



Capítulo

3

BIOCARVÕES E DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PARA A PRODUÇÃO VEGETAL

Carla Cristina da Silva¹

Danilo Andrade Santos²

Amanda Gomes Silva³

Renato Ribeiro Passos⁴

Otacílio José Passos Rangel⁵

Maria Eduarda Pagotto Barros da Silva⁶

Demetrius Profeti⁷

Luciene Paula Roberto Profeti⁸

¹Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: silvacarla92@gmail.com

²Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: danilo_as@live.com

³Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: gomesamanda211@gmail.com

⁴Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: renatoribeiropassos@hotmail.com

⁵Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: ojprangel@ifes.edu.br

⁶Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: dudasupermarket@gmail.com

⁷Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: demetrius.profeti@ufes.br

⁸Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciene.profeti@ufes.br

1. INTRODUÇÃO

O fosforo é um dos elementos essenciais para a produção vegetal por atuar em diversos processos no metabolismo das plantas, como respiração, fotossíntese e transferência de genes (FERNANDES, SOUZA, SANTOS, 2018). Apesar do fosforo ser exigido em menores quantidades pelas plantas, sua reduzida



disponibilidade em solos de regiões tropicais é uma das maiores limitações à produção agrícola (NOVAIS e SMYTH, 1999). A reduzida quantidade de fósforo prontamente disponível em solos altamente intemperizados é causada pela existência de reações de sorção desse elemento que ocorrem principalmente em sítio presentes em óxidos de ferro e alumínio e argilominerais 1:1 presentes na composição destes solos (NOVAIS e SMYTH, 1999). Desse modo, para suprir a demanda de diversas culturas, elevadas doses de adubos fosfatados são aplicadas, a fim de saturar os sítios de sorção e, assim, permitir que uma parte esteja disponível para a absorção pelas plantas (HOPKINS *et al.*, 2010).

Há diferentes estratégias que objetivam otimizar o uso de fontes de fósforo em processos de fertilização do solo para fins de nutrição das culturas agrícolas. O uso de biocarvões, os quais são essencialmente materiais orgânicos carbonizados obtidos a partir da queima controlada (pirólise) de materiais de origem animal ou vegetal, pode servir como uma prática que engloba diferentes estratégias para otimizar a nutrição fosfatada em plantas cultivadas (CHINTALA *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016) tendo em vista que a aplicação destes materiais em solos altamente intemperizados tem como consequência melhorias nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, bem como, com consequentes efeitos sobre o desenvolvimento de plantas (LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006).

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou examinar o que a literatura tem relatado sobre como biocarvões afetam a disponibilidade de P, segundo suas propriedades e efeitos: a) como fonte de P; b) por efeito de calagem; c) como matriz para crescimento de fungos; e d) fonte de conteúdo orgânico dissolúvel competidores pelos sítios de adsorção de P em solos.

2. O FÓSFORO NA PRODUÇÃO VEGETAL

O fósforo é um componente vital do DNA, memória genética de todos os seres vivos, e também do RNA, que juntos são responsáveis pela formação das proteínas e diversos outros compostos essenciais às plantas (TAIZ e ZEIGER, 2006). O fósforo é também componente estrutural do ATP, unidade de energia usada em processos vitais como a fotossíntese, a respiração, transferência de genes e reprodução, que influenciam desde a formação das mudas até a formação e maturação de grãos



(MARSCHNER, 2012). O fósforo também desempenha importante papel na estrutura dos ácidos nucleicos de genes e cromossomos, algumas coenzimas, fosfoproteínas e fosfolipídios (TAIZ e ZEIGER, 2006), influencia na absorção de outros nutrientes como o nitrogênio e enxofre (NOVAIS e SMITH, 1999), e exerce função no acúmulo de matéria seca, formação de açúcares e amidos (HOPKINS *et al.*, 2010).

Na deficiência deste elemento, as plantas podem apresentar crescimento e desenvolvimento reduzidos desde os estágios iniciais de plântula, e dependendo da severidade, os danos podem progredir até o desenvolvimento de frutos e sementes (FERNANDES; SORATTO; SILVA, 2011). Além disso, podem ocorrer atrasos na emergência das folhas, maturação e produção de matéria seca, afetando a produção final (FREITAS *et al.*, 2011).

