

JÚLIO DE SOUZA MARQUES



**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM LATOSSOLO E ARGISSOLO  
MISTURADO COM CARBONO PIROLISADO**

RIO BRANCO - ACRE

2016

JÚLIO DE SOUZA MARQUES

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM LATOSSOLO E ARGISSOLO  
MISTURADO COM CARBONO PIROLISADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Produção Vegetal, da Universidade Federal do Acre, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Dr. Paulo Guilherme S. Wadt

RIO BRANCO - ACRE

2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAC

---

M357a            Marques, Júlio de Souza, 1990 -  
                  Adsorção de fósforo em latossolo e argissolo misturado com carbono  
                  pirolisado / Júlio de Souza Marques – 2016.  
                  42 f.; II; 30 cm.

                  Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Acre, Curso de  
                  Pós-graduação em Agronomia, Área de concentração em Produção  
                  Vegetal, 2016.

                  Inclui referências bibliográficas.

                  Orientador: Prof. Dr. Paulo Guilherme S. Wadt.

                  1. Fixação de fósforo - solos 2. Adsorção de fósforo – solos 3. Solos –  
                  adsorção I. Título.

CDD: 631.41

---

Bibliotecária: Alanna Santos Figueiredo – CRB 11: 1003.

Aos meus pais, Agamedes e Francisca,  
pelos ensinamentos e exemplo de vida.  
Aos meus irmãos, Agamedes Júnior (*in memoriam*) e Felipe.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Acre por meio do Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal pela oportunidade de realização do curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Guilherme S. Wadt, por sua amizade e companheirismo, sempre disposto a colaborar com seus ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Marcos Gervásio Pereira pela convivência, amizade, profissionalismo e contribuição na execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

À Empresa Embrapa Rondônia, por permitir a realização de parte das análises.

Aos técnicos e auxiliares do laboratório de Solos Embrapa Rondônia, Valdemar, Ademildes e Hosana, pelo auxílio nas análises de laboratório durante o desenvolvimento do projeto.

À equipe do Laboratório de Gênese e Classificação do Solo da Universidade Rural do Rio de Janeiro, por permitir a realização de parte das análises e pela troca de conhecimentos.

À Embrapa Agrobiologia, pelo apoio em Seropédica-RJ.

Aos amigos que fiz durante essa jornada e lugares por onde passei, durante esses anos, em especial aos amigos do curso de pós-graduação Maiane Pequeno, Suziane Maria e Fabio Batista, agradeço pelos momentos de alegria, amizade e convivência.

Agradeço e compartilho o mérito desta com todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Precipitação do fósforo em diferentes pH do solo.....	4
FIGURA 2 – Mecanismo de adsorção de fosfato.....	6
FIGURA 3 – Modelos clássicos de isotermas de adsorção.....	8
FIGURA 4 – Representação da competição entre ácidos orgânicos e fósforo, pelos sítios de adsorção no solo.....	26
FIGURA 5 – Valores médios em porcentagem dos teores das frações das substâncias húmicas (SH) de tecnosolos, coletados em áreas Argissolo (A) e Latossolo (B) sob pastagem, no município de Cabixi-RO.....	28
FIGURA 6 – Médias da capacidade de adsorção de fósforo dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnosolo, coletados em áreas Argissolo (P) e Latossolo (L) sob pastagem, no município de Cabixi-RO.....	28

## LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 – Características químicas dos solos de Terra Preta Antropogênica e de áreas adjacentes, coletados em áreas de Latossolo e Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 18
- TABELA 2 – Distribuição granulométrica dos solos de Terra Preta Antropogênica e de áreas adjacentes, coletados em áreas de Latossolo e Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO... 18
- TABELA 3 – Valores médios dos teores das frações das substâncias húmicas e as relações entre frações dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 24
- TABELA 4 – Valores médios dos teores das frações das substâncias húmicas e as relações entre frações dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 25
- TABELA 5 – Equações do carbono orgânico total e da relação entre o extrato alcalino-humina e seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), dos tecnossolos, coletados em áreas Argissolo e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 26
- TABELA 6 – Valores médios dos teores das superfícies específicas dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas de Argissolos e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 27
- TABELA 7 – Equações de Langmuir, seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), com o coeficiente de variação, CMAP e EAP fósforo dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 29
- FIGURA 8 – Equações de Langmuir, seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), com o coeficiente de variação, CMAP e dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 29
- TABELA 9 – Equações da capacidade máxima e energia de adsorção de fósforo e seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), dos tecnossolos, coletados em áreas Argissolo e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO..... 30

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	3
2.1 Fixação de fósforo no solo .....	3
2.2 Influência da matéria orgânica na adsorção de fósforo .....	7
2.3 Terras Pretas de Índio .....	10
2.4 Produção do biocarvão .....	14
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	17
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	23
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	32
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	33



## RESUMO

As reações de fixação de fosfato no solo estão entre as principais limitações econômicas para a agricultura tropical, exigindo quantidades de fosfato para as adubações normalmente da ordem de cinco vezes as quantidades requeridas pelas culturas. Como as fontes de fósforo são esgotáveis e esse é um elemento requerido em grandes quantidades pelas plantas, é de suma importância entender e melhorar o manejo do fósforo. Desse modo, o objetivo da pesquisa foi avaliar o processo de adsorção de fósforo em Latossolo e Argissolo misturado com carbono pirolisado. Foram coletadas amostras de dois locais de ocorrência da Terra Preta Antropogênica (TPA) e em suas adjacências, de um Latossolo e um Argissolo, das camadas superficiais de dois solos do município de Cabixi, em Rondônia. O delineamento experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições, em esquema fatorial  $2 \times 5 + 3 + 3$ , que corresponde respectivamente a dois diferentes solos adjacentes do horizonte B, cinco proporções da mistura de sacarose com solo no processo de pirólise (1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10 ( $\text{g.g}^{-1}$ )), e os três tratamentos controle adicionais para cada tipo de solo. A mistura de biocarvão e solo, denominamos L-tecnosolo ou P-tecnosolo, respectivamente, para o produto da pirólise da sacarose com a camada superficial do Latossolo e do Argissolo. Os tecnosolos e as amostras de solos de TPA e dos solos adjacentes nas camadas superficiais e subsuperficiais foram submetidas ao fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas (SH), a determinação da superfície específica pelo método etileno glicol monoetil éter (EMEG), e ensaio de adsorção de fosfato. Todos os dados foram testados ao nível de significância de 5%. Os resultados obtidos permitem concluir que: o uso de da mistura carbono pirolisado com solo foi eficiente somente nos Argissolo, em que ocorre a diminuição da capacidade máxima de adsorção de fosforo, com o aumento da quantidade de carbono; no Latossolos o uso de carbono implica no aumento da adsorção de fósforo; as substancias húmicas e a superfície específica são características responsáveis pelo processo de diminuição da adsorção de fósforo, quando se usa a combinação de Argissolo com carbono pirolisado.

Palavras-chave: Fixação de fósforo; Carbono pirogênico; Matéria orgânica.

## ABSTRACT

The phosphate fixation reactions in the soil are among the major economic limitations for tropical agriculture, requiring phosphate quantities for fertilization usually of the order of five times the amount required by crops. As the phosphorus sources are exhaustible and this is an element required in large amounts by plants, it is of paramount importance to understand and improve the handling of the match. Thus the objective of this study was to evaluate the phosphorus adsorption in an Oxisol and Argisol mixed with pyrolyzed carbon. samples from two places of occurrence were collected from the Amazonian Dark Earths (TPA) and its surroundings, an Oxisol and Argisol, surface layers of two Cabixi of municipal land in Rondônia. The experimental design was completely randomized design (CRD) with three replications, in a factorial scheme  $2 \times 5 + 3 + 3$  corresponding respectively to two different adjacent soil B horizon five proportions of the soil mixture with sucrose in the process of pyrolysis (1: 2, 1: 4, 1: 6, 1: 8 and 1:10 ( $\text{g g}^{-1}$ )) and three additional control treatments for each soil type. The mixture biochar and soil call L-Tecnosolo or P-Tecnosolo respectively for the sucrose pyrolysis product with the surface layer of Latossol and Argisol. The tecnosolos and samples TPA soils and adjacent soil in the surface and subsurface layers were subjected to quantitative chemical fractionation of humic substances (HS), the determination of specific surface area by ethylene glycol method monoethyl ether (EMEG) and adsorption test phosphate. All data were tested at a significance level of 5%. The results showed that: the use of the pyrolyzed carbon was ground with mixing effective only in Argisol, wherein there is a decrease of the maximum phosphorus adsorption with increasing number of carbon; Latosols in the use of carbon implies increased phosphorus adsorption; humic substances, and specific surface characteristics are responsible for the decrease of the phosphorus adsorption process, when using a combination of Argisol pyrolyzed to carbon.

**Keywords:** Phosphorus fixation; Pyrogenic carbon; Organic matter.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui grandes áreas de solos agrícolas, que em geral são reconhecidos pela elevada fixação de fosfato. Também são caracterizados com alta acidez, e decomposição rápida da matéria orgânica do solo (MOS), resultante das altas temperaturas e umidade.

A fixação de fósforo nos solos pode ser influenciada pelo tipo e quantidade de minerais presente na fração argila, pela MOS e pela reação do solo (avaliada pelo seu pH e teores de cálcio e alumínio) (SANCHEZ; UEHARA, 1980; RODRIGUES, 1980).

A aplicação de material orgânico no solo poderia bloquear os sítios de adsorção de fósforo de maneira contínua e bastante efetiva (ANDRADE et al., 2003), assim diminuir a fixação.

Na Amazônia, entretanto, ocorre um tipo de solo conhecido por apresentar elevada fertilidade decorrente da presença de matéria orgânica carbonizada. Tais solos são conhecidos popularmente como terra preta de índio (TPA) ou também denominada de Terra Preta Antropogênica.

As TPA teriam sido produzidas pela ação do fogo no processo de oxidação parcial da matéria orgânica de origem vegetal e animal de resíduos gerados por populações pré-colombianas (CANNAPAN, 2007; DOMENE et al., 2014). Possuem alta atividade biológica, alto conteúdo de fósforo e significativa presença de carvão, comumente chamado de biocarvão, material quimicamente estável no solo.

A produção convencional que vem sendo desenvolvida para a produção de biocarvão, consiste em obtê-lo a partir da pirólise da biomassa, sua funcionalização e posterior enriquecimento, e finalmente, sua aplicação no solo como condicionante e/ou fertilizante. Se a pirólise for realizada na presença de solo, esses materiais, seja pela sua natureza volátil ou líquida, podem mover-se pelos poros do solo durante o processo de pirólise e reagir com a superfície dos argilominerais do solo, formando uma ou mais camadas de moléculas orgânicas com possibilidade de reduzir a adsorção de fosfato (ANDRADE et al., 2003) e aumentar a disponibilidade para as plantas.

Desse modo, e tendo em vista que as fontes de fósforo usadas atualmente são esgotáveis e que esse é um elemento requerido em grandes quantidades pelas plantas, justifica-se desenvolver tecnologias que visem a melhoria da gestão do fósforo. Caso esse processo se mostre viável, além de proporcionar o entendimento

do melhor aproveitamento do fósforo na maioria dos solos agrícolas do Brasil, consistirá em uma inovação na utilização de insumos disponíveis em todas as regiões brasileiras (resíduos de biomassa e solo) e de fácil reprodução, seja em escala artesanal ou industrial.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de adsorção de fósforo em Latossolo e Argissolo misturado com carbono pirolisado e como objetivos específicos (i) comparar a adsorção de fósforo em solo de Terra Preta de Índio e suas áreas adjacentes; (ii) quantificar as frações húmicas dos materiais pirolisado e; (iii) verificar o comportamento das doses de carbono orgânico pirolisado junto com solo na adsorção de fósforo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Fixação de fósforo no solo

No Brasil, grandes proporções dos solos agrícolas são pertencentes as classes Latossolos e Argissolos, que ocupam aproximadamente 58% de área territorial do país, sendo caracterizados como serem solos intemperizados, ácidos, de baixa a média fertilidade natural e, em vários sítios, saturados por alumínio (EMBRAPA, 2015). Por serem caracterizados com grau elevado de intemperismo, esses solos apresentam mineralogia da fração argila formada principalmente por minerais silicatados do tipo 1:1 e por hidróxidos e oxihidróxido de Fe e Al (FONTES et al., 2001).

Neste ambiente edáfico, há forte interação do fosfato com o solo, resultando na formação de compostos de baixa solubilidade ligados a diferentes combinações com Fe, Al e Ca ou adsorvidos quimicamente na superfície dos colóides minerais; processos que genericamente e de forma indistinta são denominados de fixação de fósforo (BECK; SANCHES, 1994; ROLIM NETO et al., 2004; SANDIM, 2012).

