002.

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**, v. 51, n. 6, p. 2061–2069, 2008.

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 61, DE 8 DE JULHO DE 2020 - DOU - **Imprensa Nacional**.pdf. , 2020.

JALALI, M.; AHMADI MOHAMMAD ZINLI, N. Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 1, p. 38–46, fev. 2011.

JOSEPH, S.; GRABER, E.; CHIA, C.; MUNROE, P.; THOMAS, T.; NIELSEN, S.; MARJO, C.; RUTLIDGE, H.; PAN, G.; 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**, v. 4, n. 3, p. 323–343, jun. 2013.

KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R.; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; SCHWANNINGER, M.; GERZABEK, M.; SOJA, G. Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 990–1000, jul. 2012.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (EDS.). **Biochar for environmental management: science and technology**. London ; Sterling, VA: Earthscan, 2009.

LIANG, Y.; CAO, X.; ZHAO, L.; XU, X.; HARRIS, W. Phosphorus Release from Dairy Manure, the Manure-Derived Biochar, and Their Amended Soil: Effects of Phosphorus Nature and Soil Property. **Journal of Environmental Quality**, v. 43, n. 4, p. 1504–1509, jul. 2014.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, ago. 2004.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, dez. 2001.

LUSTOSA FILHO, J. F.; BARBOSA, C.; CARNEIRO, J. S.; MELO, L. C. A. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization, chemical assessment and availability to plants. **Soil and Tillage Research**, v. 194, p. 104298, nov. 2019.

LUZ, A. B. DA. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

MATSUSHIMA, T. Desorption Kinetics. In: **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**. Elsevier, 2018. p. 59–63.

MCDOWELL, R. W.; MAHIEU, N.; P. C.; POULTON, P. R. Mechanisms of phosphorus solubilisation in a limed soil as a function of pH. **Chemosphere**, v. 51, n. 8, p. 685–692, jun. 2003.

MELAMED, R. O FÓSFORO NA AGRICULTURA. p. 76, 2006.

MÉNDEZ BALDEÓN, J. R. **Efeito da ação alcalinizante e da competição entre silicato e fosfato na eficiência do termofosfato magnésiano em solos ácidos**. Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Piracicaba: Universidade de São Paulo, 20 dez. 2019.

MORALES, M. M. **Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado**. Doutor - Botucatu, SP: UNESP - UNIV ESTADUAL PAULISTA, 29 jan. 2010.

MUKHERJEE, A. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, n. 3–4, p. 247–255, jul. 2011.

NASCIMENTO, C. W. A. Acidez potencial estimada pelo pH SMP em solos do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 3, p. 679–682, set. 2000.

OLIVEIRA, J. V. D. ASPECTOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA CADEIA DE FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS NO BRASIL. p. 180, 2015.

PASTOR-VILLEGAS, J.; PASTOR-VALLE, J. F.; RODRÍGUEZ, J. M. M.; GARCÍA, M. C. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 103–108, jun. 2006.

PEREIRA, J. R. SPECTOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA CADEIA DE FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS NO BRASIL. p. 5, 2015.

PETTER, F. A.; DE LIMA, L. B.; MORALES, M. M.; JÚNIOR, B. H. M.; DE MORAIS BIOCÁRVÃO NO SOLO: ASPECTOS AGRONÔMICOS E AMBIENTAIS. p. 9, 2016

PIZZEGHELLO, D.; BERTI, A.; NARDI, S.; MORARI, M. Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after long-term mineral and manure applications in north-eastern Italy. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 141, n. 1–2, p. 58–66, abr. 2011.

RAFIQ, M. K.; BACHMANN, R. T.; SHANG, Z.; JOSEPH, S.; LONG, L.; LONG, R. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. **PLOS ONE**, v. 11, n. 6, p. e0156894, 21 jun. 2016.

REYHANITABAR, A.; GILKES, R. J. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, p. 289–293, jan. 2010.

ROHILY, K. A.; GHONEIM, A.; EL-HAMSHARY, H.; MODAIHSH, A. Developed and Evaluation of Slow Release Phosphorus Fertilizer Using Mono-ammonium Phosphate and Di-ammonium Phosphate. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, p. 1–15, 13 jun. 2019.

RONSE, F.; VAN HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, mar. 2013.

SANCHEZ, P. A.; UEHARA, G. Management Considerations for Acid Soils with High Phosphorus Fixation Capacity. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Eds.). **The Role of Phosphorus in Agriculture**. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015. p. 471–514.

SANTOS, D. R. DOS; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 576–586, abr. 2008a.

SARKAR, A. BISWAS, D. R.; DATTA, S. C.; ROY, T.; MOHARANA, P.; BISWAS, S.; GHOSH, A. Polymer coated novel controlled release rock phosphat

formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an Inceptisol. **Soil and Tillage Research**, v. 180, p. 48–62, ago. 2018.

SARKHOT, D. V.; GHEZZEHEI, T. A.; BERHE, A. A. Effectiveness of Biochar for Sorption of Ammonium and Phosphate from Dairy Effluent. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 5, p. 1545–1554, set. 2013.

SATO, S.; COMERFORD, N. B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian Ultisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 5, p. 685–694, out. 2005.

SATO, S.; COMERFORD, N. B. ORGANIC ANIONS AND PHOSPHORUS DESORPTION AND BIOAVAILABILITY IN A HUMID BRAZILIAN ULTISOL: **Soil Science**, v. 171, n. 9, p. 695–705, set. 2006.

SCHMIDT, M. W. I.; NOACK, A. G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 3, p. 777–793, set. 2000.

SHIGAKI, F.; SHARPLEY, A. Phosphorus Source and Soil Properties Effects on Phosphorus Availability: **Soil Science**, v. 176, n. 9, p. 502–507, set. 2011.

TAG, A. T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 200–206, jul. 2016.

TEIXEIRA, W. G.; KORNDÖRFER, G. H. RESPOSTA DA CANA-DE-AÇÚCAR A DOSES DE FÓSFORO FORNECIDAS POR FERTILIZANTE ORGANOMINERAL. **Biosci. J.**, v. 30, n. 6, p. 8, 2014.

THIES, J. E.; RILLIG, M. C. Characteristics of Biochar: Biological Properties. p. 22, 2009.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191–215, mar. 2020.

UCHIMIYA, M.; ORLOV, A.; RAMAKRISHNAN, G.; SISTANI, K. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 53–59, jul. 2013.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. C. D. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1059–1068, ago. 2010.

VU, T. M.; TRINH, V. T.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 612–619, fev. 2017.

WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; WANG, L.; XIAO, H.; DENG, S. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La) - involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). **Chemosphere**, v. 119, p. 646–653, jan. 2015.

YAO, Y.; GAO, G.; 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, nov. 2012.

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

YUH-SHAN, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

ZENG, Z.; ZHANG, S. D.; LI, T.; ZHAO, F. L.; HE, Z. L.; ZHAO, H. E.; YANG, X.; WANG, H.; ZHAO, J.; RAFIQ, M. T. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v. 14, n. 12, p. 1152–1161, dez. 2013.