Manter uma planta bem nutrida, principalmente em relação ao fósforo é um fator crucial para se alcançar elevadas produtividades, pois em condições tropicais o mesmo tem sido relatado fator limitante à produção agrícola (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997; HOLFORD, 1997; STAUFFER; SULEWSKI, 2004; ARAUJO, 2011; PANDEY *et al.*, 2015). Comumente, solos altamente intemperizados naturalmente apresentam elevada acidez e baixos teores de P disponível para a nutrição de plantas, devido à alta afinidade que os óxidos de Fe e Al e os argilominerais 1:1 tem pelo fosfato e cuja reação resulta em espécies estáveis, o que faz com que sejam necessárias elevadas doses de adubos fosfatados para suprir a necessidade das plantas (NOVAIS e SMITH, 1999).

Neste quadro, as rochas fosfáticas atuam como principal fonte economicamente viável de produção de fertilizantes fosfatados (LOPES *et al.*, 2004). As principais reservas de rochas fosfatadas concentram-se principalmente em países como Marrocos incluindo Saara Ocidental, China, Índia, Rússia e EUA. Juntos, esses países detêm 80% das reservas mundiais de rochas fosfatadas e 70% do mercado de ácido sulfúrico, principal substância usada na produção dos adubos fosfatados (JASINSKI, 2019). Notadamente estes recursos não são renováveis e dado o aumento da demanda para produção agrícola aumenta-se também a demanda para a produção e uso destes fertilizantes, fazendo com que a longevidade dos mesmos seja um fator de preocupação mundial (BAVEYE, 2015).



Com relação ao Brasil, cerca de 75% das reservas brasileiras concentram-se em Minas Gerais. Todavia, a maior parte são provenientes de rochas ígneas com baixo teor de P, o que eleva os custos de produção (SANTOS, 2018). Mesmo que no Brasil haja reservas suficientes, a perspectiva futura é de que ainda permaneça a dependência por importações, pois a tendência é que a demanda interna seja maior que a produção (PANTANO *et al.*, 2016).

3. REAÇÕES DE SORÇÕES DE P EM SOLOS

As reações de sorção em solos são influenciadas diretamente por características que determinam o solo como fonte ou dreno. Em se tratando de solos tropicais, as reações de intemperismo ocorrem de forma intensa elevando o conteúdo de argilominerais 1:1, óxidos de Fe e Al, fatores estes que afetam fortemente a sorção de P pela matriz dos solos. Neste sentido, estes solos passam de um estado de fonte para dreno, pois ao passo que vão sendo intemperizados, tornam-se cada vez mais eletropositivos aumentando assim os sítios de sorção de P (NOVAIS e SMYTH, 1999).

A reação de sorção é compreendida como reações que ocorrem entre íons e a fase sólida do solo (carbonatos, matéria orgânica, óxidos). A intensidade da interação entre esses componentes e a natureza que as envolvem são responsáveis por definir as reações de adsorção, fixação e precipitação (SOUZA *et al.*, 2006).

Além da influência dos fenômenos de adsorção, a disponibilidade do fósforo em solos pode ser afetada por reações de precipitação. Essas reações são determinadas como reações químicas do íon no solo, formando um novo produto, com composição definida, baixa solubilidade e disponibilidade influenciada pelo pH, como por exemplo, as ligações de fósforo inorgânico com ferro em solos ácidos, e as ligações com cálcio em solos alcalinos (SANTOS *et al.*, 2011).

O fenômeno de sorção, sendo por adsorção ou precipitação, ocorre inicialmente de forma rápida, até que com o passar do tempo atinjam determinada estabilidade, promovendo baixa disponibilidade de fósforo, principalmente em solos argilosos. Assim, torna-se necessário que o fósforo presente na solução do solo e prontamente disponível à plantas seja suprido pelo fósforo lábil, ou seja, aquela que ainda ligada à matriz do solo está disponível para suprir a demanda das plantas (NOVAIS e SMITH, 1999).



4. EFEITOS DOS BIOCARVÕES SOBRE A DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO PARA NUTRIÇÃO DE PLANTAS

Biocarvões quando aplicados ao solo podem afetar positivamente a disponibilidade de fósforo à nutrição de plantas de diferentes formas, conforme listadas a seguir:

- (i) Como fonte de P, já que biocarvões possuem P presente em diferentes frações de labilidade (grau de disponibilidade para a absorção por plantas) (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; DARI *et al.*, 2016; MANOLIKAKI; MANGOLIS; DIAMADOPOULOS, 2016; WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016);
- (ii) Por efeito calagem, elevando o pH do solo com consequente redução dos sítios eletropositivos (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016)competitive sorption between P and biochar-derived dissolved organic matter (DOM; DAI *et al.*, 2017);
- (iii) A aplicação de biocarvões com afinidade marginal para reter P em solos com forte potencial em adsorver fósforo pode resultar na diluição da matriz adsorvente (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016);
- (iv) Por último, biocarvões podem contribuir com a redução da adsorção de fósforo pela matriz do solo (CUI *et al.*, 2011)though the influencing mechanisms are not yet fully understood. This work investigated the adsorption and desorption of P on ferrihydrite (F, a Fe-oxide widely distributed in surface environments o que pode estar relacionado com a competição pelos sítios de adsorção presente nas matriz do solo promovida por outros ânions orgânicos e inorgânicos adicionados ao solo via biocarvões (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016).