A precipitação ocorre quando se ultrapassa o produto de solubilidade do fosfato com diversas combinações de cátions metálicos, sendo uma reação lenta onde os ânions fosfato reagem com os cátions dissolvidos formando compostos insolúveis na forma de hidróxido de fosfato precipitado (SANCHEZ; UEHARA, 1980). Essa reação dependente de pH (SOUZA; LOBATO, 2003). Em meio ácido a precipitação do fosfato ocorre em meio a reação com os compostos de Al e Fe (SOUZA et al. 1991); e em ambiente alcalino com Ca (QUISPE, 2004) (Figura 1).

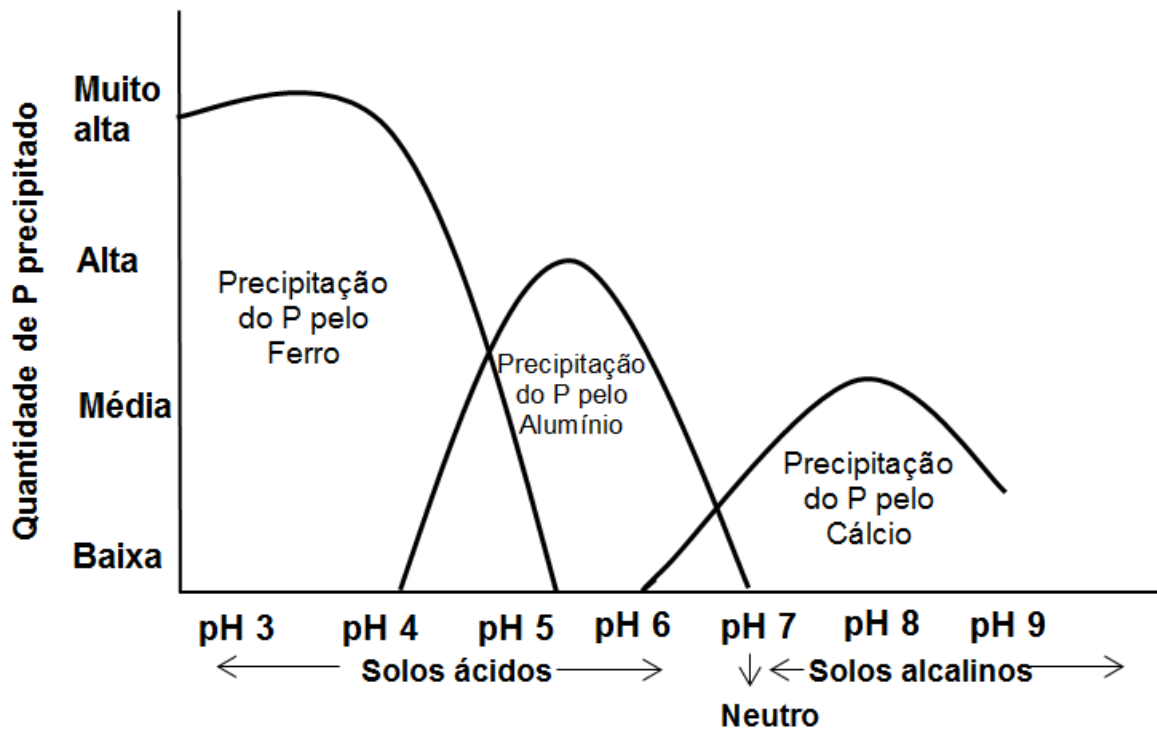


Figura 1 – Precipitação do fósforo em diferentes pH do solo. Fonte: Adaptado de Lopes (1989).

Por outro lado, a adsorção ocorre mesmo a muito baixas concentrações de fosfato na solução do solo, sendo um fenômeno físico-químico composto por uma fase rápida e uma fase lenta. Ocorre na superfície dos colóides minerais do solo, por meio de ligações eletrostáticas ou covalentes dos ânions fosfato com essas superfícies, formando compostos insolúveis (SPOSITO, 1989) que resultam na indisponibilidade do fosfato para as plantas (NOVAIS, SMYTH, 1999).

A interação dos grupos funcionais de superfície dos colóides do solo com o ânion fosfato resulta em um complexo de superfície, que podem ocorrer de duas formas: o complexo de esfera externa, denominado de adsorção não-específica e o complexo de esfera interna, denominado de adsorção específica (SPOSITO, 1989; SPARKS, 1995).

De acordo com Novais e Smith (1999) o fósforo é adsorvido à fase sólida predominantemente pelo mecanismo de adsorção específica. As forças presentes, nesse processo, são muito superiores, sendo similar às que conduzem à formação de compostos químicos, assim sendo os ânions de fosfato dificilmente serão desorvidos, tornando a adsorção específica praticamente irreversível.

Ainda segundo Novais e Smith (1999), a concentração iônica e o pH de equilíbrio do solo estão entre fatores que controlam a adsorção de fosfato no solo, pela sua capacidade de alterar tanto o ponto de carga zero, como as cargas elétricas do solo.

As formas iônicas do fosfato predominantemente adsorvidas são  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , as quais por meio de ligação covalente formam os complexos da esfera interna (Figuras 2) removendo os grupamentos  $\text{OH}^-$  da superfície do colóide e formando ligações de coordenação simples com o Fe ou Al presente nas superfícies dos óxidos de Ferro ou Al. (ATKINSON, et al. 1974; HINGSTON, 1972).

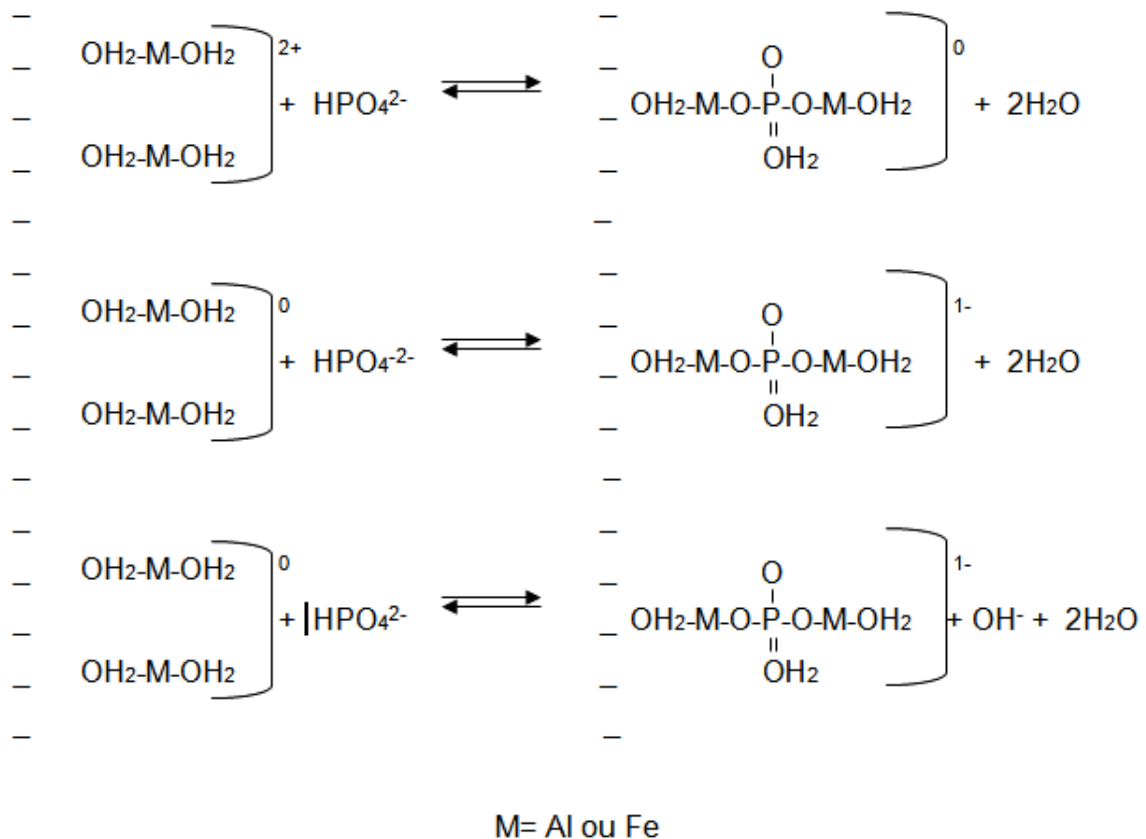


Figura 2 – Mecanismo de adsorção de fosfato. Fonte: Adaptado de Cornforth (2015).

A quantificação da fixação de fosfato no solo é realizada principalmente por meio de estudos de adsorção por meio de isotermas de adsorção definidas entre o P da solução e o P presente na fase sólida (OLSEN; WATANABE, 1957; NOVAIS; SMYTH, 1999). Essas isotermas têm sido utilizadas como uma forma de descrever matematicamente a quantidade de P adsorvida em uma fase sólida em relação a concentração de P em uma solução de equilíbrio.

De acordo com Giles et al. (1960) o sistema de classificação de isothermas para adsorção em soluções é dividido em quatro categorias (Figura 3):

- Tipo H: caracteriza alta afinidade do adsorvente pelo soluto;
- Tipo C: quando o soluto é adsorvido mais rápido que o solvente;
- Tipo S: a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente;

\_ Tipo L: indica alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente, sendo a que melhor representa as características de adsorção dos materiais geológicos em condições naturais (SPARKS, 2001; GILES et al., 1960).

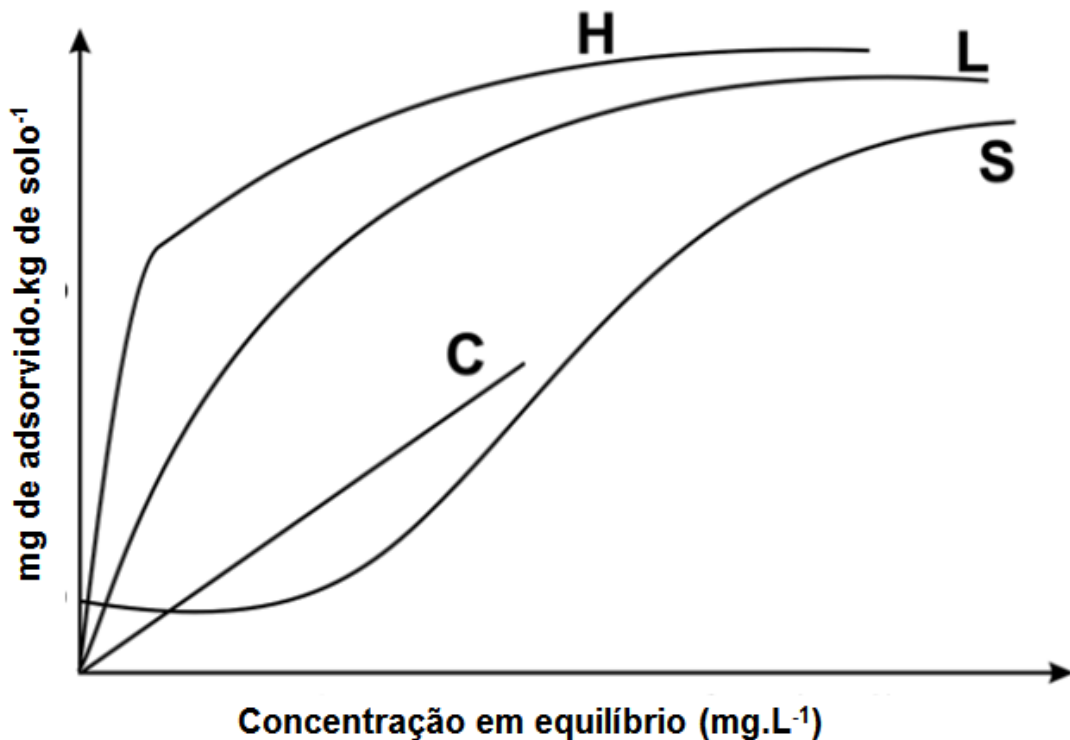


Figura 3 – Modelos clássicos de isothermas de adsorção. Fonte: GILES et al. (1960).

Dentre os modelos matemáticos mais utilizados nos estudos de adsorção de fosfato destaca-se a isoterma de Langmuir. O modelo matemático derivado da isoterma de Langmuir possibilita analisar a capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) e a constante relacionada com a energia de adsorção (EAP). Esses dois parâmetros matemáticos podem ser relacionados com as propriedades físicas e



químicas do solo, fornecendo assim, informações sobre as reações do P no solo (OLSEN; WATANABE, 1957; NOVAIS; SMYTH, 1999).

Dado que o mecanismo de adsorção caracteriza-se como fenômeno de superfície e, deste modo, o tamanho médio das partículas tem sido demonstrado ser também um dos principais fatores que atuam no controle da CMAP e da EAP. De acordo com Souza et al. (1991), quanto maior o teor de argila e mais intemperizado o solo, maior a quantidade de P retida na fase sólida, resultando assim em menor disponibilidade de P na solução do solo (SOUZA et al., 2006).

Outro fator que afeta a CMAP e a EAP consiste no tipo de íons adsorvidos na superfície do colóide mineral. Mello et al. (1989) relatam que para um mesmo tipo de argila, aquela que estiver mais saturada com íons de maior valência apresentará maior capacidade de adsorção de fósforo. A própria natureza do coloide natural também afeta a CMAP e a EAP, (BAHIA FILHO, 1982), o que explica nos filossilicatos a adsorção de P ser maior em argilas do tipo 1:1 (MOREIRA et al., 2006), e maior nos óxidos que nas argilas silicatadas (GAMA, 2002), principalmente porque as formas irregulares e porosas da estrutura mineral dos óxidos potencializam o efeito da adsorção (MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993).

## 2.2 Influência da matéria orgânica na adsorção de fósforo

A adsorção de fosfato pode também ser afetada competitivamente por grupamentos funcionais do húmus do solo (SANTOS et al., 2014). Por isto, a adoção de diferentes sistemas de manejo das culturas capazes de afetar a quantidade de matéria orgânica do solo (MOS) podem influenciar no processo a adsorção de P (TIRLONI et al., 2009).

Os ácidos orgânicos, provenientes de decomposição da MOS possuem funções bivalentes, uma vez que ela pode adsorver ou bloquear os sítios de adsorção P nas superfícies das argilas e dos óxidos de Fe e Al (SANYAL; DE DATTA, 1991). Existem alguns fatores que estão diretamente associados redução ou aumento da adsorção de P com o incremento de MOS, como (Figura 4):

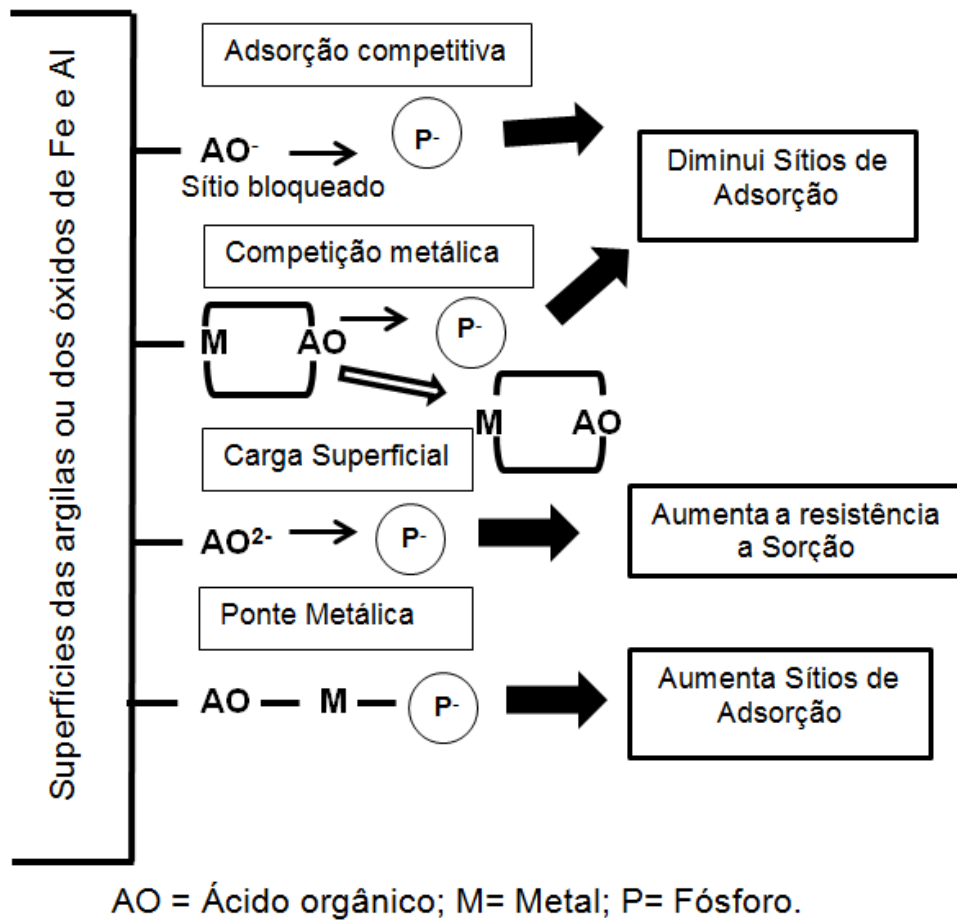


Figura 4 – Representação da competição entre ácidos orgânicos e fósforo, pelos sítios de adsorção no solo. Fonte: adaptado de Guppy et al. (2005).

- O aumento da competição entre ânions orgânicos e o fosfato pelos sítios de adsorção de fósforo, e pela formação de camadas de húmus ao redor dos óxidos de Fe e Al, pode minimizar a adsorção desses óxidos (ERICH et al., 2002). É considerado como o principal mecanismo de ação da matéria orgânica no aumento da disponibilidade de P (MATIAS, 2010). Isso ocorre, pois grande parte dos ácidos orgânicos tem caráter aniônico, sendo os grupos funcionais do material orgânico dependentes de pH, e em pH superior a 3,5 (valor de PCZ) predominam cargas negativas nesses grupos, por causa da dissociação do  $H^+$  e formação de água, podendo ocorrer competição entre esses ácidos orgânicos e os nutrientes aniônicos, no caso o fósforo, pelos sítios de adsorção, mantendo os nutrientes em formas mais disponíveis em solução;

- A formação de complexos organometálicos estáveis, entre os ácidos orgânicos com Fe e Al, numa larga amplitude de pH do solo (pH 4,0–7,0) (SPOSITO, 1989). A estabilidade destes complexos afeta a adsorção de P, sendo que, quanto

mais estáveis, maior é sua eficiência na redução da adsorção de P (CAJUSTE et al., 1996) e;

- O aumento da formação de pontes de ligações metálicas, aumentando a adsorção (GUPPY et al., 2005).

De acordo com Stevenson (1986) os ácidos orgânicos (ácidos húmicos – AH e ácidos fúlvicos – AF) de estrutura mais complexa, podem formar “superfície protetora” ao redor de óxidos de Fe e Al, dificultando a adsorção de fósforo. Em trabalho realizado por Nagarajah et al. (1970) verificaram que os sítios de adsorção da goethita podem ser bloqueados por AH, diminuindo a adsorção de P.

A participação dos ácidos orgânicos de elevada massa molecular na redução da adsorção de P precisa ser avaliada com cuidado, devido sua elevada concentração na solução do solo (MATIAS, 2010). Pushparajah (1998) sugere que em solos altamente intemperizados, a adsorção de P por AH ou AF pode minimizar os problemas associados à levada adsorção de P, devido à lenta decomposição destes complexos.

O efeito de bloqueio dos sítios de adsorção varia conforme a taxa de mineralização dessas substâncias húmicas (SH), que possuem papel importante na retenção de cátions nos solos (BAYER; MIELNICZUCK, 1999). A adsorção dos ácidos orgânicos e conseqüentemente a redução da fixação de P, no entanto, não dependem apenas da eficiência dos grupos carboxílicos, mas também da capacidade de esses ácidos complexarem Fe e Al livres em solução, os quais poderiam formar precipitados com P (MARTINS; ALVES, 2015). De modo que, Cessa et al. (2010), verificaram que redução da adsorção de P é mais significativa quando os ácidos orgânicos são incubados após a aplicação de P ou de forma simultâneas.

De acordo com Lima (2011) a aplicação do composto orgânico resultou em redução da adsorção de P pelo solo, conseqüentemente, aumentou a absorção do mineral pela cultura da cana-de-açúcar, atribuindo esse efeito às substâncias húmicas presentes nos composto.

Andrade et al. (2003) verificaram maior redução na adsorção do P com aplicação de diferentes ácidos orgânicos em Latossolos, podendo ter ocorrido a ligação entre fosfato e ácido. Hernandez et al. (1986), também, constataram diminuição desse fenômeno, sendo atribuído esse efeito à capacidade dos ácidos húmicos, málicos e oxálicos em competir com o P pelos sítios de adsorção. Segundo

Hue (1991) esse mecanismo ocorre por meio de ligações que se dão entre os grupos funcionais e as hidroxilas das superfícies dos óxidos de Fe ou de Al.

Sanyal e De Datta (1991), por outro lado, observaram correlações positivas entre o teor de MOS e a adsorção de P em razão, principalmente, do caráter aniônico da MOS que permite a formação de pontes de cátions com o Al, Fe e Ca, e por meio desse mecanismo o P seria adsorvido.

### 2.3 Terras Pretas de Índio

Alguns solos tropicais contêm em sua fração mineral pequenos fragmentos de carvão resultantes de queimas naturais ou da ação antrópica. Esses fragmentos de carvões constituem-se tem uma fração recalcitrante do carbono orgânico dos solos, com elevada resistência aos processos de oxidação biológica (SCHMIDT; NOACK, 2000). Esses carvões, por apresentarem ainda grupos funcionais ativos, favorecem a atividade microbiana em geral, além de reduzir a lixiviação de nutrientes e contribuir para a manutenção da fertilidade do solo (GLASER et al., 2007).

Os primeiros estudos que investigaram o uso de carvão para melhorar as características químicas e físicas nos solos concentraram-se na origem da fertilidade e da produtividade de sítios antropogênicos da Amazônia, popularmente chamada de terras pretas de índio antropogênica (TPA) (GLASER et al., 2001), cujos resultados indicaram que apesar de serem os solos originalmente distróficos, a presença do carvão resultava em melhoria de sua fertilidade, com boas produtividades mesmo na ausência de adubações. A melhoria da fertilidade foi associada as elevadas quantidades de partículas de carvões extremamente finas, provenientes da queima natural ou provocada por populações indígenas pré-colombianas (LEHMANN et al., 2003). Esses povos adotavam a queima da vegetação como prática de manejo das áreas cultiváveis (WOOD; McCANN, 2001).

Atualmente, muitas áreas com TPA vem sendo utilizadas pelas populações locais da Amazônia principalmente como pastagens. Entretanto, também são encontradas áreas destinadas à agricultura de subsistência, próximo de centros urbanos, com cultivo de frutas, legumes e hortaliças (KIM et al., 2007).

As TPA distinguem-se dos demais solos minerais por apresentarem características específicas resultantes de antigas atividades antrópicas (KÄMPF et al., 2003). Em relação à distribuição geográfica, ocorrem de forma de manchas

descontínuas na Amazônia Brasileira, sendo também encontrados na Colômbia, Peru, Guiana, Equador e Venezuela, localizados normalmente próximos aos cursos de água, em área de várzeas e terra firme (GERMAN, 2003; KERN et al., 2009; GLASER; BIRK, 2012). Comumente, os sítios arqueológicos localizam-se nas bacias de grandes rios da região (SOMBROEK et al., 2003) e estima-se que alguns sítios tenham mais de 7000 anos, apresentando três vezes mais N e P que os solos adjacentes e 18 vezes mais matéria orgânica (LAL, 2009).

Os solos com TPA são ricos em nutrientes, especialmente os macronutrientes P, Ca e Mg, o que explica seus sítios serem preferencialmente cultivados por agricultores ligados a agricultura familiar na Amazônia. Possuem, geralmente, elevados teores de matéria orgânica e nutriente, como N, P, K Ca (CUNHA et al., 2009). Entretanto, existe variação nas quantidades de nutrientes nas TPA, com valores elevados ou baixos de macro e micronutrientes (PESSOA JUNIOR et al., 2012).

Em relação ao fósforo nesses locais, têm-se altos teores (EMBRAPA, 2006). Entretanto, foi verificado menor quantidade desse nutriente nas plantas cultivadas nas TPA, em comparação aos cultivos adjacentes, que apresentam pouca quantidade de P (FALCAO; BORGES, 2006). Isto se explica porque em ambientes com menor disponibilidade de P, as plantas tendem a absorver menores quantidades do nutriente por terem uma utilização mais eficiente (VILAR et al., 2013).

De acordo com Pessoa Junior et al. (2012) o fósforo se destaca como mais importantes dentre os elementos diagnósticos das TPA. Entretanto, somente parte desse elemento está disponível na solução do solo, mesmo assim, com teores elevados em relação aos solos típicos da Amazônia.

Santos et al. (2013) encontraram valores elevados de P disponível, variando de 14 a 517 mg.kg<sup>-1</sup> no horizonte A observado na região sul do Estado do Amazonas. Quantidades intermediárias foram obtidas em regiões de TPA de Apuí, no Amazonas, que apresentaram, no horizonte superficial, teores de 166 a 33 mg.kg<sup>-1</sup> (AQUINO et al., 2016). Valores mais elevados foram encontrados por Silva et al. (2011) localizados na Bacia Sedimentar do Amazonas, entre Coari e Manaus-AM, revelou um conteúdo de P disponível em torno 955 mg kg<sup>-1</sup> de P, na camada de 20 a 30 cm de profundidade.