A seguir é apresentado um quadro sobre cada um destes efeitos.

4.1. Conteúdo de fósforo em biocarvões (quantidade)

Diversos autores relatam o uso de biocarvões como fonte de fósforo (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; DARI *et al.*, 2016; MANOLIKAKI; MANGOLIS; DIAMADOPOULOS, 2016; WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016) e o aumento dos teores de fósforo no solo após a adição desses materiais,



com destaque para os resultados em solos tropicais de baixa fertilidade natural e acidez elevada (EDUAH *et al.*, 2019; MORALES *et al.*, 2013).

De forma geral são observados aumentos dos teores de P em biocarvões com o aumento da temperatura de carbonização. No trabalho desenvolvido por XU *et al.* (2016), por exemplo, ao avaliarem a taxa de recuperação e via fracionamento sequencial de PT (fósforo fósforo total), Pi (fósforo inorgânico) e Po (fósforo orgânico) durante o tratamento térmico de três tipos de biocarvões provenientes de palha de trigo, palha de milho e casca de amendoim, os autores reportaram o aumento das taxas de recuperação de PT após a pirólise em 600°C, concluindo que a maior parte do conteúdo de P foi retido após a síntese, principalmente em relação às frações lábeis disponíveis para as plantas.

Manolikaki, Mangolis e Diamadopoulou (2016) também comprovaram que em biocarvões de cascas de arroz, bagaço de uva e poda de oliveira, produzidos a 500°C e 300°C, os teores de fósforo total foram mais elevados naqueles produzidos em maior temperatura de pirólise.

Os resultados demonstrados nos trabalhos supracitados versando sobre o aumento da concentração de fósforo em biocarvões, sobretudo do conteúdo de fósforo inorgânico, podem ser explicadas pelo fato de que com o aumento da temperatura de pirólise há também uma maior perda do conteúdo orgânico do material precursor em relação ao conteúdo de cinzas, o qual tende a se manter em valores pouco variáveis para diferentes temperaturas de carbonização em uma mesma matéria prima. Desta forma, o conteúdo de fósforo inorgânico tende a se manter constante ao passo que massa total do biocarvão é reduzida, causando assim um aumento da concentração do fósforo com o aumento da temperatura de pirólise.

É importante ainda salientar que com o aumento gradativo da temperatura de pirólise, o fósforo orgânico se decompõe facilmente em compostos inorgânicos fosfatados, contudo sob temperaturas acima de 700°C parte do conteúdo de fósforo tende ser perdido por volatilização, reduzindo assim os teores de fósforo total nos biocarvões (GLASER e LEHR, 2019).

Além da temperatura de carbonização, o teor de fósforo presente nos biocarvões é também definido pelo conteúdo inicial presente nas matérias primas. Desta forma, espera-se que materiais lenhosos possuam menores teores de P se



comparados a materiais menos lignificados, uma vez que esses tendem a apresentar maiores teores de cinzas e sais em temperaturas mais elevadas (SINGH *et al.*, 2015).

Segundo Zhang *et al.* (2016), biocarvões produzidos a partir de grama (*Imperata cylindrical*) a 450°C apresentaram maior quantidade de fósforo total (1810 mg kg⁻¹), enquanto que os biocarvões produzidos a partir de Eucalipto (*Eucalyptus marginate*); Pinus (*Pinus radiate*) e mistura de madeiras a 750°C, apresentaram as menores concentrações de fósforo total (61, 266 e 236 mg kg⁻¹, respectivamente). Dari *et al.* (2016) relataram que foram encontrados menores teores de fósforo total para biocarvões de madeira, quando comparados com o de cama de frango, ambos produzidos à temperatura final de 700°C, com teores de 1900 e 2560 mg kg⁻¹, respectivamente. Como pode ser observado, os relativamente baixos conteúdos de fósforo em materiais lenhosos, antes mesmo da carbonização, e as altas temperaturas que excedem o liminar de volatilização de fósforo contribuem para que menores teores de fósforo sejam verificados nos biocarvões produzidos sob estes fatores (maior lignificação e temperatura acima de 700°C).