As TPA apresentam substâncias húmicas (SH) com propriedades diferentes quando comparados aos solos não antrópicos, sendo um dos motivos da elevada fertilidade desses locais (CUNHA et al., 2007; CUNHA et al., 2009). Essas SH apresentam elevada aromaticidade, possibilitando alta estabilidade, e ainda alta reatividade em função, principalmente, de grupos COOH presentes nestas moléculas (CUNHA et al., 2007).

## 2.4 Biocarvão

O termo biocarvão ou *biochar* (do inglês, denominação internacional) foi usado a partir dos estudos da matéria orgânica de TPA, sendo produzido pela pirólise do material lignificado na ausência ou presença moderada de oxigênio (O<sub>2</sub>), sob temperaturas de pirólise relativamente baixas (300 °C a 500 °C) (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Em sua produção têm sido utilizados diferentes fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, florestais, industriais, dejetos de animais (estercos) e lodos de esgoto (KOOKANA et al., 2011).

O biocarvão distingue-se do carvão vegetal por ser produzido com a intenção de ser aplicado ao solo (ALHO, 2012). Além dos benefícios diretos na melhoria da fertilidade do solo, podem também contribuir para sequestrar o CO<sub>2</sub> da atmosfera e armazená-lo no solo (LEHMANN et al., 2011).

A estrutura porosa de biocarvão pode aumentar a retenção de nutrientes e água, o que resulta em menos perdas por lixiviação e diretamente melhora a eficiência dos fertilizantes (LEHMANN, 2007; PETTER et al., 2012a). O biocarvão também contribui para aumentar a germinação e crescimento vegetativo por melhorar a disponibilidade de água no solo, favorecendo a produtividade das culturas (GLASER et al., 2001), sendo também um excelente condicionador e substrato para a produção de mudas devido a sua natureza físico-química (MARIMON-JUNIOR et al., 2012). Sua aplicação no solo tem sido verificada ser altamente benéfica: Medeiros Júnior (2007) verificou que a utilização de 5 ton.ha<sup>-1</sup> de biocarvão sem fertilizantes aumentou a produtividade em quase 100%.

Outros autores também encontraram resultados semelhantes. De acordo com Major et al. (2005) a adição de biocarvão possibilitou aumento de 53% da biomassa de plantas de arroz. Oguntunde et al. (2004), analisando plantios de milho com

aplicação de biocarvão, observaram acréscimo na produtividade de grãos de milho de 91% e na biomassa de 44%.

O biocarvão também pode ser adicionado ao solo junto com vários nutrientes (PETTER, 2010). Steiner et al. (2007), utilizando a combinação de biocarvão e fertilizante, obtiveram o dobro na produtividade de arroz.

O biocarvão, entretanto, pode apresentar diferentes efeitos nos solos, dependendo das composições físicas e químicas, pois essas características estão ligadas a temperatura da pirólise e ao material de origem (TROMPOWSKY et al., 2005). Sendo que altas temperaturas implicam no aumento da área superficial específica (NGUYEN et al., 2010) e segundo Steiner et al. (2007) essas características podem interferir nos tipos e nas taxas das reações químico-físicas do solo, como sorção-dessorção, precipitação-dissolução e redução do fósforo.

As gramíneas, os resíduos de grãos e palhas, em geral, produzem biocarvão com alto teor de cinza, quando comparados aos produzidos com material lenhoso. Entretanto, mesmo com a possibilidade de ser produzido a partir de diferentes biomassas e em condições variadas de pirólise, alto teor de carbono e sua estrutura aromática são propriedades constantes (NÓBREGA, 2011). Segundo o mesmo autor, a produção utilizando plantas lenhosas possui alto teor de carbono, pouco nitrogênio e baixa capacidade de troca catiônica (CTC).

O biocarvão é composto principalmente de C, H e N (PETTER et al., 2012b). De acordo com Brown (2009) os principais constituintes desse material são: o carbono fixo, matéria volátil, teor de cinzas e umidade, sendo que as proporções desses constituintes definem seu funcionamento e comportamento físico e químico.

Também pode ser encontrado minerais em biocarvões produzidos a partir de resíduos, entre eles:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , KCl,  $\text{CaSO}_4$ , nitratos, óxidos e hidróxidos (PARR; SULLIVAN, 2005; AMONETTE; JOSEPH, 2009). Elementos como fósforo, sódio e magnésio podem estar presente em quantidades consideráveis, como por exemplo, em biocarvões produzidos a partir de palha de trigo como matéria-prima (XU et al., 2014).

De acordo com Piccolla (2013) os ácidos de superfície atuam aumentando a disponibilidade de P, sendo proporcional às quantidades de ácidos adicionados e o tipo de agrupamento químico. Pois os grupos dos ácidos cítricos (tricarboxílico), por exemplo, são mais eficientes que o ácido oxálico (dicarboxílico) na redução adsorção/fixação de P no solo (ANDRADE et al.; 2003). Em biocarvões, a presença

de grupos carboxílicos, que são mais efetivos na redução da adsorção de P, é maior em relação a grupos fenólicos (MUKHERJEE et al., 2011).

#### 2.4 Produção do biocarvão

Para produzir biocarvão existem dois sistemas de tempo, rápido e lento, sendo a diferença em relação à taxa e duração. Na pirólise lenta, geralmente as temperaturas usadas são menores (KOOKANA et al., 2011).

O biocarvão é um produto parcialmente carbonizado, pois a sua síntese é realizada a temperaturas baixas, de até 500 °C, o que impede a completa carbonização da biomassa, tendo os grupos funcionais preservados, reduzindo a necessidade de uma ativação (OLESZCZUK et al., 2012).

Conforme Nóbrega (2011) o biocarvão é produzido a partir da pirólise da biomassa, por meio do processo de decomposição térmica, obtendo materiais sólidos (combustível sólido: biocarvão propriamente dito), líquidos (combustível líquido: bioóleo, alcatrão) e gasosos (gases efluentes, glioxal, ácidos acético e fórmico, entre outros). As proporções obtidas ao final do processo de pirólise variam de acordo com o tempo, temperatura e das características da biomassa utilizada (Tabela 01). Deste modo, a quantidade do produto final depende da matéria prima utilizada e do método empregado (TANGER et al., 2013).

Tabela 1 – Proporção dos produtos obtidos em diferentes condições de pirólise, tempo e temperatura

<b>Tipo</b>	<b>Condições</b>	<b>Líquido (%)</b>	<b>Sólido (%)</b>	<b>Gás (%)</b>
Pirólise rápida	Temperatura de processo moderada (cerca de 500 °C), curtos tempos de residência (< 2 segundo).	75	12	13
Pirólise intermediária	Temperatura moderada (em torno de 500 °C), tempo de residência do vapor quente moderado (10-20 segundo).	50	20	30
Pirólise lenta (carbonização)	Baixas temperaturas (400-450 °C), Longos tempos de residência (pode ser de horas ou dias).	30	35	35

Fonte: Adaptado Zhang et al. (2010).



De acordo com Hossain et al. (2011), o rendimento do biocarvão é reduzido conforme o aumento da temperatura, 300 °C obtendo 72,3% de rendimento e 57,9% a 500 °C. Agrafioti et al. (2013), avaliando a produção de biocarvão em diferentes temperaturas e intervalos de tempos, verificou que menor rendimento foi a 500 °C, com 90 minutos de pirólise e o máximo aos 300 °C, com o menor tempo.

Baixas temperaturas (200 a 400 °C) no processo de pirólise resultam em biocarvões com pH ácido, enquanto materiais alcalinos são obtidos quando altas temperaturas são empregadas (HOSSAIN et al., 2011). De acordo com resultados de Piccolla (2013) o material produzido em baixas temperaturas possui acidez total (representada pelos grupos oxigenados ácidos de superfície) cerca de 6 a 7 vezes maior do que materiais obtidos em temperaturas maiores (450 e 650 °C), assim estes ácidos estão presentes em maior quantidade em materiais pouco modificados pelo efeito da temperatura de pirólise.

Conforme a temperatura de carbonização aumenta, a estrutura do carvão vai se aproximando àquela do grafite, cadeia carbônica aromática pouco funcionalizada. Portanto, quanto menor a razão entre o hidrogênio e o carbono, maior a resistência do biocarvão a termodegradação e estabilidade (CUNHA et al., 2007). Segundo Agrafioti et al. (2013) há diminuição da quantidade de nitrogênio e hidrogênio com a elevação da temperatura durante a fase de pirólise.

Gaskin et al. (2008) verificaram que a elevação temperatura diminui a CTC. Entretanto, Singh et al. (2010) verificaram que nas temperaturas mais altas a CTC aumentou. Essas divergências se devem à ausência de métodos padronizados de determinação da CTC do biocarvão, proveniente de matérias-primas e temperaturas diferentes, dificultando a comparação dessa característica (PICCOLLA, 2013).

Durante a pirólise ocorre a transformação do fósforo orgânico em inorgânico e a elevação da temperatura gera o enriquecimento de sais de P solúveis em ácido, até 700 °C, acima disso, começa a ocorrer volatilização de P (DE LUCA, 2009). Ocorrendo menor disponibilidade de P com o aumento da temperatura de pirólise, em razão da alta resistência à mineralização do biocarvão (NGUYEN; LEHMANN, 2009). O fósforo disponível em biocarvões predomina na forma inorgânica e está ligado diretamente ao teor de cinzas (WANG et al., 2012).

Em geral, a produção do biocarvão é feita separado do solo (MIMMO et al., 2014; XU et al., 2014). Contudo, os gases e o alcatrão produzidos durante o processo de pirólise não são inertes e estes compostos podem se ligar ao material

pirolisado. (BHANDARI et al 2014). Assim, se a produção for realizada com partículas de argilas distribuídas em sua superfície, pode-se aumentar o poder de adsorção dos gases e alcatrão produzidos durante o processo de pirólise (YAO et al., 2014).

As capacidades de adsorção dos coloides minerais dependem em grande parte da porosidade e área superficial específica (PICCOLLA, 2013), sendo também o processo afetado pela própria superfície específica do biocarvão e seus subprodutos, uma vez que quanto maior a superfície do biocarvão, maior a remoção dos compostos gasosos (DONNOT et al., 1991). De modo, Matoso (2014) considera que a pirólise do biocarvão pode ser realizada junto com o solo para o aproveitamento dos gases alcatrão e aumento do poder reativo do produto final.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras das camadas superficiais de dois solos do município de Cabixi, em Rondônia, correspondendo a amostras de um Latossolo e um Argissolo.

Os locais de amostragem foram selecionados em decorrência da presença de sítios de terra preta antropogênica (TPA) também conhecida localmente como terras pretas de índio, os quais atualmente vinham sendo cultivados com pastagens de *Brachiaria sp.* As amostras foram retiradas no local de ocorrência da TPA e em suas adjacências, também cultivada com pastagens da mesma gramínea.

As amostras foram coletadas em duas camadas: camada superficial, na profundidade de 0 a 20 cm, e camada subsuperficial, na profundidade de 40 a 60 cm, as quais foram codificadas como camada superficial "A" (CA) e camada subsuperficial "B" (CB), respectivamente.

Os solos destas camadas, foram acondicionados em sacos plásticos de rafia com capacidade de 60 kg e depois foram deixados a secar à sombra, sendo posteriormente peneirados em peneira com malha de 4 mm. Após a secagem e primeira peneiragem, de cada solo foram tomadas subamostras, as quais foram secas em estufa de circulação de ar, a temperatura de 50 °C, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm, consistindo na terra fina seca ao ar (TFSA).

Nas amostras de TFSA foram então quantificados o pH (H<sub>2</sub>O), teor de fósforo disponível e potássio disponível por extração com solução de Mehlich 1, cálcio, magnésio e alumínio trocáveis em solução de KCl 1M, acidez potencial em solução tamponada de acetato de cálcio a pH 7,2 (Tabela 1), e as frações granulométricas areia, silte e argila, estimadas pelo método da pipeta (Tabela 2). Foram também calculados a soma de bases, pelo somatório dos teores de K disponível, Ca e Mg trocáveis, a CTC a pH 7, pelo somatório da soma de bases e acidez potencial, a saturação de alumínio, pela razão entre o teor de alumínio trocável e a soma de bases e a saturação de bases, pela razão entre a soma de bases e a CTC a pH 7,2.

Tabela 1 – Características químicas dos solos de Terra Preta Antropogênica e de áreas adjacentes, coletados em áreas de Latossolo e Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Solo	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	CTC	M	V
		mg dm <sup>-3</sup>		----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					----- % -----	
P_TPA	6,5	769,4	1,1	17,6	2,5	6,1	0,0	27,3	0	77
P_CA	4,9	0,5	0,1	1,1	0,6	7,7	0,6	9,6	23	19
P_CB	4,7	2,9	0,0	0,4	0,2	6,9	0,6	7,6	48	8
L_TPA	5,8	92,2	0,4	6,0	1,4	5,9	0,0	13,7	0	57
L_CA	5,1	3,5	0,1	0,2	0,2	3,6	0,9	4,1	48	13
L_CB	4,9	1,8	0,0	0,1	0,1	3,4	1,4	3,7	84	6

P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA; L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA.

Tabela 2 – Distribuição granulométrica dos solos de Terra Preta Antropogênica e de áreas adjacentes, coletados em áreas de Latossolo e Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Solo	Argila	Areia	Silte
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
P_TPA	80	494	426
P_CA	442	386	172
P_CB	577	291	133
L_TPA	92	773	134
L_CA	100	848	52
L_CB	102	822	76

P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA; L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA.

Subamostras dos solos coletados na camada subsuperficial dos dois solos adjacentes as TPAs foram misturadas com diferentes proporções de carbono orgânico e submetidas a processo de pirólise. Como fonte de carbono orgânico utilizou-se a sacarose p.a. (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>; peso molecular: 342,31). Escolheu-se a sacarose como fonte de carbono orgânico para o processo de pirólise para evitar contaminações de fosfato ou outras fontes de fósforo.

As misturas de sacarose com solo foram feitas nas proporções (massa de sacarose/massa de solo) de 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10. Essas diferentes misturas foram depois levadas a mufla, em atmosfera com presença de oxigênio, para o processo de pirólise lenta, adotando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até

a temperatura final de 350 °C, sendo esta temperatura mantida por 120 min. Após este tempo, a mufla foi desligada para o resfriamento dos materiais.

Depois do resfriamento da mufla, os materiais sólidos produzidos foram acondicionados em dessecador para resfriamento, por aproximadamente 1 hora. Ao sólido produzido, resultando em uma mistura de biocarvão e solo, denominamos L-tecnosolo ou P-tecnosolo, respectivamente, para o produto da pirólise da sacarose com a camada superficial do Latossolo e do Argissolo.

Nos ensaios foram utilizados os L-tecnosolos e P-tecnosolos das misturas de sacarose e solo de 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10, os quais foram denominados, respectivamente, de LB\_1\_2, LB\_1\_4; LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10 para a série das misturas sacarose-solo das amostras do Latossolo e PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10, para a série das misturas sacarose-solo nas amostras do Argissolo.

Adicionalmente, foram também avaliados a amostra de TPA, os solos das camadas superficiais e subsuperficiais de cada um dos locais de coleta (Latossolo e Argissolo), os quais se constituíram em três tratamentos controle para cada material de solo estudado.

O delineamento experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições, em esquema fatorial  $2 \times 5 + 3 + 3$ , que corresponde respectivamente a dois diferentes solos adjacentes do horizonte B, cinco proporções da mistura de sacarose com solo no processo de pirólise (1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10 ( $\text{g.g}^{-1}$ )), e os três tratamentos controle adicionais para cada tipo de solo (Apêndice A).

Os tecnosolos e as amostras de solos de TPA e dos solos adjacentes nas camadas superficiais e subsuperficiais foram submetidas ao fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas (SH) conforme procedimento proposto por Benites *et al.* (2003), em triplicatas.

Por esse fracionamento, foram obtidas as frações huminas (Hum), ácidos húmicos (FAH) e ácidos fúlvicos (FAF). Para isto, as amostras de solo ou de tecnosolo foram tratadas com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>, agitadas manualmente e deixadas em repouso por 24 h. Após esta etapa, as mesmas foram centrifugadas a 5.000 g por 20 minutos, sendo repetido o procedimento por mais duas vezes.

A seguir, o pH do extrato alcalino foi ajustado para 1,0 pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e deixado para decantar durante 18 h. As amostras foram centrifugadas, separando-se o material acidificado, o qual teve seu volume aferido para 50 ml com água destilada, constituindo-se na fração de ácidos fúlvicos. Sobre a parte precipitada foram adicionados NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e aferidos o volume para 50 ml usando água destilada, constituindo-se esta na fração ácidos húmicos. O material restante nos tubos de centrífuga foi considerado como a fração humina.

A quantificação de carbono nos extratos das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina foram feitas por meio da oxidação do C com dicromato de potássio e titulação do excesso, com sulfato ferroso amoniacal (YOEMANS; BREMNER 1988). Dos teores de cada fração de SH foi verificada a relação FAH/FAF e a relação entre as frações no extrato alcalino (FAF + FAH = EA) e humina, obtendo-se a relação EA/Hum (BENITES et al., 2003).

Os tecnosolos e as amostras de solos de TPA e dos solos adjacentes nas camadas superficial e subsuperficial também foram submetidas a determinação da superfície específica pelo método etileno glicol monoetil éter (EMEG), segundo Heilman et al.(1965), EMBRAPA (1979) e com modificações de Cihacek e Bremner (1979).

Para isto, as amostras foram previamente passadas em peneira de 60 meshes e secas durante uma noite em estufa à 105 °C. Foi pesado 1,0 g de amostra e adicionado 1,2 mL de EMGE, seguido com vácuo em dessecador com CaCl<sub>2</sub>, efetuando-se pesagens a intervalos de seis horas, até obtenção de massa constante.

A superfície específica total (SE) do solo foi obtida pela seguinte expressão:

$$SE (m^2 /g) = a / 0,000286 \times b$$

Em que:

**a:** peso do EMEG retido pela amostra e;

**b:** peso da amostra seca em estufa a 105°C.

Os tecnosolos e as amostras de solos de TPA e dos solos adjacentes nas camadas superficial e subsuperficial foram submetidas a ensaio de adsorção de fosfato.

Para o ensaio da adsorção de fosfato, foram tomadas amostras de 2 g de solo ou do material pirolisado (tecnosolo), as quais constituíram-se da matriz adsorvente, e as quais foram adicionadas em tubo de ensaio com volume de 50 ml.

A cada tubo adicionou-se 20 mL de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ , com concentrações de P, nas seguintes concentrações iniciais: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de P, sendo utilizado para o preparo das soluções com diferentes concentrações de fósforo, o sal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

A mistura da matriz adsorvente com as soluções com concentrações crescentes em P foram mantidas em equilíbrio pelo período de 24 h, em mesa agitadora, a temperatura constante. Posteriormente à agitação, os tubos foram transferidos para geladeira para facilitar a sedimentação do material sólido e separação da solução de equilíbrio (solução sobrenadante), a qual foi posteriormente analisada quanto ao teor de P por espectrofotometria (BRAGA; DEFELIPO, 1972).

Para a determinação por espectrofotometria foi tomada uma alíquota do sobrenadante, com volume de 1 mL, transferindo-a para tubo de ensaio; a seguir, adicionou-se 5 mL de solução sulfomolibdica, 2 mL de solução de ácido ascórbico a 20% e completou-se o volume até 50 mL com água destilada. A mistura resultante foi agitada e a seguir, deixada em repouso por 10 minutos. As leituras de fósforo na solução foram realizadas por espectrofotômetro com filtro vermelho com máxima transmissão a 660 nm.

A quantidade de P adsorvida foi determinada pela diferença entre a quantidade desse elemento presente na solução em equilíbrio (depois de 24 h de agitação) e o valor da concentração de P adicionado. O procedimento analítico foi repetido três vezes.

A partir dos dados médios da quantidade de P adsorvida ao solo em função das concentrações e P em equilíbrio, foi feito o ajuste pela equação de Langmuir para a construção dos isothermas de adsorção, obtido pelo modelo hiperbólico da equação de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957):

$$x/m = (abC)/(1 + aC)$$

Em que:

$x/m$ : Valor de P adsorvido ao solo, em mg P (x)/g solo (m);

b: Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) do solo, em  $\text{mg.g}^{-1}$  de P no solo;

C: Concentração de P na solução de equilíbrio, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;

a: constante de energia de adsorção de P ao solo, em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

As constantes **a** e **b** foram estimadas por meio da linearização da equação hiperbólica de Langmuir, que corresponde a:  $C/(x/m) = 1/(ab) + (1/b)C$ . A CMAP (**b**) foi determinada pelo valor inverso da declividade da reta, ou seja,  $1/b$ , enquanto a constante de energia de adsorção (**a**) pela relação entre a declividade da reta e a interseção da mesma com o eixo y, sendo  $1/(ab)$  (NOVAIS et al., 2007; SOARES; CASAGRANDE, 2009).

Os dados de CMAP, EAP, COT, FAF, FAH e Hum foram analisados estatisticamente. Primeiro, foi realizada a verificação da normalidade dos resíduos pelo teste de Shapiro-Wilk e da homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett. Não houve necessidade de transformação de dados. Em seguida, foram submetidos às análises de variância pelo teste F e realizadas as comparações de médias pelo teste Scott-Knott.

Os valores resultantes da linearização foram submetidos à análise de regressão para estimar os parâmetros do modelo de isotermas de adsorção de Langmuir.

A regressão também foi usada para verificar o comportamento das doses de carbono orgânico, em relação aos dados de fracionamento químico quantitativo das SH, CMAP e EAP. Sendo que todos dos resultados foram testados ao nível de significância de 5%.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A terra preta de índio (TPA) associada ao Argissolo (P\_TPA) apresentou o maior teor de carbono orgânico total (COT,  $p < 0,05$ ), como os solos com carbono pirolisado (tecnosolos) apresentando quantidades intermediárias e proporcionais a quantidade de carbono adicionada no início do processo de pirólise (Tabela 3).

O alto teor de carbono na TPA, mesmo estando em solos de ambiente equatorial quente e úmido, pode ser atribuído à dificuldade da oxidação de carvões pirogênicos resultantes provavelmente da atividade dos povos indígenas pré-colombianos (CUNHA, 2007; GLASER, 2007).

Com relação as frações húmicas da matéria orgânica, foi verificado o predomínio da fração humina nas amostras de P\_TPA (Tabela 3), seguindo também essa fração a mesma tendência observada para o carbono orgânico total quanto aos tecnosolos. Cunha et al. (2007) ao estudarem a composição das substâncias húmicas de solos com horizonte A antrópico encontraram o predomínio das FAH e Hum em detrimento do FAF, considerada a fração mais solúvel e móvel.

Com relação as frações FAH/FAF, as maiores proporções foram observadas na P\_TPA e, em seguida, nos tecnosolos. Isso pode indicar que esses tratamentos tiveram maior perda da fração mais solúvel, FAF (BENITES et al., 2003), o que poderia ser atribuído aos processos de transformação de húmus que ocorre nos solos antropogênicos, mas dificilmente ao processo de pirolise dos tratamentos com tecnosolos.

Portanto, é razoável supor que esses resultados indicam que o carbono pirogênico formado na TPA, como também aquele formado nos tecnosolos, apresentam baixa solubilidade em álcali, ficando concentrados na fração humina.

A relação EA/H foi utilizada por Benites et al. (2003) como indicativo de processos de iluviação da matéria orgânica do solo. Segundo esses autores, a mobilidade de carbono no solo estaria associada a valores para a EA/H inferiores a 1 nos horizontes superficiais, devido à presença nestes horizontes de ácidos mais solúveis (FAF).

Como nos tecnosolos não houve possibilidade de eventos de iluviação, os baixos valores para a relação EA/H (Tabela 3) são explicadas unicamente pelo maior teor de humina.

Tabela 3 – Valores médios dos teores das frações das substâncias húmicas e as relações entre frações dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Tratamentos	COT	FAF	FAH	Hum	FAH:FAF	EA/Hum
	----- g/kg -----					
P_TPA	64,11 a	10,47 a	18,35 a	31,93 a	1,76 a	0,90 b
P_CA	20,16 c	7,04 c	5,36 c	5,62 d	0,76 c	2,22 a
P_CB	12,86 e	5,17 d	2,71 d	3,80 e	0,53 c	2,08 a
PB_1_2	54,32 b	9,04 b	10,60 b	31,93 a	1,17 b	0,61 c
PB_1_4	16,92 d	3,04 e	3,68 d	9,00 b	1,23 b	0,75 c
PB_1_6	12,95 e	2,97 e	3,23 d	6,92 c	1,14 b	0,90 b
PB_1_8	13,53 e	2,13 f	2,97 d	8,39 b	1,41 b	0,62 c
PB_1_10	11,83 f	2,45 f	2,52 d	5,45 d	1,03 b	0,91 b
CV (%)	1,59	7,12	10,2	4,65	22,46	11,71

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de teste Scott-Knott. P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA; PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10: mistura de sacarose com solo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; COT: Carbono orgânico total; FAF: Frações de ácidos fúlvicos; FAH: Frações de ácidos húmicos; Hum: huminas; EA: extrato alcalino = FAF +F AH; EA/Hum: (FAF + FAH)/Hum.

Diferente do que aconteceu no Argissolo, os tecnossolos produzidos com amostras do Latossolo resultam em maior teor de carbono orgânico total, mesmo em relação a TPA ( $p < 0,05$ ) (Tabela 4).