4.2. Aumento do pH do solo via aplicação dos biocarvões

O pH do solo afeta a quantidade de cargas elétricas negativas e positivas na superfície dos coloides de carga elétrica variáveis (HAYNES, 1982) com consequências sobre a adsorção de íons fosfatos (BENICIO *et al.*, 2017), de tal forma que em solos altamente intemperizados, com presença de óxidos de Fe e Al, o aumento da adsorção de fósforo ocorre em pH mais ácido. Por outro lado, solos em solos de pH alcalino, a adsorção de fósforo ocorre devido a presença de cálcio (BARROW, 1986; ERIKSSON; GUSTAFSSON; HESTERBERG, 2015; FOLTRAN *et al.*, 2019), sendo, portanto, este último efeito menos evidente em condições tropicais (MALUF *et al.*, 2018). Dessa forma, a adsorção de P na superfície dos coloides, bem como, sua precipitação em fosfatos de baixa solubilidade quando associados a metais como Ca, Mg, Fe e Al, dependerá também do nível de acidez ou alcalinidade do solo (CHINTALA *et al.* 2014; ABOUD *et al.*, 2018).



Biocarvões, em sua maior parte, apresentam propriedades alcalinas e possuem a capacidade de elevar o pH de solos ácidos com consequentes efeitos sobre a disponibilidade de nutrientes às plantas (JEFFERY *et al.*, 2017). A literatura relata pelo menos quatro fontes de alcalinidade nos biocarvões. São elas: (i) grupos funcionais orgânicos de superfície de pKa elevado (grupos funcionais diretamente ligados à matriz aromática condensada dos biochar, tais como COO^- e O^- capazes de aceitar prótons), (ii) compostos orgânicos solúveis (compostos orgânicos que apresentam grupos funcionais capazes de aceitar prótons), (iii) carbonatos e (iv) outros compostos inorgânicos (definidos como compostos inorgânicos solúveis em ácido presentes nos biocarvões, tais como fosfatos, sulfatos, silicatos, hidróxidos de ferro e hidróxidos de alumínio, capazes de aceitar prótons em suas ligações) (FIDEL *et al.*, 2017).

Importante ressaltar que grupos funcionais de superfície são fontes de alcalinidade que podem persistir no longo prazo, ao passo que compostos orgânicos e inorgânicos solúveis tem um prazo mais curto de efeito sobre o pH do solo. Além disso as diferentes condições de processamento do biocarvão e o tipo de matéria prima utilizada são fatores governantes da magnitude destas fontes de alcalinidade bem como das propriedades e reatividade dos biocarvões quando aplicados ao solo. Veiga (2016) analisou por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), materiais *in natura* como casca de café, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e comparou com seus respectivos biocarvões. Os resultados mostraram que picos de absorção referentes à grupos funcionais como as carboxilas e carbonilas (que possuem dupla ligação com oxigênio), apareceram em todos os espectros dos materiais estudados, com exceção daqueles produzidos acima de 900°C , os quais não apresentavam praticamente nenhum desses grupos. Assim, fica evidente que esses grupos tendem a desaparecer quando submetidos a elevadas temperaturas de carbonização.

Outras conclusões interessantes foram obtidas por Tian *et al.* (2017) ao trabalharem com palha de arroz sob diferentes temperaturas e atmosferas de carbonização. Os autores verificaram que o pH dos biocarvões e os grupos funcionais alcalinos aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise, sendo que, esses valores de pH foram maiores sob atmosfera de CO_2 em relação a N_2 .



Com a elevação da temperatura de carbonização, a biomassa *in natura* perde água e compostos orgânicos por volatilização, causando redução dos grupos funcionais ácidos. De forma geral, a temperatura conserva o conteúdo mineral dos materiais, sendo que a maior parte é constituída de compostos alcalinos, que são responsáveis em elevar o pH do meio, retirando da solução os íons H^+ . Assim, como comentado anteriormente, durante o processo de pirólise, os metais alcalinos presentes na biomassa são concentrados nos biocarvões. Entretanto, sob elevadas temperaturas ($>700^{\circ}C$), esses metais passam a ser volatilizados (TIAN *et al.*, 2017).

4.3. Biocarvões e microrganismos

A eficácia do uso dos biocarvões como uma abordagem para mitigar efeitos adversos das mudanças climáticas via redução da emissão de gases de efeitos estufa baseia-se na recalcitrância relativa contra o ataque microbiano e, portanto, no seu retorno mais lento na forma de CO_2 para a atmosfera do seu conteúdo orgânico. No entanto, dependendo do biocarvão e consequentemente dos fatores de produção, estes podem conter em maior ou menor quantidade algum conteúdo de frações orgânicas facilmente mineralizáveis (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Assim, por exemplo, biocarvões produzidos sob menor temperatura de pirólise tendem a serem mais parecidos quimicamente com a matéria prima, possuindo nestes casos maior conteúdo de carbono lábil (SHENG; ZHAN; ZHU, 2016).

Além disso, quando aplicados ao solo, biocarvões possuem potencial em alterar a abundância de microrganismos do solo (WARNOCK *et al.*, 2007; LUO e GU, 2016; XU *et al.*, 2019), já que estes materiais tendem a desenvolver um ambiente favorável ao desenvolvimento dos microrganismos via adição de nutrientes, modificação do pH dos solos, presença de poros como fonte de abrigo e aumento da retenção de água. A depender das características físicas e químicas dos diferentes materiais, haverá microrganismos que irão preferencialmente colonizar as superfícies e outros explorarão a estrutura interna dos biocarvões (HAMMER *et al.*, 2014).

Singh *et al.* (2018), destacam que biocarvão de casca de arroz possui grande área de superfície, amplitude do tamanho de poro e conteúdo de nutrientes e que quando adicionados ao solo favorecem a retenção de umidade devido a sua



estrutura, proporcionando condições favoráveis ao solo para o crescimento e multiplicação de comunidades microbianas.

Com relação ao fornecimento de fósforo às plantas sob a influência de microrganismos, especial atenção é dada à ação de fungos micorrizos. Nesse caso, a associação simbiótica entre as raízes das plantas e alguns fungos micorrizos tende a potencializar a assimilação de água e nutrientes pelas plantas, com benefícios sobre a assimilação de P em zonas fora da rizosfera, dado aumento de volume de solo explorado via hifas de fungos associados às plantas.

Dado que a difusão de fosfato na solução do solo, em contraste, é restringida pela imobilização em coloides do solo e ligação à matéria orgânica, portanto, o acesso à área de superfície interna do biocarvão, especialmente, poderia contribuir como um importante reservatório adicional de nutrientes. As partículas de biocarvões podem conter micros sítios férteis com alta concentração de P em pequenos poros que seriam inacessíveis ao contato direto com os minerais Fe, Al e Ca imobilizadores de fósforo (SHEPHERD *et al.*, 2017). O fósforo mobilizado é protegido nas redes de poros que possuem longas distâncias capilares e, o que é mais importante quando se trata de solo altamente intemperizados, pelo pH localmente aumentado.

As plantas podem se beneficiar desses microsítios férteis porque os fungos micorrizos associados podem criar uma via de acesso aos espaços internos dos biocarvões, permitindo a absorção de nutrientes. Por exemplo, quando o micélio tem contato direto com as superfícies do biocarvão, ele é capaz de capturar fosfatos adsorvidos nestes materiais. Sendo assim, sob condições limitantes de fornecimento de fósforo, o fósforo contido nos biocarvões, ainda que não seja alcançado diretamente pelas raízes, pode ser alcançado pelos micélios e constituir uma vantagem competitiva tão importante para o próprio fungo, quanto para a planta hospedeira (HAMMER *et al.*, 2014).

Shen *et al.* (2016) investigaram os efeitos de diferentes biocarvões sobre a disponibilidade de fósforo e crescimento de fungos micorrizos em dois tipos de solo, um com alto teor de fósforo e outro com baixo teor de fósforo. Verificaram que biocarvões derivados de lascas de madeira de pinus facilitaram a absorção de fósforo por fungos micorrizos quando as plantas eram dependentes de micorrizas para atender às exigências de P.



A quantidade de poros nesses materiais é consequência da liberação de materiais voláteis durante o processo de pirolise (SINGH *et al.*, 2018) e da porosidade intrínseca da matéria prima. Assim, por exemplo, células vasculares presentes em caules de plantas tendem a gerar macroporos em partículas de biocarvões.

Ora efeitos negativos na colonização das raízes podem ser observados e estarem relacionados com solos sob alto conteúdo de nutrientes adicionados via biocarvões ou qualquer outras fontes disponibilizando uma quantidade elevada de nutrientes (MUKHERJEE; ZIMMERMAN, 2013), uma vez que plantas hospedeiras adequadamente supridas em nutrientes tende a possuir menor quantidade de simbiontes micorrizos (GRYNDLER *et al.*, 2006).

4.4. Conteúdo orgânico solúvel em biocarvões e disponibilidade de P

Os ácidos presentes em compostos orgânicos podem aumentar a concentração de Fe e Al na solução do solo através da dissolução da estrutura cristalina dos minerais do solo. Este fato ocorre devido à presença de grupos carboxílicos na superfície desses ácidos, que liberam prótons e atacam os minerais do solo, promovendo efeito de dissolução. Tal processo desencadeia uma ação competitiva entre o fósforo e os óxidos de Fe e Al reduzindo a superfície de adsorção do solo para o fosfato.

Schneider e Haderlein (2016), ao estudarem o efeito conteúdo orgânico dissolúvel presente em biocarvões concluíram que biocarvões podem liberar este tipo de material contribuindo assim para a competição pelos sítios de sorção de P em hidróxidos metálicos, diminuindo a fixação fósforo. Os autores relatam que esse conteúdo orgânico derivado de biocarvões inibiu a sorção de fósforo em partículas de goethita, principalmente em valores baixos de pH, e tal fato implica que biocarvões podem contribuir assim para a maior eficiência no uso de fertilizantes fosfatados, especialmente em solos ácidos, fortemente intemperizados. Resultados semelhantes foram observados por Cui *et al.* (2011) ao trabalharem com biocarvões de palha de arroz e ferridrita.



4.5. Mecanismos de adsorção de fósforo em biocarvões

A literatura indica que os mecanismos de sorção de fósforo em biocarvões são semelhantes aos mecanismos de sorção de fósforo no solo e estão assim ligados a duas possíveis propriedades dos biocarvões: a capacidade de troca aniônica (CTA) e a composição da fração inorgânica dos biocarvões.

Lawrinenko e Laird (2015) relatam que biocarvões apresentam sítios positivos presentes nas formas de grupos oxônios e piridínios e outros sítios descritos como de adsorção específica em anéis aromáticos condensados. A capacidade de troca aniônica dos grupos oxônios corresponde à fonte de carga positiva independente de pH e às duas últimas a sítios dependentes de pH.

No trabalho de Lawrinenko e Laird (2015) é possível observar uma tendência a maiores valores de CTA para biocarvões produzidos a temperaturas mais elevadas e o maior desenvolvimento de cargas positivas sob maiores valores de pH, estas últimas em virtude dos sítios dependentes de pH.

O pH do solo pode também influenciar a adsorção de fosfato em substâncias inorgânicas presentes nos biocarvões. Zhang *et al.* (2016) observaram que os biocarvões estudados apresentaram maior potencial em adsorver fósforo quando em solução neutra e redução desse potencial em solução ácida. Os autores atribuem esta habilidade adsorptiva em solução neutra à presença de carbonatos, estes que servem então de sítios de ligação para os fosfatos, mas que são eliminados em solução ácida.

Além disso, biocarvões produzidos sob temperaturas mais elevadas associado a um maior tempo de permanência na temperatura final de pirólise tendem a desenvolver uma maior quantidade de sítios positivos (PENG *et al.*, 2012). Ao se elevar a temperatura e tempo de pirólise é importante levar em consideração as observações de Xu *et al.* (2016) em que os autores apresentam evidências do aumento relativo de fósforo não disponível para a absorção por plantas, originalmente presente nos biocarvões.

Outras formas de adsorção de P em biocarvões podem ser induzidas tais como a modificação de biocarvões enriquecidos com Mg (YAO *et al.*, 2013; PINTO, 2019; DIEGUEZ-ALONSO *et al.*, 2019). Yao *et al.* (2013) sugerem que a sorção de P por biocarvões impregnados com Mg pode ter duas origens: A precipitação pela reação química com compostos de Mg e deposição superficial sob a forma de sais de Mg na superfície dos biocarvões.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa tem avançado consideravelmente no que se refere à obtenção de informações que justifiquem o uso de biocarvões como estratégias para um uso mais eficiente do fósforo em sistemas agrícolas.

Como apresentado neste capítulo, a utilização de biocarvões como condicionador de solo pode servir como um pacote de estratégias para o suprimento de fósforo às plantas, funcionando ao mesmo tempo como fonte de fósforo, reduzindo a quantidade de sítios eletropositivos, via aumento do pH de solos que apresentem matriz sólida de carga variável, criando um ambiente favorável ao desenvolvimento microbiano, e também como fonte de substâncias que competem com o P pelos sítios de sorção.

Reforçamos e encorajamos estudos que abordem as características adsorventes de fósforo dos biocarvões bem como seu potencial como veículo para a adição de fósforo nos solos, seguido do estudo do grau de labilidade e espécies químicas presentes que contribuirão para elucidar os mecanismos associados dos papéis ora apontados e exercidos pelos biocarvões no suprimento de fósforo para absorção por plantas.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPES pelo financiamento e ao CNPq pela bolsa, ambos vinculados ao edital FAPES/CNPQ nº 11/2019 - Programa de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Regional (PDCTR).

7. REFERÊNCIAS

ABBOUD, F. Y *et al.* Phosphorus mobility and degree of saturation in oxisol under no-tillage after long-term dairy liquid manure application. **Soil and Tillage Research**, v. 177, p. 45–53, 2018.

ARAUJO, F. F. DE. Disponibilização de fósforo, correção do solo, teores foliares e rendimento de milho após a incorporação de fosfatos e lodo de curtume natural e compostado. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, n. 2, 2011.

ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1–2, p. 1–18, 2010.



BARROW, N. J. Reaction of Anions and Cations with Variable-Charge Soils. **Advances in Agronomy**, V. 38, p. 183–230, 1986.

BAVEYE, F. C. Looming scarcity of phosphate rock and intensification of soil phosphorus research. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.39, p.637-642, 2015.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: New technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n.1, p.399-409, 2017.

CHINTALA, R. et al. Phosphorus Sorption and Availability from Biochars and Soil/Biochar Mixtures: Phosphorus Sorption and Desorption by Biochars. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 5, p. 626–634, 2014.

CUI, H. J. et al. Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 7, p. 1135, 2011.

DAI, Z., et al. Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review. **Science of The Total Environment**, v. 581–582, p.601–611, 2017.

DARI, B. et al. Relative influence of soil- vs. biochar properties on soil phosphorus retention. **Geoderma**, v. 280, p. 82–87, 2016.

DIEGUEZ-ALONSO, A. et al. Designing biochar properties through the blending of biomass feedstock with metals: Impact on oxyanions adsorption behavior. **Chemosphere**, v. 214, p. 743–753, 2019.

EDUAH, J. O. et al. Phosphorus retention and availability in three contrasting soils amended with rice husk and corn cob biochar at varying pyrolysis temperatures. **Geoderma**, v. 341, p. 10–17, 2019.

ERIKSSON, A.K.; GUSTAFSSON, J.P.; HESTERBERG, D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. **Geoderma**, v. 241–242, p. 68–74, 2015.

FERNANDES, A. M.; SORATTO, R. P.; SILVA, B. L. Extração e exportação de nutrientes em cultivares de batata: I - macronutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 6, p. 2039–2056, 2011.



FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R. de; SANTOS, L. A. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2ª ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. 670p.

FOLTRAN, E. C. et al. Phosphorus pool responses under different P inorganic fertilizers for a eucalyptus plantation in a loamy Oxisol. **Forest Ecology and Management**, v. 435, p. 170–179, 2019.

FREITAS, M. S. M. et al. Sintomas visuais de deficiência de macronutrientes e boro em maracujazeiro-doce. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1329–1341, 2011.

FIDEL, R. B. et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity. **Chemosphere**, v. 167, p. 367–373, 2017.

GLASER, B., LEHR, V. I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 9338, 2019.

GRYNDLER, M., LARSEN, J., HRŠELOVÁ, H., ŘEZÁČOVÁ, V., GRYNDLEROVÁ, H., KUBÁT, J. Organic and mineral fertilization, respectively, increase and decrease the development of external mycelium of arbuscular mycorrhizal fungi in a long-term field experiment. **Mycorrhiza**, v. 16, p. 159–166. 2006.

HAMMER, E. C. et al. A mycorrhizal fungus grows on biochar and captures phosphorus from its surfaces. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 77, p. 252–260, 2014.

HAYNES, R.J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. **Plant Soil**, v. 68, p. 289–308, 1982.

HOLFORD, I. C. R. Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. **Soil Research**, v. 35, n. 2, p. 227, 1997.

HOPKINS, B. G. et al. Phosphorus fertilizer timing for Russet Burbank potato grown in calcareous soil. **Journal of Plant Nutrition**, v. 33, n. 4, p. 529–540, 2010.

JASINSKI, S. M. Phosphate Rock. U.S. Geological Survey, Minerals Commodity Summaries; 2019.

JEFFERY, S. et al. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. **Environmental Research Letters**, v. 12, n. 5, 2017.



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

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review. **Mitig Adapt Strat Global Change**, v. 11, p. 403–427, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation**. Routledge, 2015. 944 p.

LOPES, A. S.; PEREIRA, C. A.; BASTOS, A. R. Reservas de Fosfatos e Produção de Fertilizantes Fosfatados no Brasil e no Mundo. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.) **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba, SP: CERES/POTAFOS, 2004. p. 13 - 34.

LUO, L.; GU, J.-D. Alteration of extracellular enzyme activity and microbial abundance by biochar addition: Implication for carbon sequestration in subtropical mangrove sediment. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 29–36, 2016.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 3.ed. London: Elsevier, 2012. 643p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: Princípios e aplicações**. Piracicaba, Potafos, 1997. 308p.

MALUF, H. J. G. M. *et al.* Adsorption and availability of phosphorus in response to humic acid rates in soils limed with CaCO_3 or MgCO_3 . **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, n. 1, p. 7–20, 2018.

MANOLIKAKI, I. I.; MANGOLIS, A.; DIAMADOPOULOS, E. The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 536–543, 2016.

MORALES, M. M. *et al.* Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar-soil mixtures. **Soil Use and Management**, v. 29, n. 3, p. 306–314, 2013.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. **Geoderma**, v. 193–194, p. 122–130, 2013.



NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, Universidade federal de Viçosa, 1999. 399p.

PANDEY, R. *et al.* Physiological and molecular alterations in plants exposed to high [CO₂] under phosphorus stress. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 3–4, p. 303–316, 2015.

PANTANO, G. *et al.* Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova**. v. 39, n. 6, p. 732–740, 2016.

PENG, F. *et al.* Adsorption of Phosphate by Biomass Char Deriving from Fast Pyrolysis of Biomass Waste. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 40, n. 5, p. 493–498, 2012.

PINTO, M. de C. E. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 36–46, 2019.

SANTOS, M. G. Caracterização da rocha fosfática de Angico dos Dias (BA) visando a recuperação de cério, lantânio e neodíneo. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2018.

SANTOS, H.C. *et al.* Kinetics of phosphorus sorption in soils in the state of paraíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p.1301-1310, 2011.

SOUZA, R.F. *et al.* Calagem e adubação orgânica: influencia na adsorção de fosforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.975- 983, 2006.

SCHNEIDER, F.; HADERLEIN, S. B. Potential effects of biochar on the availability of phosphorus — mechanistic insights. **Geoderma**, v. 277, p. 83–90, 2016.

SHEN, Q. *et al.* Can biochar increase the bioavailability of phosphorus? **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 16, n. 2, 2016.

SHENG, Y.; ZHAN, Y.; ZHU, L. Reduced carbon sequestration potential of biochar in acidic soil. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 129–137, 2016.

SHEPHERD, J. G. *et al.* Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties. **Chemosphere**, v. 179, p. 57–74, 2017.



SINGH, R. *et al.* Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 324–347, 2015.

SINGH, C. *et al.* The effect of rice husk biochar on soil nutrient status, microbial biomass and paddy productivity of nutrient poor agriculture soils. **CATENA**, v. 171, p. 485–493, 2018.

STAUFFER, M. D.; SULEWSKI, G. Fósforo – Essencial Para a Vida. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.) **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba, SP: CERES/POTAFOS, 2004. p. 1 - 12.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. Porto Alegre. 3^{ed}. Artmed, 2006. 719 p.

TIAN, S. *et al.* Transformation mechanism of nutrient elements in the process of biochar preparation for returning biochar to soil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 477–486, 2017.

WANG, T. *et al.* Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. **Plant and Soil**, v. 357, n. 1–2, p. 173–187, 2012.

WARNOCK, D. D. *et al.* Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. **Plant and Soil**, v. 300, n. 1–2, p. 9–20, 2007.

XU, G. *et al.* Pyrolysis temperature affects phosphorus transformation in biochar: Chemical fractionation and ³¹P NMR analysis. **Science of The Total Environment**, v. 569–570, p. 65–72, 2016.

XU, M. *et al.* Biochar impacts on phosphorus cycling in rice ecosystem. **Chemosphere**, v. 225, p. 311–319, 2019.

YAO, Y. *et al.* Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 15, p. 8700–8708, 2013.

ZHANG, H. *et al.* Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v. 276, p. 1–6, 2016.

VEIGA, T. R. L. A. Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto. 115 p. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.