Ainda, comparando-se a TPA formada em Argissolo comparativamente aquela observada no Latossolo, observa-se que no Latossolo a formação de carbono orgânico foi menor, o que pode ser atribuído a vários fatores, desde o tempo de formação deste material, como também ao Latossolo ser um ambiente mais favorável a lixiviação e a maior oxidação da matéria orgânica. Observou também que não houve diferença nas frações de FAF e de FAH entre as camadas superficial e subsuperficial do Latossolo adjacente a TPA (Tabela 4), concordando com resultados também observados em Latossolos de região tropical de clima úmido (CUNHA et al., 2009). De forma semelhante ao observado no Argissolo, a L\_TPA também, apresentou maior predomínio da fração humina (Tabela 4).

Cunha et al. (2009) tem associado à perda seletiva da fração mais solúvel (AF) em Latossolos a maiores valores para as relações FAH:FAF nestes solos. Lima (2001)

também verificou em TPA na Amazônia a predominância das frações mais estáveis (FAH e Hum), com menor contribuição das frações mais solúveis e móveis (FAF).

Tabela 4 – Valores médios dos teores das frações das substâncias húmicas e as relações entre frações dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnossolo, coletados em áreas Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Tratamentos	COT	FAF	FAH	Hum	AH:AF	EA/Hum
	----- g/kg -----					
L_TPA	20,65 d	5,88 b	5,75 c	6,84 d	0,98 b	1,72 a
L_CA	5,58 g	1,74 e	1,87 d	1,91 g	1,09 b	1,94 a
L_CB	6,36 g	1,87 e	1,94 d	1,99 g	1,04 b	1,95 a
LB_1_2	62,61 a	8,72 a	12,47 a	38,33 a	1,43 a	0,55 c
LB_1_4	32,99 b	5,30 b	7,50 b	20,60 b	1,42 a	0,62 c
LB_1_6	21,80 c	4,07 c	6,01 c	12,03 c	1,48 a	0,84 c
LB_1_8	11,04 e	3,81 c	2,39 d	5,45 e	0,63 c	1,14 b
LB_1_10	9,34 f	2,52 d	1,74 d	3,98 f	0,69 c	1,09 b
CV (%)	2,26	9,20	9,63	4,22	12,01	17,78

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de teste Scott-Knott. L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA; LB\_1\_2, LB\_1\_4, LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10 mistura de sacarose com solo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; COT: Carbono orgânico total; FAF: Frações de ácidos fúlvicos; FAH: Frações de ácidos húmicos; Hum: huminas; EA: extrato alcalino = FAF +F AH; EA/Hum: (FAF + FAH)/Hum.

Nos dois processos de produção de tecnossolos, tanto para as amostras do Argissolo como aquelas do Latossolo, o incremento de maior quantidade de carbono na mistura solo inicial antes do início do processo de pirólise, resultou em maior quantidade de carbono orgânico total (Tabela 5).

Os valores da relação EA/H apresentaram correlação negativa para os tecnossolos, tanto no Argissolo quanto no Latossolo (Tabela 5). Indicando que quanto mais carbono orgânico colocado na mistura inicial, maior a proporção de fração insolúvel em álcali que será formada ao final do processo de pirólise.

Tabela 5 – Equações do carbono orgânico total e da relação entre o extrato alcalino-humina e seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), dos tecnosolos, coletados em áreas Argissolo e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Variáveis	PB		LB	
	Equação	$R^2$	Equação	$R^2$
COT	$y = 108,42x - 2,85$	0,93**	$y = 133,43x - 2,91$	0,99**
EA/Hum	$y = -0,517x + 0,88$	0,33*	$y = -1,397x + 1,17$	0,72**

\*, \*\*significativos a 5 e 1 %, respectivamente; COT: Carbono orgânico total; EA/Hum: extrato alcalino/Humina; PB: mistura de sacarose com Argissolo da camada subsuperficial com nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente. LB: mistura de sacarose com Latossolo da camada subsuperficial com nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente.

Por outro lado, os valores médios do fracionamento das substâncias húmicas nos tecnosolos, quando apresentadas em porcentagem, indicam que as proporções foram similares a todas as combinações de carbono e solo, tanto para o Latossolo quanto ao Argissolo. A fração humina, a menos solúvel, teve percentuais acima de 40% e o ácido flúvico, que apresenta mais solubilidade, foi menor que 20% para todos os tratamentos (Figura 5). Isso mostra que mesmo pirolisando o solo com diferentes doses de carbono, são mantidas, em geral, as mesmas porcentagens de substâncias húmicas no solo.

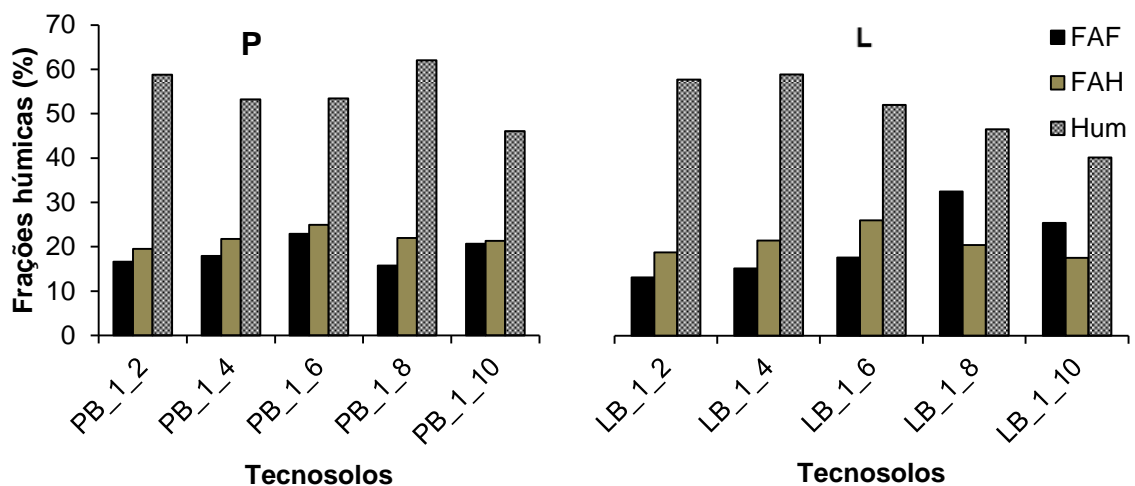


Figura 5 – Valores médios em porcentagem dos teores das frações das substâncias húmicas (SH) de tecnosolos, coletados em áreas Argissolo (A) e Latossolo (B) sob pastagem, no município de Cabixi-RO.

PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10: mistura de sacarose como Argissolo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10. LB\_1\_2, LB\_1\_4, LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10: mistura de sacarose com Latossolo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10.

O processo de pirolise aumentou a superfície específica somente dos tecnosolos com maior quantidade de carbono, nos dois solos avaliados. Nas amostras com pouca quantidade houve a diminuição da superfície específica (Tabela 6).

Tabela 6 – Valores médios dos teores das superfícies específicas dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnosolo, coletados em áreas de Argissolos e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Tratamento	St (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tratamento	St (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
P_TPA	68,88 d	L_TPA	29,94 b
P_CA	104,63 a	L_CA	27,21 b
P_CB	62,30 d	L_CB	22,61 b
PB_1_2	82,58 b	LB_1_2	51,27 a
PB_1_4	74,95 c	LB_1_4	29,20 b
PB_1_6	66,61 d	LB_1_6	17,44 c
PB_1_8	54,35 e	LB_1_8	17,18 c
PB_1_10	47,24 f	LB_1_10	12,97 c
<b>CV (%)</b>	3,68	-	14,34

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de teste Scott-Knott. P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA; PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10: mistura de sacarose com Argissolo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA; LB\_1\_2, LB\_1\_4, LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10 mistura de sacarose com Latossolo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente;

De acordo com Piccolla (2013) as capacidades de adsorção dos coloides minerais se correlacionam diretamente com a porosidade e área superficial específica.

Os valores dos coeficientes de correlação de Person obtidos, a partir das equações linearizadas de Langmuir (Tabelas 5 e 6), indicam que os modelos de adsorção (Figura 6) foram significativamente capazes de estimar a adsorção de P nos solos, corroborando outros trabalhos (MATIAS, 2010; PICCOLLA, 2013). No Argissolo os valores de CMAP variaram de 1395,01 a 2752,56 mg kg<sup>-1</sup>. No Latossolo os valores de CMAP variaram de 693,62 a 1123,00 mg kg<sup>-1</sup>.

Esse comportamento é semelhante aos que foram observados por diversos autores (VALLADARES et al., 2003; FALCÃO; SILVA, 2004; ROLIM NETO et al.,

2004; CHAVES et al., 2007; XU et al., 2014). Na fase inicial de rápida adsorção de P no solo, há uma atração eletrostática inicial (BARROW, 1985), seguida pela adsorção por oxidróxidos, por meio de troca de ligantes (PARFITT, 1978; BARROW, 1985; SANYAL; De DATTA, 1991).

No Argissolo, as quantidades máximas de adsorção de fósforo foram muito superiores aquelas observadas para o Latossolo, e no caso das amostras de Argissolos, foi também observado efeito dos procedimentos de preparo dos tecnosolos (Figura 6). Entretanto, nas amostras do Latossolo, as quantidades máximas de P adsorvido foram pouco afetadas pelos procedimentos de preparado dos tecnosolos (Figura 6).

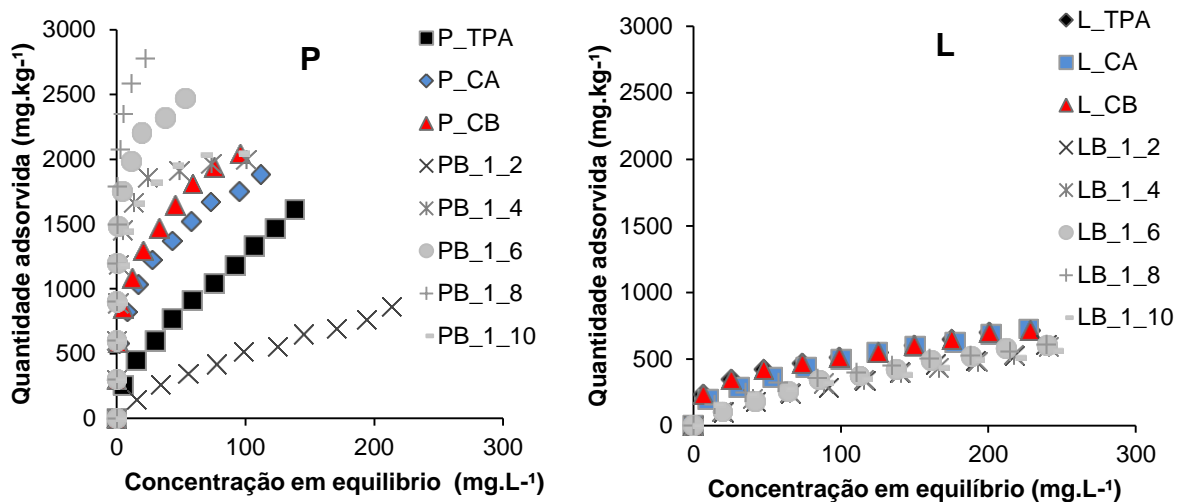


Figura 6 – Médias da capacidade de adsorção de fósforo dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnosolo, coletados em áreas Argissolo (P) e Latossolo (L) sob pastagem, no município de Cabixi-RO.

P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA. PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10: mistura de sacarose com solo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA; LB\_1\_2, LB\_1\_4, LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10: mistura de sacarose com Latossolo da camada subsuperficial nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente.

Comparando os tratamentos controles (P\_CB e L\_CB) com os tecnosolos, verifica-se que no Argissolo houve diminuição da adsorção, em alguns tratamentos e no Latossolo a CMAP foi igual ( $p>0,05$ ) ou superior ( $p<0,05$ ) em relação às doses de carbono orgânico aplicado (Tabelas 7 e 8).

Tabela 7 – Equações de Langmuir, seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), com o coeficiente de variação, CMAP e EAP fósforo dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnosolo, coletados em áreas Argissolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Solo	Equação de Langmuir	$R^2$	CV	CMAP (mg.kg <sup>-1</sup> )	EAP (mg.cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>
P_TPA	$C/x/m = 0,2616C + 18,8778$	86,00**	9,01	2269,01 b	0,0135 d
P_CA	$C/x/m = 0,2132C + 6,60182$	98,04**	7,94	1932,84 c	0,0977 d
P_CB	$C/x/m = 0,1626C + 5,80894$	97,16**	8,33	2104,49 c	0,1261 d
PB_1_2	$C/x/m = 5,7847C + 0,71289$	84,20**	9,88	1395,01 d	0,0066 d
PB_1_4	$C/x/m = 0,1539C + 10,3417$	76,80**	19,77	1991,92 c	0,7295 c
PB_1_6	$C/x/m = 0,0645C + 4,60867$	73,35**	23,26	2427,21 b	1,2459 b
PB_1_8	$C/x/m = 0,0199C + 1,53075$	62,08**	19,45	2752,56 a	3,5757 a
PB_1_10	$C/x/m = 0,1421C + 9,37833$	79,56**	16,98	2057,50 c	0,6921 c

\*, \*\*significativos a 5 e 1 %, respectivamente; P\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Argissolo; P\_CA: camada superficial de um Argissolo adjacente a TPA; P\_CB: camada subsuperficial de um Argissolo adjacente a uma TPA; PB\_1\_2, PB\_1\_4, PB\_1\_6, PB\_1\_8 e PB\_1\_10: mistura solo da camada subsuperficial com sacarose nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; CMAP: capacidade máxima de adsorção de P; EAP: Energia de Adsorção de P.

Tabela 8 – Equações de Langmuir, seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), com o coeficiente de variação, CMAP e dos solos de Terra Preta Antropogênica, de áreas adjacentes e tecnosolo, coletados em áreas Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO.

Solo	Equação de Langmuir	$R^2$	CV	CMAP (mg.kg <sup>-1</sup> )	EAP (mg.cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>
L_TPA	$C/x/m = 0,8285C + 58,3782$	92,32**	11,31	1123,00 a	0,0098 c
L_CA	$C/x/m = 1,0107C + 35,3006$	96,44**	5,90	877,36 b	0,0157 b
L_CB	$C/x/m = 1,0815C + 1,08151$	98,11**	7,36	791,07 b	0,0259 a
LB_1_2	$C/x/m = 1,0465C + 143,561$	76,30**	9,35	1136,49 a	0,0042 d
LB_1_4	$C/x/m = 1,1853C + 115,666$	85,25**	11,61	890,66 b	0,0063 d
LB_1_6	$C/x/m = 1,0064C + 122,234$	81,36**	9,73	1117,44 a	0,0049 d
LB_1_8	$C/x/m = 1,2580C + 53,5979$	95,67**	8,85	744,35 b	0,0135 b
LB_1_10	$C/x/m = 1,3960C + 72,2176$	92,26**	7,23	693,62 b	0,0116 c

\*, \*\*significativos a 5 e 1 %, respectivamente; L\_TPA: camada superficial de 0 a 20 cm de uma TPA em um Latossolo; L\_CA: camada superficial de um Latossolo adjacente a TPA; L\_CB: camada subsuperficial de um Latossolo adjacente a uma TPA; LB\_1\_2, LB\_1\_4, LB\_1\_6, LB\_1\_8 e LB\_1\_10: mistura solo da camada subsuperficial com sacarose nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente; CMAP: capacidade máxima de adsorção de fosfato; EAP: Energia de Adsorção de fosfato.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que diferentes formas de carbono presentes no solo podem tanto intensificar ou bloquear os sítios de adsorção P (SANYAL; DE DATTA, 1991).

Esse processo de adsorção pode ter sido afetado pela própria superfície específica do composto orgânico e seus subprodutos, como o alcatrão e os gases provenientes da pirolise, uma vez que quanto maior a superfície do biocarvão, maior a remoção dos compostos gasosos (DONNOT et al., 1991).

Os resultados neste estudo indicam que a capacidade de adsorção de fósforo está correlacionada com as frações de substâncias húmicas da MOS nos dois solos avaliados, revelando o importante papel da matéria orgânica na redução da adsorção de fósforo. Avaliando a adsorção de fósforo em solos de várzea, Guilherme et al. (1993) obtiveram uma correlação positiva significativa entre a CMAP e o teor de matéria orgânica, indicando a importância da matéria orgânica como fonte de elétrons para as reações de redução.

O teor médio da CMAP dos tecnosolos teve comportamento diferente para os dois solos estudados (Tabela 9). No Argissolo as maiores doses implicam em menores quantidades ( $p < 0,05$ ) de fósforo adsorvido e no Latossolo ocorre o contrário, sendo uma relação inversamente proporcional (Tabela 9). O teor médio da EAP dos tecnosolos teve comportamento semelhante para os dois solos (Tabela 9). Doses maiores de carbono implicou em menor quantidade de energia de adsorção ( $p < 0,05$ ). Entretanto, no Latossolo teve valores numa faixa menor, variando 0,0042 a 0,0135 mg cm<sup>-3</sup> e no Argissolo a EAP ficou entre 0,0066 e 3,5757 mg cm<sup>-3</sup>.

Tabela 9 – Equações da capacidade máxima e energia de adsorção de fósforo e seus coeficientes de determinação ( $R^2$ ), dos tecnosolos, coletados em áreas Argissolo e Latossolo sob pastagem, no município de Cabixi-RO

Variáveis	PB		LB	
	Equação	$R^2$	Equação	$R^2$
<b>CMAP</b>	$y = -2623,23x + 2723,82$	0,70**	$y = 885,79x + 714,26$	0,49**
<b>EAP</b>	$y = -4,91851x + 2,37351$	0,34*	$y = -1,3936x + 1,1662$	0,49**

\*, \*\*significativos a 5 e 1 %, respectivamente; CMAP: capacidade máxima de adsorção de fósforo; EAP: energia de adsorção de fósforo; PB: com mistura do Argissolo da camada subsuperficial com sacarose nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente. LB: mistura do Latossolo da camada subsuperficial com sacarose nas proporções 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10, respectivamente

As diferenças de energias de ligação dependem do tipo de sítio adsorvente (PARFITT, 1978) e do grau de sua saturação com P (RHEINHEIMER et al., 2003; BARROW, 2008). Dependendo do grau de saturação do solo com P, fazem com



que a quantidade e o tipo de sítios adsorventes variem, alterando, portanto a energia de ligação a esses sítios e a possibilidade de dessorção do P.

É comum encontrar na literatura correlação significativa e positiva entre o teor de argila e a CMAP dos solos (LIMA, 2001; VALLADARES et al., 2003; FALCÃO; SILVA, 2004; MOREIRA et al., 2006). Alguns autores consideram que o teor de argila é o principal responsável por variações de fixação de fósforo (MENDOZA, 1986; SINGH; GILKES, 1991; MOUGHLI et al., 1993), sendo comumente encontradas relações significativas e positivas entre o teor de argila e a CMAP dos solos. A fração de argila é a porção mais ativa para esse fenômeno devido à sua alta área superficial específica (NOVAIS; SMYTH, 1999; VALLADARES et al., 2003).

Neste trabalho os solos com maior teor de argila, o Argissolo (Tabela 1), também apresentaram maior CMAP. Além desse fator, a CMAP pode ter sofrido influência de outras características dos solos como, por exemplo, as químicas e/ou mineralógicas na adsorção de P (MOREIRA et al., 2006). Entretanto, é necessária maior diversidade dos solos estudados, para analisar futuramente a adsorção de P nos solos com mesma classificação da região.

Portanto, a pirólise do biocarvão realizada junto com o solo para o aproveitamento dos gases e do alcatrão, implicou em diminuição da adsorção nos Argissolos. Sendo que o efeito da MOS na redução da fixação de fósforo pelos solos, também, está relacionado com a sua ação bloqueadora dos sítios de adsorção, dificultando o acesso do P (ALMEIDA et al., 2003). Em trabalho de Fontes et al. (2001) explicam que o mecanismo de bloqueio ocorre devido ao recobrimento dos óxidos de ferro por moléculas dos ácidos húmicos.

## 5 CONCLUSÕES

A utilização da pirolise do solo com diferentes doses de carbono, a baixas temperaturas, mantém porcentagens das frações húmicas semelhante nos solos.

O modelo de Langmuir consegue descrever satisfatoriamente a adsorção do fósforo para os Argissolos, Latossolos e tecnosolo.

O uso de da mistura carbono pirolisado com solo é eficiente somente nos Argissolo, em que ocorre a diminuição da capacidade máxima de adsorção de fosforo, com o aumento da quantidade de carbono.

No Latossolos o uso de carbono implica no aumento da adsorção de fósforo.

As substancias húmicas e a superfície específica são características responsáveis pelo processo de diminuição da adsorção de fósforo, quando se usa a combinação de Argissolo com carbono pirolisado.

## REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 101, n. 1, p. 72-78, 2013.
- ALHO, C. F. B. V. **Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus sp* e *Eucalyptus sp***. 2012. 44 f. Dissertação (mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.
- ALMEIDA, J. A., TORRENT, J. AND BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.6, p.985-1002. dez./2003.
- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management**. London: Earthscan, 2009. chap. 2, p. 13-29.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 6, p. 1003-1011, 2003.
- AQUINO, R. E.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; OLIVEIRA, I. A.; BAHIA, A. S. R. S.; SANTOS, L. A. C. Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, Amsterdam, v. 262, p. 35-44, 2016.
- ATKINSON, R. J.; PARFITT, R. L.; SMART, R. St. C. Infrared study of phosphate adsorption on goethite. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, Londres, v. 70, p. 1472-1479. 1974.
- BAHIA FILHO, A. F. C. **Índices de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas**. 1982. 179p. (Tese de Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1982.
- BARROW, N. J. Reaction of anions and cations with variable charge soils. **Advances Agronomy**, San Diego, v. 38, p. 183-230, 1985.
- BARROW, N. J. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, p. 900-910, 2008.
- BAYER, C.; MIELNICKZUC, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. O (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. cap. 2, p. 09-23.
- BECK, M. A.; SANCHEZ, P. A. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleudult. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.58, p.1424-1431, 1994.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo.** Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2003. 7 p. (Comunicado Técnico, 16).

BHANDARI, P. N.; KUMAR, A.; BELLMER, D. D.; HUHNE, R. L. Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas. **Renewable Energy**, Sweden, v. 66, p. 346-353, 2014.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Relações entre formas de fósforo inorgânico, fósforo disponível e material vegetal em solos sob vegetação de cerrado: I. Trabalhos de laboratório. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 19, p. 124-136, 1972.

BROWN, R. Biochar production technology. Biochar for environmental management. **Science and Technology**, Washington, v. 12, n. 1, p. 127-146, 2009.

CAJUSTE, L. J.; LAIRD, R. J.; CAJUSTE, B. L. J. CUEVAS, B. G. Citrate and oxalate influence on phosphate, aluminium and iron in tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v.27, p. 1377-1386, 1996.

CANNAVAN, F. de S. **Diversidade das comunidades bacterianas em solos de terra preta antropogênica da Amazônia Central e Oriental.** 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em ecologia aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2007.

CESSA, R. M. A.; VITORINO, A. C. T.; CELI, L.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Adsorção de fósforo em frações argila na presença de ácido fúlvico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 5, p. 1535-1542, 2010.

CHAVES, L. H. G.; CHAVES, I. B.; MENDES, J. S. Adsorção de fósforo em materiais de Latossolo e Argissolo. **Caatinga**, Mossoró, v.20, n.3, p.104-111, 2007.

CIHACEK, L. J.; BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.43, p.821- 822, 1979.

CORNFORTH, I. S. **The fate of phosphate fertilisers in soil.** Department of Soil Science, Lincoln University. Disponível em: <<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/soils/2D.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2015.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, Amazonas, v. 37, n. 1, p. 91-98, 2007.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; CANELLAS, L. P.; RIBEIRO, L. P.; BENITES, V. M.; SANTOS, G. A. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.33, p.85-93, 2009.

DE LUCA, T. H. I.; MACKENZIE, M. D.; GUNDALE, M. J. Biochar effects on soil nutrient transformations. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.) **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. chap. 14, p. 251–270.

DOMENE, X.; MATTANA, S.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Medium-term effects of corn biochar addition on soil biota activities and functions in a temperate soil cropped to corn. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 72, p. 152-162, 2014.

DONNOT, A.; MAGNE, P.; DEGLISE, X. Kinetic parameters of the cracking reaction of tar from wood pyrolysis; comparison of dolomite with industrial catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 22, p. 47-59, 1991.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análise de solo**. Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1979.

EMBRAPA. **Solo**: Extensão e distribuição dos solos. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fesi63xh02wx5eo0y53mhyx67oxh3.html>>. Acesso em 17 de nov 2015.

ERICH, M.S.; FITZGERALD, C.B.; PORTER, G.A. The effect of organic amendments on phosphorus chemistry in a potato cropping system. **Agriculture Ecosystems and Environment**, Zurich, v. 88, p. 79-88, 2002.

FALCÃO, N. P. S.; BORGES, L. F. Efeito da fertilidade de terra preta de índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí (*Carica papaya* L.). **Acta Amazônica**, Manaus, v. 36, n. 4, p. 401-406, 2006.

FALCÃO, N. P. S.; SILVA, J. R. A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. **Acta Amazônica**, Manaus, v.34, n.3, p. 337-342, 2004.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n.3, p.627-646, 2001.

GAMA, M. A. P. **Dinâmica do fósforo em solo submetido a sistemas de preparo alternativos ao de corte e queima no nordeste paraense**. 2002. 96p. (Tese de Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

GASKIN, J.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K.; BIBENS, B. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers**, St. Joseph, v. 51, n. 6, p. 2061-2069, 2008.

GERMAN, L. A. Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 111, n. 2, p. 307-331, Fev. 2003.

GILES, C. H.; MACEVAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies on adsorption. **Journal of the Chemical Society**, v. 6, p. 3973-3993, 1960.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, London, v. 362, p. 187–196, 2007.

GLASER, B.; BIRK, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Washington, v. 82, p. 39-51, 2012.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

GUILHERME, L. R. G.; RENÓ, N. B.; MACHADO, R. A. F.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Sorção de fósforo em solos de várzea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 1993, Goiânia. **Anais...** Goiânia: SBCS, 1993.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W.; BLAMEY, F.P.C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.43, p.189-202, 2005.

HEILMAN, M. D.; CARTER, D. L; GONZALEZ, C. L. The ethylene glycol monethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. **Soil Science**, Madison, v.100, p.409-413, 1965.

HERNANDEZ, D. L; SIEGERT, G.; RODRIGUEZ, J. V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p.1460-1462, 1986.

HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M. QUIRK, J. P. Anion adsorption by gibbsite and goethite. 1. The role of the proton in determining the adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, Baltimore, v. 23, p. 177-192. 1972.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 92, n. 1, p. 223-228, 2011.

HUE, N. V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. **Soil Science**, Madison, v. 152 n. 6. p. 463-471, 1991.

KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; SOMBROEK, W.; KERN, D. C.; CUNHA, T. J. F. Classification of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon. In: LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WOODS, W. I (Ed.). **Amazonian Dark Earths: Origin, properties, management**. Dordrecht: Kluwer, 2003. p.77-102.

KERN, D. C., N. KÄMPF, W. I. WOODS, W. M. DENEVAN, M. L. COSTA, E F. J. L. FRAZÃO. Evolução do conhecimento em Terra Preta de Índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, E. N.; WOODS, W. I. (Ed.). **As terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 72-81.

KIM, J. S.; SPAROVEK, G.; LONGO, R. M.; MELO, W. J.; CROWLEY, D. Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 39, n. 1, p. 684-690, 2007.

KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; ZWIETEN, L. V.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 112, n. 3, p. 103-143, 2011.

LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 60, n. 2, p. 158-169, 2009.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, Silver Spring, v. 5, n. 7, p. 381-387, 2007.

LEHMANN, J. RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. Sterling, VA: Earthscan, 2009. 416p.

LEHMANN, J.; SILVA JUNIOR, J. P.; STEINER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, London, v. 249, n. 2, p. 343-357, 2003.

LIMA, C. Disponibilidade de fósforo para a cana-de-açúcar em solo tratado com compostos orgânicos ricos em silício. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 12, 2011.

LIMA, H. N. **Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia ocidental**. 2001. 176 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

MAJOR, J.; DITOMMASO, A.; LEHMANN, J.; FALCÃO, N. P. S. Weed dynamics on Amazonian Dark Earth and adjacent soils of Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 111, n. 1, p. 1-12, 2005.

MARIMON-JUNIOR, B. H.; PETTER, F. A.; ANDRADE, F.; MADARI, B. E.; MARIMON, B. S.; SCHOSSLER, T. R.; GONCALVES, L. G. V.; BELÉM, R. S. Produção de mudas de jiló em substrato condicionado com Biochar. **Comunicata Scientiae**, Bom Jesus, v. 3, n. 2, p. 108-114, 2012.

MARTINS, J. D. L.; ALVES, M. S. Substâncias húmicas da matéria orgânica e adsorção de fósforo em solos tropicais. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.4, n. 1, p.232-245, 2015.

MATIAS, G. C. S. **Eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados em solos com diferentes capacidades de adsorção de fósforo e teores de matéria orgânica**. Piracicaba, 2010. 174 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2010.

MATOSO, S. C. G. Biocarvão: possibilidades e implicações de uso na agricultura. In: WADT, P. G. S.; MARCOLAN, A. L.; MATOSO, S. C. G.; PEREIRA, M. G. (Ed.). **Manejo dos solos e a sustentabilidade da produção agrícola na Amazônia Ocidental**. Porto Velho: Núcleo Regional Amazônia Ocidental da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2014. p. 53-73.

MEDEIROS JÚNIOR, J. C. **Uso do fino do carvão vegetal e da adubação potássica na produção de berinjela (*Solanum melongena* L.) em Latossolo Amarelo antropico da Amazônia central**. 2007. 63 p. Dissertação (mestrado em Biologia tropical e recursos naturais) – Instituto Nacional de Pesquisas de Amazônia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2007.

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; NETTO, A. C.; KIEHL, J. C. **Fertilidade do solo**. 3. ed. São Paulo: Nobel, 1989. 400p.

MENDOZA, R. E. Isotermas de adsorción de fósforo en suelos argentinos. II- Aplicabilidad de las isotermas e interrelación de sus parâmetros com variâbles de suelo y planta. **Ciencia del Suelo**, Santa Fe, v. 2, p.117-124, 1986.

MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Tucson, v.58, p.107-123, 1993.

MIMMO, T.; PANZACCHI, P.; BARATIERI, M.; DAVIES, C. A.; TONON, G. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*miscanthus giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. **Biomass Bioenergy**, Oxford, v. 62, p. 149-57, 2014.

MOREIRA, F. L. M.; MOTA, F. O. B.; CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, B. M.; BOMFIM, G. V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agrônômica**, Ceará, v.37, n.1, p.7-12, 2006.

MOUGHLI, L.; WESTFALL, D. G.; ALI BOUKHIAL. Use of adsorption and buffer capacity in soil testing for phosphorus. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, p.1959-1974, 1993.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, Amsterdam, v. 163, n. 3/4, p. 247-255, 2011.



NAGARAJAH, S.; POSNER, A. M.; QUIRK J. P. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. **Nature**, London, v. 288, p. 83-85, 1970.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; MASIELLO, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 44, p. 3324-3331, 2010.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 846-853, 2009.

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. 201. 35 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior de Agricultura, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo: isoterma de adsorção. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V. V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade de solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de solo, 2007. cap. 8, p. 472-537.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, J.T. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 1999. 399 p.

OGUNTUNDE, P. G.; FOSU, M.; AJAYI, A. E.; GIESEN, N. V. Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 39, n. 4, p. 296-299, 2004.

OLESZCZUK P.; HALE, S. E.; LEHMANN, J. CORNELISSEN, G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, n. 1, p. 84-91, 2012.

OLSEN, E.R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the langmuir isotherm. **Soil Science Society of America**, Proceedings, v. 21, p. 144-149. 1957.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p1-46, 1978.

PARR, J. F.; SULLIVAN, L. A. Soil carbon sequestration in Phytoliths. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 37, n. 1, p. 117-124, 2005.

PESSOA JUNIOR, E. S. F.; SOUZA, W. B.; SOUZA, K. S.; PIO, M. C. S. SANTANA, G. P. Terra preta de índio na região Amazônica. **Scientia Amazonia**, Manaus, v. 1, n. 1, p. 1-8, fev. 2012.

PETTER F. A.; MADARI, B. E.; SILVA, M. A. S.; CARNEIRO, M. A. C.; CARVALHO, M. T. D.; MARIMON, B.; PACHECO, L. P. Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, p. 699-706, 2012b.

PETTER, F. A. **Biomassa carbonizada como condicionador de solo: aspectos agrônômicos do seu uso em solos de cerrado**. 2010. 130f. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) – Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E.; SOLER, M. A. S.; CARNEIRO, M. A. C.; CARVALHO, M. T. M.; MARIMON-JUNIOR, B. H.; PACHECO, L. P. Soil fertility and agronomic response of rice to biochar application in the Brazilian savannah. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 5, p. 699-706, 2012a.

PICCOLLA, C. D. **Características químicas de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo**. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PUSHPARAJAH, E. Nutrient management and challenges in managing red and lateritic soils. In: SEHGAL, J.; BLUM, W.E.; GAJBHIYE, K.S. (Ed.). **Red and lateritic soils**. Rotterdam: Balkema, 1998. p.293-304.

QUISPE, J.F.S. **Eficiência agrônômica de fosfatos com solubilidade variável em água em solos distintos quanto a capacidade de fixação de fósforo**. 2004. 57p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 41-49, 2003.

RODRIGUES, M. R. **Fatores que afetam a fixação de fosfatos nos solos do Estado de São Paulo**. 1980, 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980.

ROLIM NETO, F. C; COSTA, L. M.; CORRÊA, M. M.; FERNANDES FILHO, E. I.; IBRAIMO, M. M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 953-964, 2004.

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. (Ed.). **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: ASA; CSSA; SSSA, 1980. chap. 17, p. 471-514.

SANDIM, A. S. **Disponibilidade de fósforo em função da aplicação de calcário e silicatos em solos oxidicos**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, Botucatu, 2012.

SANTOS, L. A. C; CAMPOS, M. C. C.; AQUINO, R. E. ;BERGAMIN, A. C.; SILVA, D. M. P.; MARQUES JUNIOR, J.; FRANÇA, A. B. C. Caracterização de terras pretas arqueológicas no sul do estado do Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, p. 825-836, 2013.

SANTOS, L.S. et al. Efeito do grau de moagem, do tipo de frasco e do volume vazio sobre a variabilidade analítica do Fósforo extraído pelos métodos mehlich-1 e mehlich-3. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.38, p.1478-1486. 2014.

SANYAL, S. K.; De DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science**, New York, v.16, p.1-120, 1991.

SCHMIDT, M.W.I.; NOACK, A.G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. **Global Biochemical Cycles**, Washington, v. 14, p. 777-793, 2000.

SILVA, F. W. R.; LIMA, H. N.; TEIXEIRA, W. G.; MOTTA, M. B.; SANTANA, R. M. Caracterização química e mineralogia de solos antrópicos (terras pretas de índio) na Amazônia Central. Rev. Bras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 3, p. 673-681, 2011.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South-Western Australia. **Australian Journal of Research Solo**, East Melbourne, v. 29, n. 5, p.603-618, 1991.

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

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C Adsorção e modelos. In: RIBEIRO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; CANTALICE, J. R. B.; RIBEIRO FILHO, M. R. (Ed.). **Tópicos em ciências do solo**. 6. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. p. 71-201.

SOMBROEK, W. G.; RUIVO, M. L.; FEARNSIDE, P. M.; GLASER, B.; LEHMANN, J. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B.; WOODS, W.I. (Ed.). **Amazonian Dark Earths: origin, properties, and management**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p.125-139.

SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. Adubação fosfatada em solos da região do Cerrado. **Informações Agronômicas**, Planaltina, v. 102, p. 1-16, 2003. Encarte Técnico

SOUZA, J. A.; CURTI, N.; GUEDES, G. A. A. Relação entre mineralogia e adsorção de fósforo em alguns latossolos sob cerrado do planalto central. **Ciência e Prática**, Brasília, DF, v. 15, p. 103-111, 1991.

SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F.; BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 975-983, 2006.

SPARKS D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. **Geoderma**, Amsterdam, v. 100, n. 1, p. 303-319, 2001.

SPARKS, D. L. Sorption phenomena on soils. In: Sparks, D. L. (Ed.). **Environmental soil chemistry**. San Diego: John Wiley, p.99-139, 1995.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACÊDO, J. L. V.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, London, v. 291, n. 1, p. 275-290, 2007.

STEVENSON, F.J. **Cycles of: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley, 1986. 380p.

TANGER, P.; FIELD, J. L.; JAHN, C. E.; DEFOORT, M. W.; LEACH, J. E. Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 4, n. 218, p. 1-19, 2013.

TIRLONI, C.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; TIRLONI, D.; COIMBRA, D. S. Disponibilidade de fósforo em função das adições de calagem e de um bioativador do solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 4, p. 977-984, 2009.

TROMPOWSKY, P. M.; BENITES, V. de M.; MADARI, B. E.; PIMENTA, A. S.; HOCKADAY, W. C.; HATCHER, P. G. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 36, n. 11, p. 1480-1489, 2005.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v.62, n.1, p.111-118, 2003.

VILAR, C. C.; VILAR, F. C. M. Comportamento do fósforo em solo e planta. **Revista Ciências Exatas e da Terra e Ciências Agrárias**, Ponta Grossa, v. 8, n. 2, p. 37-44, dez, 2013.

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M.; BISHOP, P. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 357, n. 1/2, p. 173-187, 2012.

WOODS, W. I.; MCCANN, J. M. El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía In: HIRAOKA, M.; MORA, S. (Ed). **Desarrollo Sostenible en la Amazonía**. Abya Ayala, Quito, Ecuador. p. 23-30. 2001.

XU, G.; SUN, J.; SHAO, H.; CHANG, S. X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, v. 62, p. 54-60. 2014.

YAO, Y.; GAO, B.; FANG, J.; ZHANG, M.; HAO, C.; ZHOU, Y.; CREAMER, A. E.; SUN, Y.; YANG, L. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 242, p. 136-143, 2014.

YOEMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 19, n. 13, p 1467-1476, 1988.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, Belton, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010.

## Apêndice A – Desenho esquemático dos tratamentos:

