FELIPE AUGUSTO REIS GONÇALVES

MODOS DE APLICAÇÃO DE FÓSFORO NA CULTURA DA CENOURA E ADSORÇÃO IÔNICA EM BIOCHAR DE BATATA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

RIO PARANAÍBA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

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

T
G635m
2018

Gonçalves, Felipe Augusto Reis, 1993-
Modos de aplicação de fósforo na cultura da cenoura e adsorção iônica em biochar de batata / Felipe Augusto Reis Gonçalves. – Rio Paranaíba, MG, 2018.
viii, 50f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Roberto Ferreira de Novais.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa Campus Rio Paranaíba.
Inclui bibliografia.

1. Biochar. 2. Localização de P. 3. Reuso de P.
I. Universidade Federal de Viçosa Campus Rio Paranaíba. Instituto de Ciências Agrárias. Mestrado em Agronomia-Produção Vegetal (campus CRP). II. Título.

635.13

FELIPE AUGUSTO REIS GONÇALVES

MODOS DE APLICAÇÃO DE FÓSFORO NA CULTURA DA CENOURA E ADSORÇÃO IÔNICA EM BIOCHAR DE BATATA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de fevereiro de 2018.

Andre Mundstock Xavier de Carvalho
(Coorientador)

Leonardo Angelo de Aquino
(Coorientador)

Jairo Tronto

Roberto Ferreira Novais
(Orientador)

Aos meus pais, Sebastião Osair Gonçalves
e Maria de Fátima dos Reis Gonçalves,
pelo amor e carinho. Ao meu irmão
Victor Afonso Reis Gonçalves
pelo apoio e companheirismo.
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar sabedoria e paciência em diversas circunstâncias de pressão e descontentamento, além de me proteger, iluminar e abençoar em todos os momentos.

Aos meus pais e a todos familiares pelo amor, carinho, compreensão, incentivo e apoio incondicional.

À Mayara, por ser uma excelente companheira de todas as horas. Por toda sua paciência, compreensão, palavras de ânimo, auxílio, tanto físico quanto psicológico, dentre tantas outras formas de apoio. Sem dúvida, você foi essencial neste percurso.

À Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, ao seu corpo docente, direção e administração por proporcionarem a realização deste sonho. Em especial à Sinara e a Lais pelas inúmeras dúvidas e questões solicitadas, das quais elas sempre se propuseram a ajudar da melhor maneira possível.

À todos professores e mestres da pós-graduação que contribuíram para meu crescimento como pesquisador e profissional.

Ao professor e orientador Roberto Ferreira Novais, pela oportunidade de trabalhar com ele, o qual sempre foi um ídolo, por tudo que ele já fez e faz pela pesquisa e pela agronomia. Gostaria de agradecê-lo pelo enorme conhecimento transmitido nestes dois anos, além de sua paciência, apoio, confiança e assídua orientação prestada.

Ao professor e coorientador Andre Mundstock Xavier de Carvalho, pela amizade, paciência, compreensão, preocupação e enorme auxílio prestado em vários momentos e problemas durante o curso, sejam eles pessoais ou intrínsecos da dissertação. Além dos diversos conhecimentos transmitidos e conselhos. Sou imensamente grato.

Ao professor e coorientador Leonardo Angelo Aquino, pela amizade, auxílio técnico e disponibilidade para transmissão de inúmeros ensinamentos práticos, teóricos e pessoais. Por sua prestatividade constante durante o curso em diversos quesitos, meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Jairo Tronto, pelo auxílio nas atividades relacionadas à química, disponibilização de seu laboratório, equipamentos e materiais, assim como nas caracterizações químicas realizadas. Além da participação da banca de defesa.

À Sarah Novais e ao Gustavo Franco pela enorme prestatividade e auxílio de ambos para realização do segundo capítulo.

À toda equipe e profissionais do Instituto de Pesquisa Agrícola do Cerrado (IPACER) pela disponibilização da área, produtos, equipamentos e mão-de-obra para montagem e condução do experimento de campo.

À todo corpo técnico prático (Bruno, Danilo e Paulo) pela amizade e auxílio prestado quando solicitado.

À todos técnicos de laboratório (Jader, Roberta, Vander, Vinicius) e profissionais do CRP pela contribuição nas atividades ligadas à química. Em especial ao Jader e a Roberta, pelo enorme comprometimento, preocupação e auxílio em diversas análises, e na interpretação e descrição de resultados.

Aos colegas do mestrado (em especial Caio, Darlan, Diarly, Felipe Takao, Felipe Xavier, João, Lucas, Luciano, Rodrigo) aos membros e ex-membros do grupo de pesquisa SINP (Carlos, Guilherme Anthony, Guilherme Vieira, Iandra, Ilídio, John, Junia, Luiz Dianin, Luiz Otávio, Luiz Paulo, Marcelo Senoski, Maria Elisa, Paulo Otávio, Priscila Aquino, Roubles, Talita, Thaisa e Vitor), aos amigos presentes e distantes da 5ª Turma de Agronomia da UFV-CRP agradeço pelos momentos de auxílio, conversa, incentivo e amizade. Em especial, agradeço ao Marcelo Senoski, pela extrema demonstração de companheirismo e amizade, você foi essencial nesta conquista.

Aos amigos e colegas das repúblicas EC e AF (Luiz Dianin, Victor Afonso, Gustavo Soares, Rafael Fernandes, Mateus, João Neto, Matheus Amâncio, Darlan Borges, Henrique Alves, Thales Matoso, Vitor Lavorenti, Felipe Keller, Matheus Bento, João Landell e os demais ex-moradores) que me ensinaram bastante sobre a vida e proporcionaram momentos inesquecíveis.

Aos amigos de Patrocínio (#CCF), que mesmo à distância, muito contribuíram nessa vitória.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro à pesquisa, através da concessão da bolsa de estudo durante o curso. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro à pesquisa.

A todos, que contribuíram de alguma forma, direta ou indireta, para a realização deste sonho, muito obrigado!

BIOGRAFIA

Felipe Augusto Reis Gonçalves, filho de Sebastião Osair Gonçalves e Maria de Fátima dos Reis Gonçalves, nasceu em Patrocínio-MG no dia 17 de agosto de 1993.

Em 2008, iniciou o Ensino Médio no Colégio Atenas. Concluiu em 2010. Em 2011, iniciou o Curso de Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa-*Campus* Rio Paranaíba, onde foi monitor de Fisiologia Vegetal, Fertilidade do Solo, Hidráulica na Agricultura e Irrigação e Drenagem. Seguiu as linhas de pesquisa de Manejo e Irrigação de Pastagem e Fertilidade do Solo e Nutrição de Hortaliças. Foi membro dos grupos de pesquisa GEPFOR (Grupo de Estudo e Pesquisa em Plantas Forrageiras) e SINP (Soluções Inteligentes em Nutrição de Plantas). Submeteu-se à defesa do Trabalho de Conclusão de Curso em setembro de 2015. Em fevereiro de 2016 graduou-se Engenheiro Agrônomo por esta instituição. Em março de 2016 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia (Produção Vegetal) na área de fertilidade do solo e nutrição de plantas, pela mesma instituição, onde realizou trabalhos práticos e teóricos acerca da dinâmica de nutrientes. Submeteu-se à defesa da dissertação em fevereiro de 2018.

ÍNDICE

Resumo vii

Abstract viii

Introdução geral 1

Referências 3

CAPÍTULO I – MODOS DE APLICAÇÃO DA ADUBAÇÃO FOSFATADA NO CULTIVO DA CENOURA 5

1. Resumo 5

2. Abstract 5

3. Introdução 6

4. Material e Métodos 9

5. Resultados e Discussão 12

6. Conclusões 23

7. Referências 23

CAPÍTULO II – ADSORÇÃO IÔNICA E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR DE BATATAS DESCARTADAS 29

1. Resumo 29

2. Abstract 30

3. Introdução 31

4. Material e Métodos 33

5. Resultados e Discussão 36

6. Conclusões 44

7. Referências 44

Conclusões Gerais 50

Resumo

GONÇALVES, Felipe Augusto Reis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, fevereiro de 2018. **Modos de aplicação de fósforo na cultura da cenoura e adsorção iônica em biochar de batata.** Orientador: Roberto Ferreira Novais. Coorientadores: Andre Mundstock Xavier de Carvalho e Leonardo Angelo de Aquino.

O intenso e indiscriminado uso de fertilizantes fosfatados na agricultura de maneira geral, as fontes finitas destes e a problemática acerca da dinâmica do fosfato nos solos intemperizados inspiraram a realização desta dissertação. Para estudar alternativas para otimizar a aplicação deste nutriente no solo, este trabalho foi realizado na forma de dois capítulos com os seguintes objetivos: avaliar modos de aplicação e doses de fósforo no cultivo da cenoura, e estudar a adsorção iônica em resíduos de batata pirolisados, o denominado biocarvão ou biochar, visando à aplicação deste material enriquecido com nutrientes no solo. Para o primeiro capítulo, conduziu-se um experimento em campo comparando-se modos de aplicação (área total ou localizado na faixa) e doses de P_2O_5. Observou-se que o aumento da dose de P aumentou atributos do solo e fitotécnicos da cultura da cenoura. Apesar de maior produtividade para a aplicação em área total, a eficiência agronômica para a aplicação localizada foi maior. Concluiu-se que a aplicação do fertilizante fosfatado é mais eficiente quando feita de modo localizado, mesmo apresentando menor produtividade que a aplicação em área total. Para o segundo capítulo, utilizou-se biochar de batatas descartadas, para avaliar seus atributos da adsorção e dessorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, assim como caracterizar, física e quimicamente, os materiais produzidos, por meio das técnicas de difração de raios X (DXR), espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de fourier com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Notou-se a preferência do biochar por adsorver cátions, sendo que a maior valência e menor raio iônico hidratado contribuíram para a maior adsorção dos elementos testados. Os cátions de menor valência e maior raio iônico também foram dessorvidos mais facilmente. O biochar mostrou afinidade para adsorver ânions (fosfato) após ser dopado por Al^{3+}. As amostras de biochar não mostraram diferenças significativas nas análises de DXR e FTIR/ATR. Nas imagens de MEV foi possível observar que a adição de cátions no material aumentou sua porosidade. Concluiu-se que uso de biochar de batata é uma alternativa promissora e sua dinâmica de adsorção deve ser estudada de maneira mais detalhada para tornar-se uma alternativa viável economicamente, podendo substituir, quando enriquecidos, os fertilizantes convencionais.

Abstract

GONÇALVES, Felipe Augusto Reis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, february of 2018. **Forms of application of phosphorus in the cultivation of carrot and ionic adsorption in potato biochar.** Adviser: Roberto Ferreira Novais. Co-advisers: Andre Mundstock Xavier de Carvalho and Leonardo Angelo de Aquino.

The intense and indiscriminate use of phosphate fertilizers in agriculture in general, the finite sources of these and the problematic about the dynamics of phosphate in the weathered soils inspired the realization of this dissertation. To study alternatives to optimize the application of this nutrient in the soil, this work was carried out in the form of two chapters with the following objectives: to evaluate modes of application and phosphorus doses in carrot cultivation, and to study the ionic adsorption in potato residues, called biochar or biochar, for the application of this material enriched with nutrients in the soil. For the first chapter, a field experiment was conducted comparing modes of application (total or localized in the area) and P_2O_5 doses. It was observed that the increase in the dose of P increased soil attributes and phytotechnics of the carrot crop. Despite higher productivity for the application in total area, the agronomic efficiency for the localized application was higher. It was concluded that the application of phosphate fertilizer is more efficient when done in a localized way, even though it presents lower productivity than the application in total area. For the second chapter, biochar of discarded potatoes was used to evaluate its adsorption and desorption attributes of $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} and Al^{3+}, as well as to characterize, physically and chemically, the materials produced, by means of (DXR), molecular absorption spectrophotometry in the infrared region with fourier transformed with attenuated total reflectance (FTIR/ATR) accessory and scanning electron microscopy (MEV). It was observed the preference of biochar for cationics adsorption, being the higher valence and lower ionic radius hydrated contributed to the greater adsorption of the elements tested. The cations of lower valence and higher ionic radius were also desorbed more easily. The biochar showed affinity to adsorb anions (phosphate) after being doped by Al^{3+}. Biochar samples did not show significant differences in DXR and FTIR/ATR analyzes. In the MEV images it was possible to observe that the addition of cations in the material increased its porosity. It was concluded that the use of potato biochar is a promising alternative and its adsorption dynamics should be studied in a more detailed way to become an economically viable alternative, to substitute conventional fertilizers when enriched.

Introdução geral

A deficiência de fósforo (P) em um substrato limita o crescimento e desenvolvimento vegetal, sendo essencial para sustentar a produção das culturas (Haygarth et al., 2013). Assim, como para os demais nutrientes, o ideal seria a aplicação de doses correspondentes à real necessidade das culturas, sem excesso ou escassez (Haygarth et al., 2018), visto que o excesso pode ocasionar a eutrofização de águas (Schelske, 2009).

Além disso, existe o clássico problema de P no solo, que diz respeito à alta afinidade do íon fosfato pelos oxi-hidróxidos de Fe e de Al nas argilas oxídicas dos solos com maior grau de intemperismo (Novais et al., 2007; Bortoluzzi et al., 2015). Num primeiro instante, após sua aplicação no solo, quando uma ligação monodentada é formada, o P ainda encontra-se em equilíbrio com a solução do solo. Todavia, a partir do momento em que uma ligação adicional, bidentada, é formada, o fosfato torna-se essencialmete indisponível para as plantas (Menezes-Blackburn et al., 2016; Roy et al., 2016), o que remete ao problema de fixação de P em Latossolos altamente intemperizados.

Há séculos, questiona-se sobre as reservas das fontes naturais de P e a problemática em torno do desperdício deste no solo, em sua utilização agrícola. Recentemente, Roy et al. (2016) fizeram um levantamento do uso de P, e estabeleceram severas críticas à exacerbada aplicação deste na agricultura brasileira. Eles argumentam que, no Brasil, há décadas, aplicam-se altas doses de P, em função do grande poder tampão dos nossos solos, e tratam isso como um grande problema, argumentando que as reservas mundiais de P são finitas e próximas de seu fim. Outra restrição associada às reservas de P está relacionada a sua localização geográfica (Cordell et al., 2009; Elser e Bennett, 2011), o que pode ser um problema geopolítico, além de agronômico.

Assim, estes problemas associados ao fornecimento, dinâmica e uso de P em solos altamente intemperizados causam desconforto aos técnicos e pesquisadores da área. Várias pesquisas são estabelecidas a fim de contornar essa problemática e com o intuito de solucionar o grande desafio do uso agrícola de P. Trabalhos diversos têm sido sistematicamente desenvolvidos, buscando alternativas para otimizar a utilização de P ou até mesmo avaliar seu reuso ou reciclagem.

Práticas de manejo conservacionista, com menor desestruturação do solo e rotação de culturas podem ser importantes por aumentar o teor de matéria orgânica e a conservar a macroporosidade, o que favorece sua menor fixação de P. Todavia, apenas

isto não é o bastante para contornar covenientemente o problema da fixação e reduzir doses de P para o cultivo de plantas. Adequar ao modo de aplicação de P, aplicando-o localizadamente, é uma alternativa teoricamente correta e, no geral, viável, tanto que existem trabalhos neste sentido para diversas culturas (Büll et al., 2004; Nunes et al., 2011; Barbosa et al., 2015; Silva, 2016). Outra alternativa para otimizar a aplicação de P é por meio do uso de fontes alternativas às minerais. Fertilizantes organominerais, amplamente difundidos comercialmente, apresentam uma menor reatividade e solubilização lenta (Kiehl, 2008). Alguns trabalhos mostram também que ácidos orgânicos neste tipo de fertilizante compete pelos locais de adsorção de P no solo, aumentando a disponibilidade deste nutriente (Fernandes et al., 2015).

Além da redução da fixação por uso de fontes alternativas e a adoção de modos de aplicação mais eficientes, pesquisas mais recentes são voltadas para técnicas inovadoras, como as de nanomaterial, como, por exemplo, do hidróxido duplo lamelar - HDL (Hosni e Srasra, 2010; Koilraj et al., 2013; Benício et al., 2015) ou de material vegetal pirolisado, denominado biochar (Lehmann e Joseph, 2015). Assim, por meio destes materiais busca-se recuperar o P de águas eutrofizadas e residuárias a fim de viabilizar o seu reuso (Yao et al., 2013; Jung e Ahn, 2016). Entretanto, o caráter iônico dos biochars é variado devido as diferentes matérias primas, como tomate e macroalgas marinhas (Yao et al., 2013; Jung e Ahn, 2016), que podem ser utilizadas no processo de pirólise, sendo necessários estudos minuciosos quanto a eles.

A ciência deve continuar buscando alternativas para contornar e/ou reduzir o complexo "problema P" de maneira econômica e ambientalmente racional. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho determinar a influência de modos de aplicação e doses de P sobre as características agronômicas da cultura da cenoura, assim como estudar a adsorção iônica em biochar de batatas descartadas e as características físicas e químicas dos materiais produzidos.

Referências

Barbosa NC, Arruda EM, Brod E, Pereira HS. Vertical distribution of phosphorus in soil in fuction of modes of application. Biosci J. 2015;31:87-95.

Benício LPF, Silva RA, Lopes JA, Eulálio D, Dos Santos RM.M, Aquino LA, Vergutz L, Novais RF, Costa LM, Pinto FG, Tronto J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. R Bras Ci Solo. 2015;39:1-13.

Bortoluzzi EC, Pérez CAS, Ardisson JD, Tiecher T, Caner L. Ocurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. Ap Clay Sci. 2015;104:196-204.

Büll LT, Costa MCG, Novello A, Fernandes DM, Bôas V, Lyra R. Doses and forms of application of phosphorus in vernalized garlic. Sci Agric. 2004;61:516-521.

Cordell D, Drangert JO, White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. Glob Env Change. 2009;19:292–305.

Elser J, Bennett E. Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle. Nature. 2011;478:29–31.

Fernandes DM, Grohskopf MA, Gomes ER, Ferreira NR, Büll LT. Fósforo na solução do solo em resposta à aplicação de fertilizantes fluidos mineral e organomineral. Irriga. 2015;1:14-27.

Haygarth PM, Harrison AF, Turner BL. On the history and future of soil organic phosphorus research: a critique across three generations. Eur J Soil Sci. 2018;69(1):86-94.

Haygarth PM, Bardgett RD, Condron LM. Nitrogen and phosphorus cycles and their management. In: Gregory PJ, Nortcliff S, editors. Soil conditions and plant growth. Blackwell Publishing Ltd: Oxford; 2013. p.132–159.

Hosni K, Srasra E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined – LDH synthesized from dolomite. Colloid Journal. 2010;72:423-431.

Jung KW, Ahn KH. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method. Bio Tech. 2016;200:1029-1032.

Kiehl EJ. Fertilizantes Organominerais. 2.ed. Piracicaba: Degaspari; 2008.

Koilraj P, Antonyraj CA, Gupta V, Reddy CRK, Kannan S. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. App Clay Sci. 2013;86:111-118.

Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. New York: Routledge; 2015.

Menezes-Blackburn D, Zhang H, Stutter M, Giles CD, Darch T, George TS, Shand C, Lumsdon D, Blackwell M, Wearing C, Cooper P, Wender R, Brown L, Haygarth PM. A holistic approach to understanding the desorption of phosphorus in soils. Enviro Sci Tech. 2016;50:3371-3381.

Novais RF, Smyth TJ, Nunes FN. Fósforo. In: Novais RF, Alvarez V. VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL, editores. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. p. 471-550.

Nunes RS, Sousa DMG, Goedert WJ, Vivaldi LJ. Distribuição de fósforo no solo em razão do sistema de cultivo e manejo da adubação fosfatada. R Bras Ci Solo. 2011;35:877-88

Roy ED, Richards PD, Martinelli LA, Della Coletta L, Lins SEM, Vazquez FF, Willig E, Spera SA, Vanwey LK, Porder S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. Nature. 2016;2:16043.

Schelske CL. Eutrophication: focus on phosphorus. Science. 2009;324(5928):722.

Silva LOD. Influência de doses e modos de aplicação de fósforo e determinação da curva de acúmulo de nutrientes na cultura do repolho. [Dissertação]. Rio Paranaíba: Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba; 2016.

Yao Y, Gao B, Chen J, Yang L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. Enviro Sci Tech. 2013;47:8700-8708.

CAPÍTULO I

MODOS DE APLICAÇÃO DA ADUBAÇÃO FOSFATADA NO CULTIVO DA CENOURA

1. Resumo

Fósforo (P) é o terceiro nutriente mais exportado pela cultura da cenoura e um dos mais importantes para seu crescimento e obtenção de raízes com valor comercial elevado. Todavia, atributos do solo e da planta influenciam negativamente sua absorção pelas plantas de cenoura. Comumente o P é aplicado a lanço e incorporado ao solo. Nos cultivos de cenoura são escassos estudos com a aplicação localizada, como ocorrem em cultivos de milho e de soja, por exemplos. Portanto, objetivou-se avaliar com este trabalho, o efeito de modos de aplicação e doses de fertilizante fosfatado sobre características agronômicas da cenoura. Para tal, conduziu-se um experimento a campo, esquematizado em um fatorial 2 x 7, sendo dois modos de aplicação (área total ou localizado na faixa da fileira dupla) da fonte de P e sete doses de P_2O_5, casualizado em blocos, com quatro repetições. Na colheita, determinaram-se as matérias secas da parte aérea e da raiz, seus teores e conteúdos de P, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn, a produtividade comercial e total. Amostras de solos foram coletadas para determinação de valores de pH, Ca trocável e do P disponível. Calculou-se a eficiência agronômica e eficiência de recuperação de P pelas plantas. A produção de matéria seca da parte aérea e da raiz aumentou de forma linear e exponencial, respectivamente, com aumento da dose de P. Apenas o teor de P na folha e raiz e o teor de Ca na folha aumentaram linearmente com aumento da dose de P. As produtividades total e comercial aumentaram de forma exponencial, sendo observada maior produtividade para a aplicação em área total. Todavia, a eficiência agronômica para a aplicação localizada foi maior. Maiores doses de P causaram aumentos de atributos do solo e fitotécnicos da cenoura, sendo que a aplicação do fertilizante fosfatado é mais eficiente quando feita de modo localizado.

Palavras-chave: Eficiência agronômica, *Daucus carota*, localização de fósforo.

2. Abstract

FORMS OF APPLICATION OF PHOSPHORUS FERTILIZATION IN THE CARROT CULTIVATION

Phosphorus (P) is the third most exported nutrient by the carrot crop and one of the most important for its growth and obtaining roots with high commercial value.

However, soil and plant attributes negatively influence their uptake by carrot plants. Commonly, the P is applied to the haul and incorporated in the soil. In carrot crops there are scarce studies with localized application, as in corn and soybean crops, for example. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effect of modes of application and doses of phosphate fertilizer on the agronomic characteristics of the carrot. To do this, a field experiment was carried out, plotted in a 2 x 7 factorial, two modes of application (total or located area in the double row range) of the source of P and seven doses of P_2O_5, randomized in blocks, with four replicates. At harvest, dry matter of shoot and root were determined, their concentratioms and contents of P, Ca, Cu, Fe, Mn and Zn, the commercial and total productivity. Soil samples were collected for determination of pH, exchangeable Ca and available P values. The agronomic efficiency and recovery efficiency of P by plants were calculated. The dry matter yield of shoot and root increased linearly and exponentially, respectively, with increase of the dose of P. Only the content of P in the leaf and root and the Ca content in the leaf increased linearly with increase of the dose of P. Total and commercial yields increased exponentially, with higher productivity for total area application. However, the agronomic efficiency for the localized application was higher. Higher doses of P caused increases in soil attributes and carrot phytotechnics, and the application of phosphate fertilizer is more efficient when done locally.
Keywords: Agronomic efficiency, *Daucus carota*, phosphorus location.

3. Introdução

A cenoura é uma olerícola de alto valor comercial e nutricional. Fatores edafoclimáticos da região do Alto Paranaíba - MG permitem sua produção durante todo o ano e a obtenção de altas produtividades, da ordem de 80 a 100 t ha^{-1}, superando em muito a média brasileira de 31,6 t ha^{-1} (Anuário..., 2017). Por ser uma planta de ciclo curto e com poucas raízes secundárias, a cenoura mostra-se pouco eficiente em aproveitar a adubação fosfatada. Em função disso e do elevado valor econômico da cultura, os produtores vêm aplicando altas doses de fertilizantes sem critérios técnicos bem definidos.

Dentre os nutrientes, o fósforo (P) é o quarto nutriente mais absorvido pela cenoura (Cecílio Filho e Peixoto, 2013) e o terceiro mais exportado (Oliveira et al., 2006; Cecílio Filho e Peixoto, 2013; Dezordi et al., 2015a). Além de participar de processos metabólicos essenciais, como fotossíntese e respiração, o P é cofator de

muitas enzimas e componente estrutural de fosfoproteínas, fosfolipídeos e ácidos nucléicos (Silva et al., 2010). A deficiência deste nutriente altera negativamente a produtividade, pois reduz também a absorção de outros nutrientes (Flores et al., 2012). Todavia, seu excesso pode reduzir a disponibilidade de micronutrientes metálicos, como o Zn (Carneiro et al., 2008; Muner et al., 2011; Drissi et al., 2015; Ova et al., 2015).

Estimativas mostram o crescente uso de fertilizantes fosfatados em regiões tropicais de solos altamente intemperizados (Roy et al., 2016). Segundo esses autores, a intensificação da exploração agrícola em solos com alto poder tampão de P exigiram quantidades entre 1 e 4 milhões de toneladas de P para suprir a fixação, o que seria equivalente a 8-25 % do consumo de fertilizantes fosfatados minerais mundial no ano de 2005. Eles notaram que no Brasil, em 11 principais Estados agrícolas, há uma forte correlação (R^2 = 0,84, $p < 0,001$) entre aplicações excessivas de P e a capacidade dos solos em fixar este elemento. Citam também que no Brasil, há décadas, aplicam-se altas doses de P.

Estratégias que visam otimizar a fertilização de P devem ser definidas, visto que as reservas deste nutriente são finitas e, portanto, serão esgotadas. Com isso, o aumento da eficiência da adubação fosfatada é importante, do ponto de vista da diminuição de doses (Miyazawa et al., 2011), o que, por consequência, iria diminuir também o custo de produção, dado que o Brasil importa por volta de 50 % dos fertilizantes fosfatados que usa (Saab e Paula, 2008).

A alta fixação deste nutriente pelos oxi-hidróxidos de Fe e de Al o torna menos disponível para as plantas (Novais et al., 2007; Raij, 2011; Yoon et al., 2014; Bortoluzzi et al., 2015). Além disso, o P é um nutriente de baixa mobilidade no solo, transportado por difusão. Assim, todos esses fatores têm contribuído para a aplicação de altas doses de P solúvel, a fim de aumentar sua concentração na solução do solo (Novais e Smyth, 1999; Hopkins et al., 2010). Para a cenoura, usualmente são aplicados até 640 kg ha^{-1} de P_2O_5 em área total (Dezordi et al., 2016), a denominada fosfatagem, a qual reduz a eficiência da adubação fosfatada (Sousa et al., 2010), pois aumenta o contato do fertilizante com o solo, o que favorece a fixação do P (Büll et al., 2004; Ceretta et al., 2007).

Uma alternativa à fosfatagem é a aplicação localizada do fertilizante fosfatado. Na literatura existe quantidade significativa de trabalhos sobre adubação fosfatada localizada em grandes culturas (Santos et al., 2008; Franzini et al., 2009; Nunes et al., 2011; Barbosa et al., 2015). No entanto, apesar das altas doses de fertilizantes

fosfatados aplicados nos cultivos de olerícolas, pouco tem sido estudado sobre o modo de localização do P (Büll et al., 2004).

Na cultura do alho, Büll et al. (2004) testaram, em vasos, quatro doses de P (50, 100, 200 e 400 mg dm^{-3}) e dois modos de aplicação nas proporções percentuais de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 de cada dose (quantidade incorporada/quantidade localizada no sulco). Os autores verificaram que a produção de bulbos no solo argiloso foi influenciada de forma benéfica pela aplicação localizada. Na cultura do repolho, Silva (2016) concluiu que a aplicação localizada deste nutriente é a maneira mais eficiente para o seu suprimento para a planta e para a sua produtividade comercial. A aplicação de fertilizantes fosfatados de modo localizado, quando comparada à fosfatagem, causa maior eficiência e melhor crescimento inicial e produtividade de olerícolas (Machado e Oliveira, 2008), devido ao menor contato da fonte de P com o solo.

Na cultura da cenoura, a aplicação localizada do P pode ser justificada pela baixa eficiência de recuperação do nutriente, com médias de 2,33 e 5,61 % para as cultivares Juliana (verão) e Nayarit (inverno), respectivamente (Assunção et al., 2016). Isso se deve ao reduzido número de raízes secundárias, o que torna a raiz primária a principal responsável pela absorção de água e de nutrientes (Dechassa et al., 2003). Esses autores observaram que as raízes secundárias da cenoura contribuem com apenas 0,3 % do total de P absorvido em doses acima de a 70 mg dm^{-3} deste nutriente, sem contribuições significativas abaixo dessa dose.

No caso da cenoura, não existem estudos acerca da localização da adubação fosfatada. As informações na literatura sobre P na cenoura baseiam-se em informações relacionadas aos teores e faixas ótimas, acúmulo, extração, eficiência de recuperação, etc (Malavolta et al., 1997; Oliveira et al., 2006; Hanlon e Hochmuth, 2009; Cecílio Filho e Peixoto, 2013; Aquino et al., 2015; Dezordi et al., 2015a; Dezordi et al., 2015b; Assunção et al., 2016; Dezordi et al., 2016).

Dessa forma, em função da problemática relacionada à aplicação de P em solos altamente intemperizados e da baixa eficiência de recuperação deste nutriente pela cenoura, objetivou-se estudar o efeito de doses e localização de fertilizante fosfatado solúvel sobre características agronômicas desta cultura.

4. Material e Métodos

Um experimento foi conduzido na área do Instituto de Pesquisa Agrícola do Cerrado-IPACER, localizada no município de Rio Paranaíba – MG, situada a 1100 m de altitude, com clima Cwa, segundo classificação de Köppen-Geiger, caracterizado por duas estações bem definidas, uma seca entre abril e setembro e uma chuvosa entre outubro e março. O solo é classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo textura argilosa. Previamente ao estudo, aplicou-se calcário dolomítico (PRNT 95 %, 14 e 37 % de MgO e CaO, respectivamente) em área total, na dose de 4,5 t ha^{-1}, incorporado a 0-30 cm de profundidade. A dose de calcário foi dividida em duas aplicações: metade antes da operação de aração com arado de aiveca e, a outra metade da dose mais um combinado de micronutrientes após a aração e posteriormente incorporado com grade aradora. As doses de micronutrientes foram 2,7 kg ha^{-1} de B, 4,5 kg ha^{-1} de Cu, 9 kg ha^{-1} de Mn e 13,5 kg ha^{-1} de Zn. Em função do sulfato presente na composição dos micronutrientes foram aplicados 2,7 kg ha^{-1} de S. A análise química do solo foi realizada antes da implantação do experimento e logo após a colheita (Tabela 1).

Tabela 1 – Análise de atributos químicos do solo antes e após[1] o cultivo da cenoura.

Atributo	Antes	Após	Unidade	Extrator/ Método
pH	5,90	5,40	-	H_2O
Matéria orgânica	3,10	3,10	dag kg^{-1}	$K_2Cr_2O_7$/Walkley-Black
P - remanescente	17,10	14,10	mg L^{-1}	-
Fósforo	3,80	47,30	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Potássio	63,00	145,00	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Cálcio	4,20	2,90	$cmol_c$ dm^{-3}	KCl
Magnésio	1,10	0,70	$cmol_c$ dm^{-3}	KCl
Enxofre	37,0	26,00	mg dm^{-3}	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ em HAc
CTC potencial (T)	9,26	9,37	$cmol_c$ dm^{-3}	-
Boro	0,58	0,41	mg dm^{-3}	Água quente
Cobre	2,30	2,30	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Ferro	62,00	54,00	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Manganês	27,40	39,90	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Zinco	2,20	2,30	mg dm^{-3}	Mehlich-1
Acidez trocável	0,00	0,15	$cmol_c$ dm^{-3}	KCl 1 mol L^{-1}
Acidez potencial	3,80	5,40	$cmol_c$ dm^{-3}	Acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} (pH 7,0)

[1]Uma amostra composta de solo do tratamento da maior dose (1600 kg ha^{-1} de P_2O_5) foi retirada para realizar a caracterização geral dos atributos químicos do solo após o cultivo da cenoura.

Antes da aplicação dos tratamentos, aplicaram-se, a lanço superficialmente, o equivalente à 50 kg ha^{-1} de N, na forma de nitrato de cálcio - 15,5 % de N, e 120 kg ha^{-1} de K_2O, na forma de KCl – 58 % K_2O. Após a aplicação destes nutrientes realizou-se uma irrigação por aspersão com lâmina de 5 mm. As doses de N e K foram definidas em função do sistema Ferticalc cenoura (Dezordi et al., 2015b). A adubação de

cobertura de K foi realizada de forma parcelada, aos 20, 50 e 80 dias após a semeadura (DAS), sendo a dose aplicada em cada uma dessas épocas de 120 kg ha^{-1} de K_2O, na forma de KCl. Após cada adubação de cobertura, realizou-se uma irrigação semelhante à primeira. Os tratos culturais e fitossanitários foram realizados conforme usualmente adotado para a cultura na região.

Os tratamentos foram esquematizados em um fatorial 2 x 7, em que o primeiro fator correspondeu ao modo de aplicação (área total ou localizada) da fonte de P e o segundo fator às doses de P_2O_5, casualizados em blocos, com quatro repetições. A unidade experimental foi constituída por um canteiro de 1,75 m de largura e 2,00 m de comprimento, espaçados em 0,50 m, composto por quatro linhas duplas de semeadura, espaçadas em 0,20 m.

A fonte de P utilizada foi o superfosfato triplo granulado, incorporado na camada de 0 – 15 cm de profundidade. A aplicação em área total consistiu na distribuição homogênea do adubo na parcela toda. Para realizar a aplicação localizada de P construiu-se uma estrutura metálica composta por duas chapas interligadas e espaçadas em 15 cm, nas dimensões 2,00 m de comprimento x 0,20 m de largura (Figura 1). A localização da fonte de P foi realizada na faixa de canteiro referente à cada fileira dupla de plantio. A estrutura metálica foi introduzida no solo, o qual era misturado com o adubo e homogeneizado manualmente. Após isto, a estrutura metálica era retirada e passada para próxima fileira dupla, e assim sucessivamente. Nas parcelas sem adubação fosfatada (dose 0) também foi realizado o procedimento de penetração da estrutura metálica e revolvimento do solo, a fim de minimizar possíveis efeitos mecânicos e físicos do solo que poderiam influenciar as variáveis de resposta.

Figura 1 – Fotos da estrutura metálica construída e utilizada para a aplicação localizada da fonte de fósforo.

As doses de P foram calculadas em função do volume de solo adubado, visando manter sua concentração igual para ambos modos de aplicação, reduzindo apenas a área adubada, e assim sua respectiva dose em kg ha^{-1}. As doses em estudo foram de 0, 40, 80, 160, 320, 640 e 800 mg dm^{-3} de P_2O_5, as quais correspondem à 0, 80, 160, 320, 640,

1280 e 1600 kg ha^{-1} de P_2O_5 para a aplicação em área total e à 0, 27,5, 55, 110, 220, 440 e 550 kg ha^{-1} de P_2O_5 para a aplicação localizada.

Sementes tratadas com iprodione, mefenoxam e thiram, peletizadas com material inerte, e de alto vigor da cultivar Verano foram utilizadas. A semeadura foi realizada de forma manual, entre os dias 24 e 27 de janeiro de 2017, distribuindo-se nas linhas de cultivo o equivalente à 1,5 milhão ha^{-1} de sementes, visando à uma população final de 600.000 plantas ha^{-1}, após o raleio.

O sistema de irrigação utilizado foi o de gotejo. Foi utilizada mangueira de gotejamento Netafim, com gotejadores espaçados em 0,30 m entre si e com vazão de 1,60 L h^{-1} para cada gotejador. Entre cada fileira simples foi instalada uma mangueira de gotejamento, totalizando quatro linhas de irrigação por parcela. O manejo da lâmina de irrigação foi determinado de acordo com o estádio fenológico da cultura, sendo que o turno de rega e o tempo de irrigação foram calculados a partir da evapotranspiração de referência, obtida segundo método de Hargreaves e Samani (1985).

A colheita foi realizada aos 105 DAS, entre os dias 9 e 12 de maio de 2017. Todas as plantas das parcelas foram coletadas para determinação da produtividade total e comercial de raízes. Nessa época, em cada parcela, retirou-se uma sub-amostra de 10 plantas para determinação da matéria seca de parte aérea e da raiz. As plantas foram lavadas para remoção de solo e, posteriormente, secas em estufa de circulação forçada de ar a 70 ºC por 72 h. Posteriormente, foram trituradas em moinho tipo Willey equipado com peneira de malha de 1,27 mm e levadas para laboratório para determinação dos teores de P, Ca, Cu, Fe, Mn, e Zn, segundo método descrito em Malavolta et al. (1997). Feito isso, calculou-se o conteúdo destes nutrientes por meio do produto entre a massa média de planta e o teor de cada nutriente.

Em cada parcela, após a colheita, amostras de solo foram coletadas para determinar o valor de pH, Ca trocável no solo e o P disponível pelo extrator Mehlich-1 (Donagema et al., 2011) e Resina Mista (Tedesco et al., 1995). Para tal, foram coletadas 10 amostras simples por parcela de forma aleatória para a aplicação de P em área total de canteiro, com auxílio de sonda de PVC 50 mm. Nos tratamentos com aplicação localizada na faixa de fileira dupla amostrou-se o solo da região adubada e da não adubada com P, separadamente. A profundidade de amostragem foi de 0-15 cm.

A eficiência agronômica, razão entre o ganho de produtividade proporcionado pela dose de P_2O_5 aplicada, e a eficiência de recuperação, definida como a porcentagem de P recuperado pela planta toda a partir do P aplicado, foram calculadas segundo Fageria (2009):

$$EA = P_{CAd} - P_{SAd}/Q_{Ap} \quad \text{(Eq. 1)}$$

Em que: EA = Eficiência Agronômica (kg kg^{-1}); P_{CAd} = Produtividade na parcela com adubação (kg ha^{-1}); P_{SAd} = Produtividade na parcela não adubada (kg ha^{-1}); Q_{Ap} = Quantidade do nutriente aplicado (kg ha^{-1}).

$$ER_P = (Q_{Ad} - Q_{NAd})/Q_{Ap} \times 100 \quad \text{(Eq. 2)}$$

Em que: ER_P = Eficiência de Recuperação pela planta do P aplicado (%); Q_{Ad} = Quantidade do nutriente absorvido pela planta toda na parcela adubada (kg ha^{-1}); Q_{NAd} = Quantidade do nutriente absorvido pela planta toda na parcela não adubada (kg ha^{-1}); Q_{Ap} = Quantidade do nutriente aplicado (kg ha^{-1}).

Os dados foram previamente submetidos à testes para verificação das condições de normalidade, homocedasticidade e aditividade. Após a análise de variância, os graus de liberdade dos fatores estudados foram desdobrados. O efeito do modo de aplicação foi comparado pelo teste F. As respostas às doses de P foram submetidas à análise de regressão. Considerou-se a significância do ajuste aos modelos linear, quadrático, logarítmico, raiz quadrada, exponencial e logístico e a não significância dos resíduos da regressão a 5 % de probabilidade de erro. Todas as análises foram realizadas com o auxílio do software SPEED Stat (Carvalho e Mendes, 2017). Os gráficos foram plotados no software SigmaPlot 10.0.

5. Resultados e Discussão

Houve interação significativa para a produção de matéria seca da parte aérea e raiz (Figura 2). A matéria seca da parte aérea aumentou de forma linear, enquanto que a matéria seca da raiz aumentou de forma exponencial com o aumento da dose P (Figura 2). A matéria seca da raiz alcançou 95 % da produção máxima nas doses estimadas de 1003,0 e 336,4 mg dm^{-3} para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. Estas doses propiciaram produção de 13,45 e 9,84 g $planta^{-1}$ de matéria seca. Nota-se que a quantidade de fertilizante aplicado em área total, necessária para obter-se a produção máxima de matéria seca de raiz é cerca de três vezes maior que a quantidade necessária em aplicação localizada. Este fato, aliado aos valores semelhantes de produção máxima, em g $planta^{-1}$, mostram que a aplicação em área total propicia maior produção de matéria seca, todavia, a aplicação localizada do fertilizante fosfatado em solo de alta capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e baixo teor de P disponível apresenta maior eficiência.

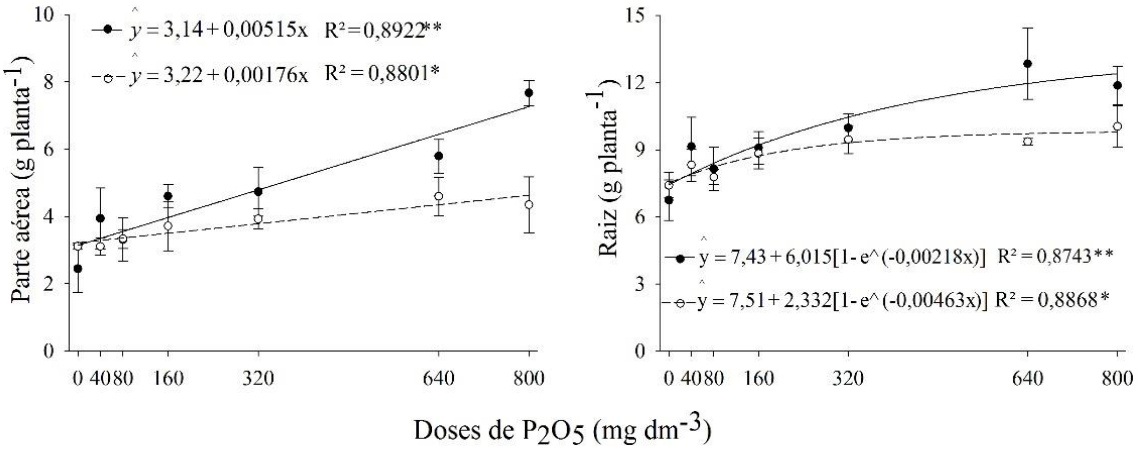


Figura 2 - Matéria seca da parte aérea e da raiz de cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. **, * significativo a 1 e 5 %, respectivamente, pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. Parte aérea: $F_{int} = 2,43^{*}$, $F_{modos} = 9,11^{**}$ e $F_{dose} = 7,88^{**}$; Raiz: $F_{int} = 1,74^{*}$, $F_{modos} = 5,99^{*}$ e $F_{dose} = 8,52^{**}$.

O teor foliar de P aumentou de forma linear para aplicação da fonte de P em área total, mas permaneceu constante com média de 1,88 g kg^{-1} para a aplicação localizada em função das doses de P (Figura 3). O nível crítico foliar médio foi de 2,16 e 1,88 g kg^{-1} para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. O teor foliar de Ca aumentou de forma exponencial e linear para a aplicação em área total e localizada, respectivamente (Figura 3). Apesar das doses crescentes aplicadas de P e Ca, os teores foliares destes nutrientes estão dentro das faixas ótimas geradas, por ocasião da colheita, pelos métodos da faixa de suficiência, DRIS e CND para cenoura cultivada no Alto Paranaíba - MG (Dezordi et al., 2016; Gonçalves et al., 2017).

Os teores foliares de Cu, Fe, Mn e Zn não foram alterados pelos tratamentos aplicados (Figura 3). Esperava-se um possível efeito antagônico entre as doses crescentes de P e a disponibilidade de micronutrientes catiônicos no solo e consequentemente, em seus teores no tecido vegetal. Entretanto, as altas doses aplicadas destes em pré-plantio e os seus altos teores no solo (Tabela 1), possivelmente contribuíram para a não interação negativa com o P, como poderia ser esperado (Muner et al., 2011; Drissi et al., 2015; Ova et al., 2015). Todos os teores destes micronutrientes estão na classe de alta disponibilidade segundo a 5ª aproximação (Alvarez V. et al., 1999). Os teores de Fe e Zn, também estão dentro das faixas ótimas propostas por Dezordi et al. (2016) e Gonçalves et al. (2017) pelos métodos da faixa de suficiência, DRIS ou CND, por ocasião da colheita. O teor de Cu está bem abaixo do limite inferior das faixas destes trabalhos, enquanto que o teor de Mn está um pouco acima do limite superior das faixas citadas. O baixo teor de Cu constatado pode ser explicado por sua

interação com a matéria orgânica no solo, a qual apresentou teor no solo de 3,10 % (Tabela 1), assim como sua menor mobilidade no solo (Casali et al., 2008).

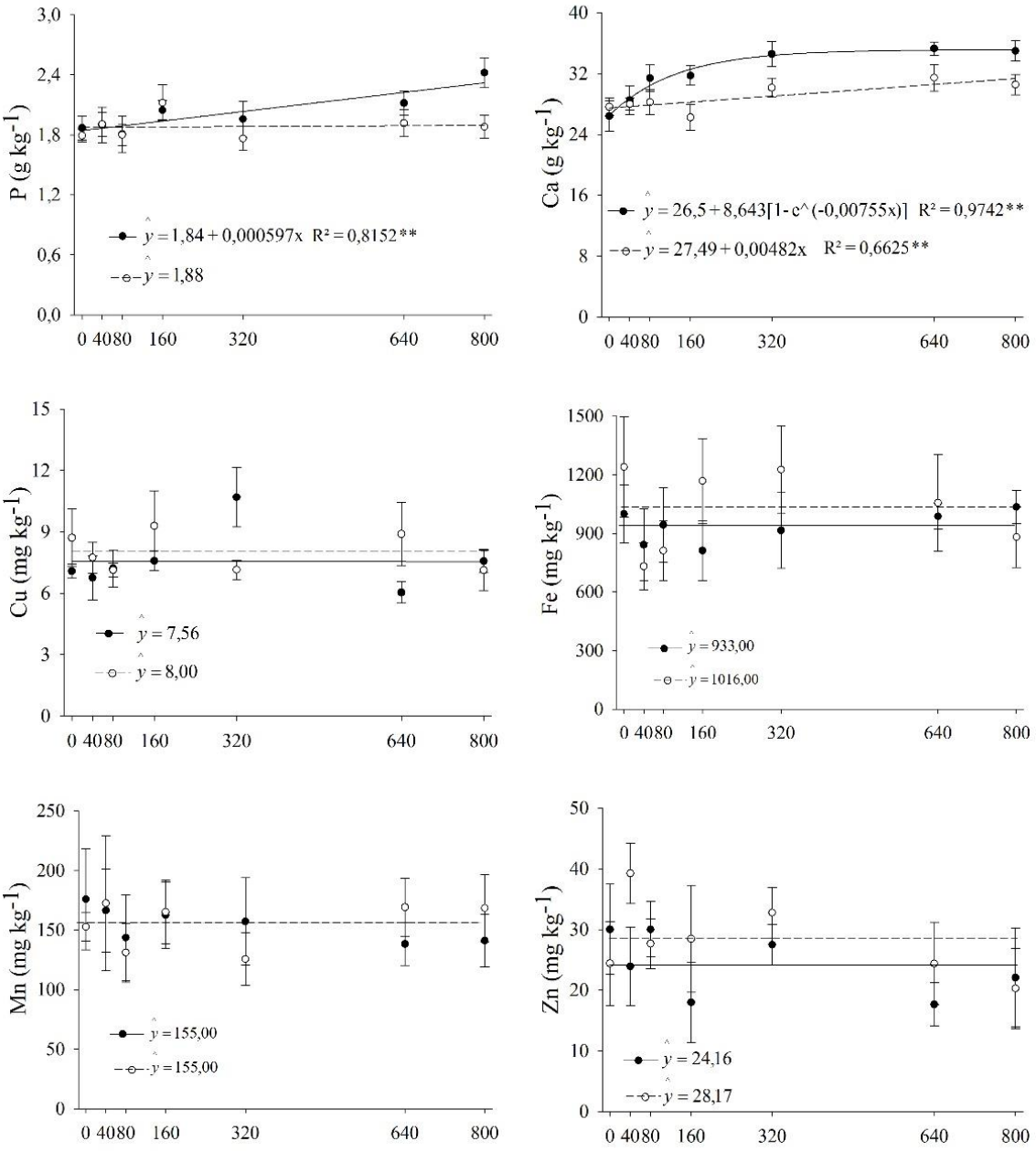


Figura 3 - Teores de P, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn na parte aérea de cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. ** significativo a 1 % de pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. P: $F_{int} = 1,56^{*}$, $F_{modos} = 4,58^{*}$ e $F_{dose} = 2,66^{*}$; Ca: $F_{int} = 1,54^{*}$, $F_{modos} = 15,93^{**}$ e $F_{dose} = 6,43^{**}$; Cu: $F_{int} = 2,41^{*}$, $F_{modos} = 0,77^{ns}$ e $F_{dose} = 0,99^{ns}$; Fe: $F_{int} = 0,80^{ns}$, $F_{modos} = 0,80^{ns}$ e $F_{dose} = 0,85^{ns}$; Mn: $F_{int} = 0,49^{ns}$, $F_{modos} = 0,00^{ns}$ e $F_{dose} = 0,50^{ns}$; Zn: $F_{int} = 1,07^{ns}$, $F_{modos} = 2,08^{ns}$ e $F_{dose} = 1,40^{ns}$.

Os teores de P na raiz aumentaram de forma linear para ambas formas de aplicação em função das doses de P (Figura 4), apresentando nível crítico médio de 3,39 e 2,70 g kg^{-1} para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. Fato este explicado pela maior dose de P aplicada em área total, em kg ha^{-1}. O teor de Zn na raiz

reduziu de forma linear com o aumento da dose de P aplicado em área total, como também frequentemente encontrado na literatura (Drissi et al., 2015). Os teores dos demais nutrientes não foram influenciados pelos tratamentos.

Esperava-se aumento do teor de Ca na raiz pelo aumento da sua disponibilidade, assim como ocorreu para o seu respectivo teor foliar, dado a presença deste nutriente no superfosfato triplo, a fonte fosfatada utilizada na aplicação dos tratamentos. Todavia, a calagem, aparentemente supriu todo Ca necessário à planta, visto que seu teor no solo antes do plantio se enquadrava acima do limite da maior classe de disponibilidade segundo a 5ª aproximação (Alvarez V. et al., 1999). A baixa mobilidade e redistribuição de Ca na planta (Malavolta, 2006) aliado à alta demanda e absorção de Ca pela parte aérea da cenoura até o final do ciclo (Cecílio Filho e Peixoto, 2013) também podem explicar este fato.

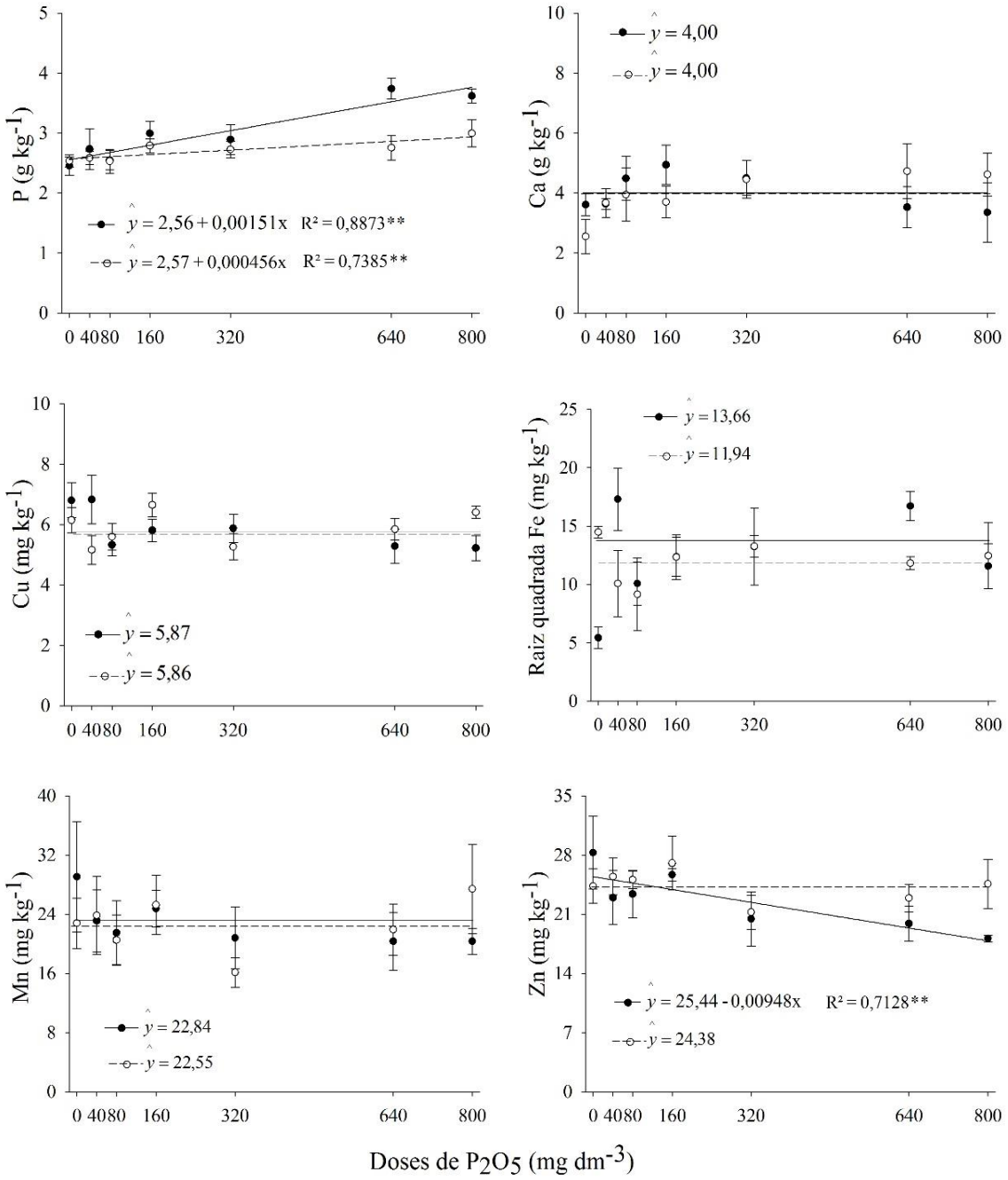


Figura 4 - Teores de P, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn na raiz de cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. ** significativo à 1 % pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. Os teores de Fe foram transformados (raiz de x) para atendimento dos pressupostos da análise de variância. P: $F_{int} = 2,78^{*}$, $F_{modos} = 11,83^{**}$ e $F_{dose} = 8,19^{**}$; Ca: $F_{int} = 1,42^{ns}$, $F_{modos} = 0,03^{ns}$ e $F_{dose} = 1,29^{ns}$; Cu: $F_{int} = 2,38^{*}$, $F_{modos} = 0,00^{ns}$ e $F_{dose} = 1,34^{ns}$; Fe: $F_{int} = 2,67^{*}$, $F_{modos} = 0,14^{ns}$ e $F_{dose} = 1,31^{ns}$; Mn: $F_{int} = 0,98^{ns}$, $F_{modos} = 0,03^{ns}$ e $F_{dose} = 1,39^{ns}$; Zn: $F_{int} = 1,12^{ns}$, $F_{modos} = 2,34^{ns}$ e $F_{dose} = 2,55^{*}$.

O conteúdo dos nutrientes na parte aérea apresentou aumento linear, exceto para o Cu e Zn, não influenciados pelos tratamentos (Figura 5). O fato de o conteúdo estar relacionado ao produto da matéria seca da parte área pelo teor dos nutrientes explica

este fato, uma vez que a matéria seca da parte aérea apresentou crescimento linear em função das doses (Figura 2).

O Cu e o Zn são os nutrientes que aparecem com teores no solo (Tabela 1) mais próximos do limite inferior da classe de alta disponibilidade (Alvarez V. et al., 1999). Portanto, eles são os que estão em menor concentração no solo, e assim, têm mais chances de se apresentarem como limitantes, portanto, devido a isso, seu acúmulo não foi influenciado pelos tratamentos. Como já foi frisado, o teor foliar de Cu, apresentou-se muito a baixo do limite inferior das faixas de suficiências apresentadas por Dezordi et al. (2016) e Gonçalves et al. (2017). O que reforça a ideia de que sua absorção e posterior acúmulo pelas plantas de cenoura é baixo.

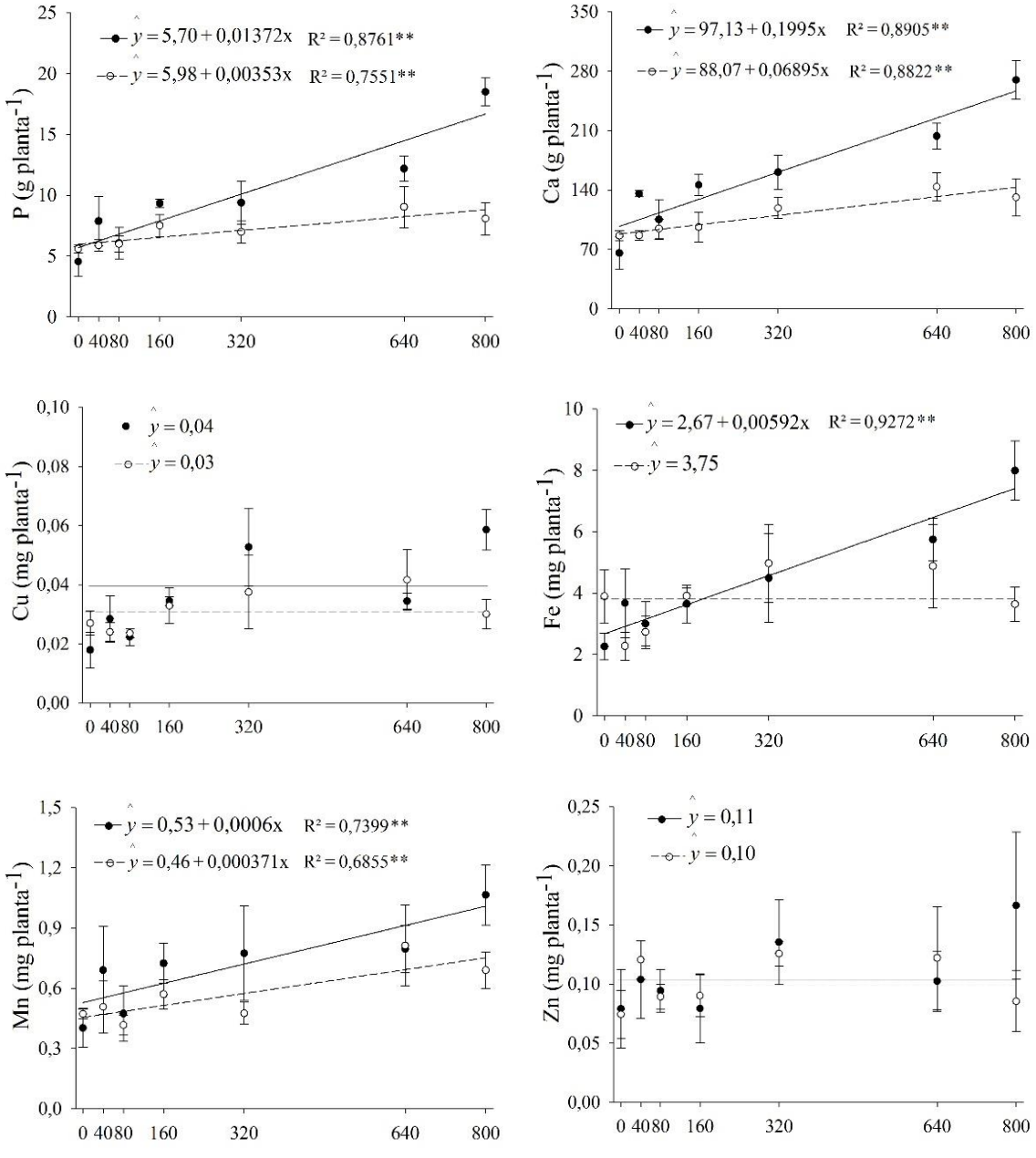


Figura 5 - Conteúdos de P, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn por planta, em folhas de cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. ** significativo a 1 % de pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. P: F_{int} = 5,22**, F_{modos} = 19,26** e F_{dose} = 12,11**; Ca: F_{int} = 4,24**, F_{modos} = 27,47** e F_{dose} = 13,21**; Cu: F_{int} = 1,97*, F_{modos} = 1,67^{ns} e F_{dose} = 4,17**; Fe: F_{int} = 2,40*, F_{modos} = 1,92^{ns} e F_{dose} = 3,84**; Mn: F_{int} = 1,21^{ns}, F_{modos} = 6,32* e F_{dose} = 5,01**; Zn: F_{int} = 0,94^{ns}, F_{modos} = 0,32^{ns} e F_{dose} = 1,37^{ns}.

O conteúdo de P e Ca na raiz apresentou aumento exponencial em função das doses de P, enquanto os conteúdos dos micronutrientes não foram influenciados (Figura 6). O aumento no conteúdo de P e Ca pode estar ligado à associação do crescimento das raízes, que também cresceu exponencialmente, assim como observado por Cecílio Filho e Peixoto (2013). Enquanto doses variadas de P e Ca foram aplicadas em função dos tratamentos, para os micronutrientes as doses foram mantidas constantes.

Considerando a dose referente ao nível crítico a raiz participou com 75,50 e 78,30 % do conteúdo total de P na planta, enquanto o conteúdo de Ca na raiz representou apenas 20,17 e 26,48 % do total para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. Este valores, mostram-se semelhantes aos encontrados na literatura (Souza et al., 2003; Oliveira et al., 2006; Cecílio Filho e Peixoto, 2013).

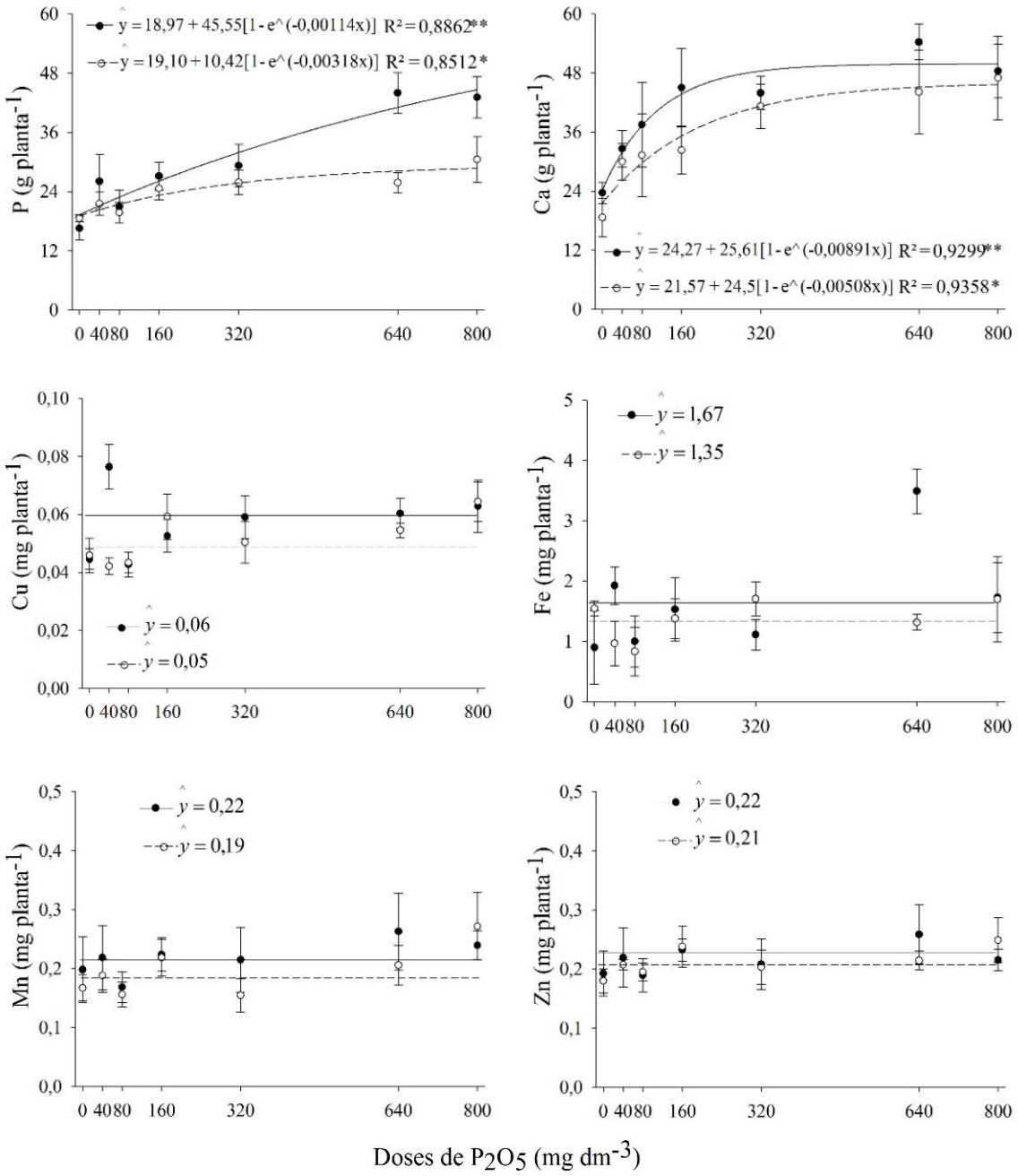


Figura 6 - Conteúdos de P, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn por planta, em raiz de cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. ** e * significativo a 1 e 5 %, respectivamente, pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. P: F_{int} = 3,39**, F_{modos} = 13,80** e F_{dose} = 11,00**; Ca: F_{int} = 0,21^{ns}, F_{modos} = 2,87^{ns} e F_{dose} = 4,70**; Cu: F_{int} = 3,65**, F_{modos} = 4,15* e F_{dose} = 4,35**; Fe: F_{int} = 2,46*, F_{modos} = 1,85^{ns} e F_{dose} = 2,21^{ns}; Mn: F_{int} = 0,50^{ns}, F_{modos} = 1,88^{ns} e F_{dose} = 2,08^{ns}; Zn: F_{int} = 0,39^{ns}, F_{modos} = 0,08^{ns} e F_{dose} = 1,21^{ns}.

O valor de pH do solo não foi alterado pelos tratamentos, apresentando média de 5,88 após o cultivo. O cálcio trocável e o P disponível, determinados por Resina Mista ou Mehlich-1, foram influenciados pelos tratamentos, e sofreram incremento linear em função do aumento das doses de P (Figura 7).

Os teores de P disponível pela Resina foram muito maiores que os obtidos pelo Mehlich-1, assim como observado em outros trabalhos (Neto et al., 2009; Rotta et al., 2015). O desgaste do extrator Mehlich-1, principalmente em solos argilosos, de alto poder tampão para P, faz com que seus valores de P disponível sejam menores que para a resina (Freitas et al., 2013; Camêlo et al., 2015; Novais et al., 2015; Rotta et al., 2015). A resina não sofre desgaste e, portanto, não tem a interpretação de seus teores dependente de medidas do poder tampão do solo, como teor de argila ou P – remanescente (Novais e Smyth, 1999).

Nota-se que para os tratamentos com adubação localizada, os valores na entre-linha de cultivo, onde estas doses não foram aplicadas, não sofreram alteração, comprovando a eficiência do processo de localização da fonte utilizada (Figura 7). Além disso, estes teores de Ca trocável e P disponível foram semelhantes aos apresentados na análise de solo realizada no pré-plantio (Tabela 1).

Tanto para o Ca trocável, quanto para o P disponível, a aplicação em área total propiciou maiores teores em comparação à aplicação localizada (Figura 7). Visto que as doses, em kg ha^{-1}, em área total foram três vezes maiores que as doses aplicadas de modo localizado, é plausível que estes teores sejam maiores na aplicação em área total.

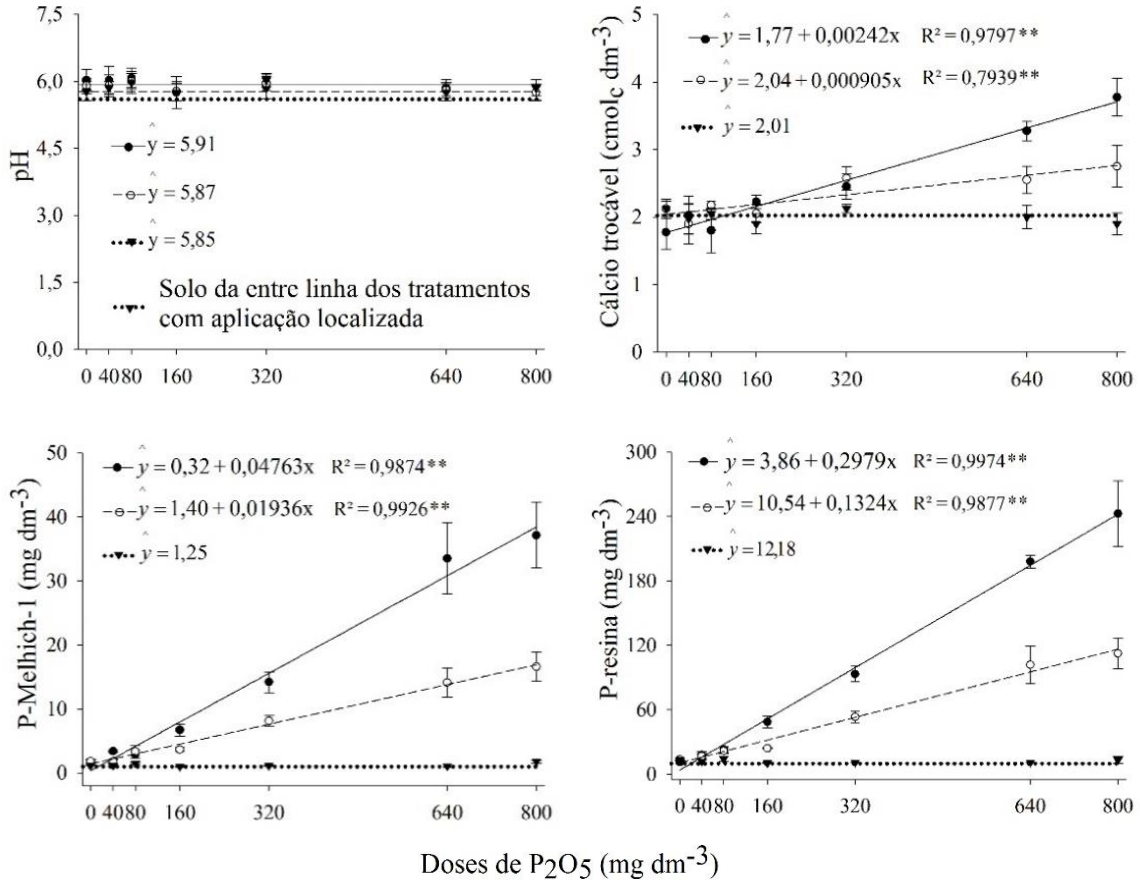


Figura 7 - Valor de pH do solo, Ca trocável, P disponível, por Mehlich-1 e pela Resina Mista, após o cultivo da cenoura, em função de modos de aplicação, área total (●) e

localizado (○), e doses de fósforo, e valores referentes à entre-linha (▼) dos tratamentos com aplicação localizada. ** significativo a 1 %. Barras correspondem ao erro padrão da média. Valor de pH: $F_{int} = 0,14^{ns}$, $F_{modos} = 0,27^{ns}$ e $F_{dose} = 1,20^{ns}$; Ca trocável: $F_{int} = 3,12^{*}$, $F_{modos} = 2,27^{ns}$ e $F_{dose} = 12,15^{**}$; P-Melhich-1: $F_{int} = 6,53^{**}$, $F_{modos} = 28,78^{**}$ e $F_{dose} = 35,74^{**}$; P-Resina: $F_{int} = 10,97^{**}$, $F_{modos} = 48,70^{**}$ e $F_{dose} = 73,69^{**}$. Valor de pH da entre-linha: $F_{dose} = 1,00^{ns}$; Ca trocavel da entre-linha: $F_{dose} = 0,44^{ns}$; P-Melhich-1 da entre-linha: $F_{dose} = 2,52^{ns}$; P-Resina da entre-linha: $F_{dose} = 0,84^{ns}$.

De acordo com as doses ótimas estimadas para obtenção de 95 % da produtividade máxima total e comercial, pode-se estimar que o nível crítico de P pelo Mehlich-1 foi igual à 28,1 e 6,7 mg dm^{-3} para a produtividade total e de 25,0 e 8,6 mg dm^{-3} para produtividade comercial, para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. No caso do P extraído pela resina, estes valores são iguais à 177,5 e 47,1 mg dm^{-3} para produtividade total e de 158,2 e 59,9 mg dm^{-3} para produtividade comercial, para a aplicação em área total e localizada, respectivamente. Independente do extrator utilizado, os teores de P disponível e o nível crítico de P no solo para a aplicação em área total mostram-se superiores aos valores da aplicação localizada. Isso pode ser compreendido pelo fato da relação da disponibilidade de P no solo e o aumento da dose de P ter se comportado de maneira linear (Cessa et al., 2009) e a quantidade de P aplicado por hectare, ter sido maior na aplicação em área total.

A aplicação de P em área total resultou em maior produtividade total e comercial de raízes de cenoura quando comparada à aplicação localizada (Figura 8). As doses de 583 e 276 mg dm^{-3} propiciaram 95 % da produtividade total teórica máxima, de 44,90 e 32,40 t ha^{-1}, para a aplicação em área total e localizada, respectivamente (Figura 8). No caso da produtividade comercial, esses valores foram de 40,4 e 30,1 t ha^{-1}, e as doses que proporcionaram 95 % da produtividade comercial máxima estimada foram de 518 e 373 mg dm^{-3} de P_2O_5, respectivamente. Os valores estimados de produtividade total e comercial para a aplicação em área total estão maiores e, os da aplicação localizada semelhantes à média brasileira de 31,6 t ha^{-1} (Anuário..., 2017). Todavia ambos mostraram-se aquém do potencial produtivo da cultura de verão na região, o qual pode chegar à 80 t ha^{-1} (Dezordi et al., 2015).

O fato de o solo em estudo ser extremamente pobre em P (3,8 mg dm^{-3}) e de alto poder tampão de P (P-rem: 17,1 mg L^{-1}) (Tabela 1) possibilitou a detecção da diferença entre o modo de aplicação e as doses. Trabalhando com repolho, em solo de baixa fertilidade em P, Silva (2016) também observou que a aplicação localizada propicia menor produtividade total do que a fosfatagem. No entanto, em solo de alta fertilidade em P, esta diferença praticamente desapareceu. Portanto os resultados obtidos neste trabalho sugerem ser necessário que o solo apresente um nível mínimo de fertilidade

quanto a P, para que a aplicação localizada propicie produtividades semelhantes ou maiores que a aplicação em área total.

Com a localização do P e restrição do volume de solo adubado, as raízes secundárias das plantas tiveram seu crescimento limitado. Quando o P próximo às raízes não é capaz de suprir toda a demanda da planta, há uma busca das raízes por P além desta área (Novais e Smyth, 1999). Como o solo possuía baixo teor de P disponível, as raízes ficaram restringidas ao volume adubado e, assim, o menor volume de solo explorado pode ter diminuído a quantidade de água e de nutrientes absorvidos e, consequentemente, reduzindo a produtividade.

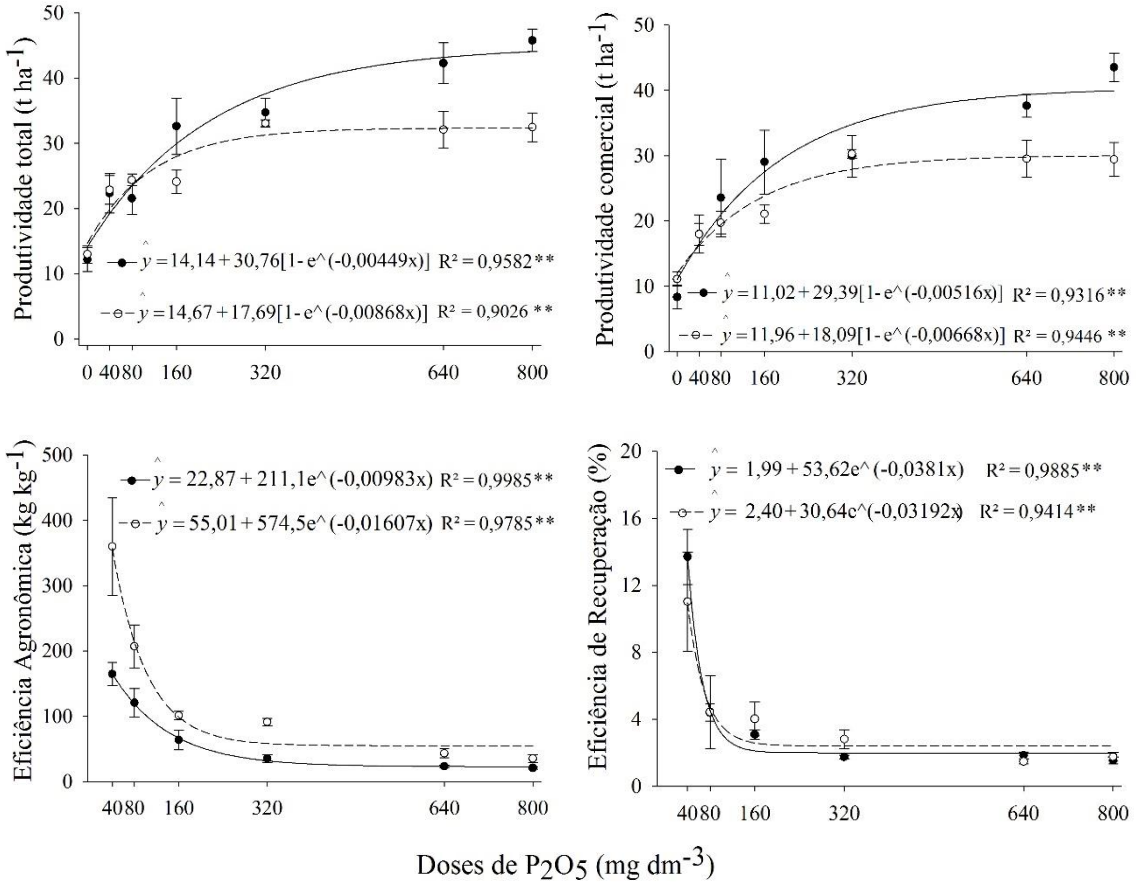


Figura 8 - Produtividade total e comercial de cenoura, eficiência agronômica e eficiência de recuperação de P em função de modos de aplicação, área total (●) e localizado (○), e doses de fósforo. ** significativo a 1 % de pelo teste F. Barras correspondem ao erro padrão da média. Produtividade total: F_{int} = 3,33**, F_{modos} = 10,40** e F_{dose} = 29,66**; Produtividade comercial: F_{int} = 2,46**, F_{modos} = 9,44** e F_{dose} = 24,16**; Eficiência agronômica: F_{int} = 3,51**, F_{modos} = 21,51** e F_{dose} = 25,61**; Eficiência de recuperação de P: F_{int} = 0,65^{ns}, F_{modos} = 0,04^{ns} e F_{dose} = 23,46**.

O aumento das doses de P reduziu a eficiência agronômica (EA) para ambos os modos de aplicação. Apesar da maior produtividade na aplicação de P em área total, observa-se que a EA para este modo de aplicação é menor que para a aplicação de P de modo localizado (Figura 8). Nota-se que para as melhores doses, a EA mínima estimada

foi de 22,9 e 55,0 kg kg^{-1}, para aplicação em área total e localizada, respectivamente. Silva (2016), trabalhando com repolho, também observou que o aumento da dose de P reduz a EA em ambos modos de aplicação, assim como a aplicação localizada proporciona maior EA quando comparada à aplicação em área total. Estudando níveis de localização de P na cultura da batata, Santos (2016) concluiu que o aumento da localização proporciona aumento na EA deste nutriente.

O aumento da dose de P aplicada também reduziu, de modo exponencial, a eficiência de recuperação de P (ER_P) pelas plantas. Todavia, neste caso, não houve diferença estatística quanto ao modo de aplicação do fertilizantes fosfatado (Figura 8). Em valores absolutos, a ER_P foi de 1,99 e 2,40 % para a aplicação em área total e localizada, respectivamente, para as melhores doses de cada modo de aplicação. Estes valores são semelhantes ao valor de 2,33 %, encontrado por Assunção et al. (2016), para a cultivar Juliana, cultivada no verão de 2013.

De posse de toda essa informação é possível dizer que a adubação fosfatada realizada em área total propicia maior produtividade total e comercial, todavia a aplicação feita de modo localizado é mais eficiente. Em solo de baixo teor de P disponível, a aplicação de modo localizado não consegue suprir o máximo potencial produtivo da cenoura. A correção prévia da fertilidade do solo em relação ao P, permite que a localização seja mais eficiente e efetiva do ponto de vista técnico e econômico.

6. Conclusões

O aumento da dose do fertilizante fosfatado causa incremento nas características fitotécnicas da cenoura, geralmente de maneira linear ou exponencial.

Em solo de baixo teor de fósforo, a aplicação localizada deste nutriente confere melhores índices de eficiência da adubação fosfatada, todavia confere menor produtividade que à obtida com a adubação à lanço.

7. Referências

Alvarez V. VH, Novais RF, Barros NF, Cantarutti RB, Lopes AS. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro AC, Guimarães PTG, Alvarez V. VH, editores. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5º Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais; 1999. p. 25-32.

Anuário Brasileiro De Hortaliças. Brazilian Vegetable Yearbook. Santa Cruz do Sul: Gazeta; 41p, 2017. [Acesso em 19 de janeiro 2018]. Disponível em: http://www.editoragazeta.com.br/wp-content/uploads/2017/06/PDF-Hortali%C3%A7as-2017-1.pdf.

Aquino RFBA, Assunção NS, Aquino LA, Aquino PM, Oliveira GA, Carvalho AMX. Nutrient demand by the carrot crop is influenced by the cultivar. R Bras Ci Solo. 2015;39:541-552.

Assunção NS, Clemente JM, Aquino LA, Dezordi LR, Santos LPD. Carrot yield and recovery efficiency of nitrogen, phosphorus and potassium. Rev Caatinga. 2016;29:859-865.

Barbosa NC, Arruda EM, Brod E, Pereira HS. Vertical distribution of phosphorus in soil in fuction of modes of application. Biosci J. 2015;31:87-95.

Bortoluzzi EC, Pérez CAS, Ardisson JD, Tiecher T, Caner L. Ocurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. Ap Clay Sci. 2015;104:196-204.

Büll LT, Costa MCG, Novello A, Fernandes DM, Bôas V, Lyra R. Doses and forms of application of phosphorus in vernalized garlic. Sci Agric. 2004;61:516-521.

Camêlo DL, Ker JC, Novais RF, Corrêa MM, Lima VC. Sequential extraction of phosphorus by Mehlich-1 and ion exchange resin from B horizons of ferric and perferric Latosols (Oxisols). R Bras Ci Solo. 2015;39:1058-1067.

Carneiro LF, Furtini Neto AE, Rezende AV, Curi N, Santos JZL, Lago FJ. Fontes, doses e modos de aplicação de fósforo na interação fósforo-zinco em milho. Ciênc Agrotec. 2008;32(4):1133-1141.

Carvalho AMX, Mendes FQ. SPEED Stat: a minimalist and intuitive spreadsheet program for classical experimental statistics. In: Anais da 62ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria; 24-28 de julho de 2017; Lavras – MG, Brasil. Lavras: Universidade Federal de Lavras; 2017. p.333.

Casali CA, Moterle DF, Rheinheimer DS, Brunetto G, Corcini ALM, Kaminski J, Melo GWB. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na serra gaúcha do Rio Grande do Sul. R Bras Ci Solo. 2008;32:1479-1487.

Cecílio Filho AB, Peixoto FC. Acúmulo e exportação de nutrientes em cenoura 'forto'. Rev Caatinga. 2013;26:64-70.

Ceretta CA, Silva LS, Pavinato A. Manejo da adubação. In: Novais RF, Alvarez V. VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL. Fertilidade do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2007. p.851-872.

Cessa RMA, Mota JH, Melo EP. Produção de capuchinha cultivada em vaso com diferentes doses de fósforo e potássio em casa de vegetação. Gl Sci Technol. 2009;2(3):1-7.

Dechassa N, Schenk MK, Claassen N, Steingrobe B. Phosphorus efficiency of cabbage (*Brassica oleraceae* L. var. capitata), carrot (*Daucus carota* L.), and potato (*Solanum tuberosum* L.). Plant Soil. 2003;250:215-224.

Dezordi LR, Aquino LA, Aquino RFBA, Clemente JM, Assunção NS. Diagnostic methods to assess the nutritional status of the carrot crop. R Bras Ci Solo. 2016;40.

Dezordi LR, Aquino LA, Novais RF, Aquino PMD, Santos LPD. Nutrient recommendation model for carrot crop–ferticalc carrot. R Bras Ci Solo. 2015b;39(6):1714-1722.

Dezordi LR, Clemente JM, Oliveira TF, Gentil TG, de Aquino LA. Nutrient demand of the carrot crop. African J Agric Res. 2015a;10(35):3533-42.

Drissi S, Houssa AA, Bamouh A, Coquant JM, Benbella M. Effect of zinc-phosphorus interaction on corn silage grown on sandy soil. Agriculture. 2015;5:1047-1059.

Donagema GK, de Campos DB, Calderano SB, Teixeira WG, Viana JM. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E). 2011.

Fageria NK. The use of nutrients in crop plants. Florida: Taylor e Francis Group; 2009.

Flores RA, Almeida BF, Politi LS, Prado RM, Barbosa JC. Crescimento e desordem nutricional em pimenteira malagueta cultivada em soluções nutritivas suprimidas de macronutrientes. Rev Bra Ciênc Agr. 2012;7(1):104-110.

Franzini VI, Muraoka T, Coraspe-León HM, Mendes FL. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja. Pesq Agropec Bras. 2009;44:1092-1099.

Freitas IFD, Novais RF, Villani EMDA, Novais SV. Phosphorus extracted by ion exchange resins and Mehlich-1 from Oxisols (Latosols) treated with different phosphorus rates and sources for varied soil-source contact periods. R Bras Ci Solo. 2013;37(3):667-677.

Gonçalves FAR, Aquino LA, Dezordi LR, Clemente JM, Novais RF. DRIS indices in three phenological stages of the carrot crop. Pesq Agropec Trop. 2017;47(1):31-40.

Hanlon EA, Hochmuth GJ. Carrot. In: Ray Campbell C, editor. Reference sufficiency ranges for plant analysis in the southern region of the United States. Southern Cooperative Series Bulletin; 2009. p.63-64.

Hargreaves GH, Samani ZA. Reference crop evapotranspiration from temperature. Ap Eng Agri. 1985;1(2):96-99.

Hopkins BG, Ellsworth JW, Shiffler AK, Bowen TR, Cook AG. Pre-plant versus in-season application of phosphorus fertilizer for Russet Burbank potato grown in calcareous soil. J Plant Nut. 2010;33:1026–1039.

Machado RMA, Oliveira MRG. Produção de cebola de dias curtos no Alentejo: Influência da adubação localizada. Rev Ciênc Agr. 2008;31(2):50-57.

Malavolta E, Vitti GC, Oliveira SA. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. 2ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato; 1997.

Malavolta E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres. 2006.

Miyazawa K, Takeda M, Murayama T, Watanabe K. Combining pre-transplanting phosphorus application and green manure incorporation: A trial for reducing fertilizer input. Soil Sci Plant Nutr. 2011;57:128-37.

Muner LH, Ruiz HA, Alvarez V. VH, Neves JCL, Freire FJ, Freire MBGS. Disponibilidade de zinco para milho em resposta à localização de fósforo no solo. Rev Bras Eng Agríc Ambient. 2011;15:29-36.

Neto DES, Oliveira AC, Freire FJ, Freire MBGS, Nascimento CWA, Rocha AT. Extração de fósforo em solos cultivados com cana-de-açúcar e suas relações com a capacidade tampão. Rev Bras Eng Agríc Ambient. 2009;13: 840-848.

Novais RF, Smyth TJ, Nunes FN. Fósforo. In: Novais RF, Alvarez V. VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL, editores. Fertilidade do solo. 1 ed. Viçosa: Editora Viçosa - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2007. p.471-550.

Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta sob condições tropicais. 1ª edição. Viçosa: UFV; 1999.

Novais SV, Mattiello EM, Vergutz L, Melo LCA, Freitas IF, Novais RF. Loss of extraction capacity of Mehlich-1 and monocalcium phosphate as a variable of remaining P and its relationship to critical levels of phosphorus and sulfur. R Bras Ci Solo. 2015;39:1079-1087.

Nunes RS, Sousa DMG, Goedert WJ, Vivaldi LJ. Distribuição de fósforo no solo em razão do sistema de cultivo e manejo da adubação fosfatada. R Bras Ci Solo. 2011;35:877-88

Oliveira RA, Marrocos STP, Lucena RRM, Ramos JAS, Grangeiro LC. Acúmulo e exportação de nutrientes em cenoura. Hort Bras. 2006;24(2).

Ova EA, Kutman UB, Ozturk L, Cakmak I. High phosphorus supply reduced zinc concentration of wheat in native soil but not in autoclaved soil or nutriente solution. Plant Soil. 2015;393:147-162.

Raij B. van. Fertilidade do solo e manejo de nutrientes. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute; 2011.

Rotta LR, Paulino HB, Anghinoni I, Souza ED, Lopes G, Carneiro MAC. Phosphorus fractions and availability in a haplic plinthosol under no-tillage system in the brazilian Cerrado. Ciênc Agrotec. 2015;39:216-224.

Roy ED, Richards PD, Martinelli LA, Della Coletta L, Lins SEM, Vazquez FF, Willig E, Spera SA, Vanwey LK, Porder S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. Nature. 2016;2:16043.

Saab AA, Paula RDA. O mercado de fertilizantes no Brasil: diagnósticos e propostas de políticas. Rev Polít Agríc. 2008;17(2):5-24.

Santos JZL, Furtini Neto AE, Resende AD, Curi N, Carneiro LF, Costa SDA. Frações de fósforo em solo adubado com fosfatos em diferentes modos de aplicação e cultivado com milho. R Bras Ci Solo. 2008;32:705-714.

Santos LPD. Modelagem da recomendação de nitrogênio, fósforo e potássio e métodos de aplicação de fósforo para a cultura da batata [Dissertação]. Rio Paranaíba: Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba; 2016.

Silva L, Marchiori PER, Maciel CP, Machado EC, Ribeiro RV. Fotossíntese, relações hídricas e crescimento de cafeeiros jovens em relação à disponibilidade de fósforo. Pesq Agropec Bras. 2010;45:965-972.

Silva LOD. Influência de doses e modos de aplicação de fósforo e determinação da curva de acúmulo de nutrientes na cultura do repolho. [Dissertação]. Rio Paranaíba: Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba; 2016.

Sousa DMG, Rein TA, Goedert WJ, Lobato E, Nunes RS. Fósforo. In: Prochnow LI, Casarin V, Stipp SR. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: nutrientes. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute; 2010. p.67-132.

Souza AF, Mesquita Filho MV, Vieira JV, Souza RB, Meireles SM. Teores de macronutrientes e produção de matéria seca em cenouras do Grupo Brasília, cultivadas em solos sob Cerrado. Hort Bras. 2003;21(2).

Tedesco MJ, Gianello C, Bissani CA, Bohnen H, Volkweiss SJ. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ª edição. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1995. (Boletim técnico, 5).

Yoon SY, Lee CG, Park JA, Kim JH, Kim SB, Lee SH, Choi JW. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phospate adsorpiton to magnetic iron oxide nanoparticles. Chem Eng J. 2014;236:341-347.

CAPÍTULO II

ADSORÇÃO IÔNICA E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR DE BATATAS DESCARTADAS

1. Resumo

O biochar é alternativa para a correção de problemas de eutrofização de águas. Além disso, pode ser utilizado como matriz para a aplicação de nutrientes ao solo. Todavia, a característica de adsorção de vários biochars não é conhecida. Portanto, objetivou-se avaliar a adsorção de íons em biochar derivado de batata descartada, como realizar a caracterização física e química dos materiais produzidos. O biochar derivado de batatas descartadas foi produzido por meio de pirólise, a 450 ºC, sob atmosfera de N_2. Para definir seu perfil iônico, testou-se a adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} (Al^{3+}, em duas condições de pH) no biochar puro, assim como a adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ no biochar após sua dopagem com Al^{3+}. Testou-se a dessorção desses íons pela lavagem, com água deionizada (uma vez) e com os extratores KCl (1 mol L^{-1}) e Mehlich-1 para os cátions e o ânion, respectivamente. Determinou-se o valor de pH das soluções e a concentração dos elementos em todas extrações. Os teores totais destes elementos testados foram determinados antes e após pirólise do material. Todas amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DXR), Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada (FTIR/ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em valores absolutos, a ordem de preferência de adsorção foi de Al^{3+} (pH ácido) = Ca^{2+} > Al^{3+} > $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Biochar dopado com Al^{3+}) > Mg^{2+} > $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Biochar sem dopagem), sendo que após as extrações sucessivas obteve-se o residual do total adsorvido destes íons. A adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ foi influenciada positivamente pela dopagem de biochar com Al^{3+}, enquanto que o controle de pH da solução não influenciou a adsorção de Al^{3+}. Os valores de pH das soluções mantiveram-se, para todos os tratamentos, em torno de 9, caracterizando o tamponamento básico deste biochar. As técnicas de caracterização química, DXR, FTIR/ATR e MEV, não detectaram diferenças significativas quanto às diferentes adsorções testadas, sendo diferente apenas o material pré e pós pirólise entre si e dos demais biochar após as adsorções. Conclui-se que o biochar de batata apresenta características preferencias para adsorção de cátions e que um processo de dopagem pode auxiliar na adsorção de ânions, como o $H_nPO_4^{(3-n)-}$.

Palavras-chave: Águas eutrofizadas, biofertilizante, dopagem.

2. Abstract

IONIC ADSORPTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OF DISPOSED POTATOES

Biochar is an alternative for the correction of water eutrophication problems. In addition, it can be used as a matrix for the application of nutrients to the soil. However, the adsorption characteristic of various biochars is not known. Therefore, the objective of this work was to evaluate the adsorption of ions in biochar derived from discarded potatoes, as well as to perform the physical and chemical characterization of the materials produced. The biochar derived from discarded potatoes was produced by pyrolysis at 450 ºC under N_2 atmosphere. In order to define its ionic profile, the adsorption $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} and Al^{3+} (Al^{3+}, in two pH conditions) was tested in the pure biochar, as well as the adsorption of $H_nPO_4^{(3-n)-}$ in the biochar after its doping with Al^{3+}. The desorption of these ions was tested by washing with deionized water (once) and the extractors KCl (1 mol L^{-1}) and Mehlich-1 for the cations and the anion, respectively. The pH value of the solutions and the concentration of the elements in all extractions were determined. The total contents of these elements tested were determined before and after pyrolysis of the material. All samples were characterized by X-Ray Diffraction (DXR), Molecular Absorption Spectrophotometry in the Fourier Transformed Infrared Region with Attenuated Total Reflectance (FTIR/ATR) and Scanning Electron Microscopy (MEV). In absolute values, the order of preference of adsorption was Al^{3+} (acid pH) = Ca^{2+} > Al^{3+} > $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Biochar doped with Al^{3+}) > Mg^{2+} > $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Biochar without doping), and after the successive extractions obtained the residual of the total adsorbed of these ions. The adsorption of $H_nPO_4^{(3-n)-}$ was positively influenced by the doping of biochar with Al^{3+}, whereas pH control of the solution did not influence Al^{3+} adsorption. The pH values of the solutions remained, for all treatments, around 9, characterizing the basic buffering of this biochar. The chemical characterization techniques, DXR, FTIR/ATR and MEV, did not detect significant differences regarding the different adsorbents tested, being different only the pre and post pyrolysis material among themselves and the other biochar after the adsorption. It is concluded that the potato biochar presents characteristics for adsorption of cations and that a doping process can aid in adsorption of anions, such as $H_nPO_4^{(3-n)-}$.

Keywords: Eutrophic water, biofertilizer, doping.

3. Introdução

A eutrofização de águas, oriunda do mau uso do solo e de sistemas agrícolas, de dejetos animais e de esgotos e rejeitos domésticos torna-se problema crescente, visto seu impacto ambiental sobre a flora e a fauna aquática. O biochar, produto da pirólise de resíduos vegetais e animais (Lehmann e Joseph, 2015), é um adsorvente de diversos elementos químicos, como nutrientes para as plantas, metais pesados, etc (Jung et al., 2015a; Cui et al., 2016; Takaya et al., 2016).

O biochar tem potencial para deposição segura de rejeitos. O aumento da recalcitrância e a estabilidade desses rejeitos, com a pirólise do produto, confere-lhe estabilidade pelo carbono fixado (Teichmann, 2014; Lehman e Joseph, 2015; Puga et al., 2015; Agegnehu et al., 2016; Smith, 2016; Maurer et al., 2017). Adicionalmente, a aplicação de biochar no solo traz diversos outros benefícios, tais como: aumento da disponibilidade de nutrientes como de N e de P (Sánchez-Garcia et al., 2016), aumento da umidade e de sua estrutura (Atkinson et al., 2010), aumento do pH (Agegnehu et al., 2016) e favorecimento das condições microbianas (Madari et al., 2012).

A pirólise de alguns resíduos contorna problemas fitopatológicos, como no caso de resíduos de cenoura sem valor comercial que causam forte reincidência de nematoides se mantidos no campo após a colheita (Grabau et al., 2017; Reddy, 2017).

Em Latossolos altamente intemperizados, o grande poder de fixação de P em seus oxidróxidos de Fe e Al implica a competição por este nutriente entre os drenos solo e planta (Roy et al., 2016). Também, nesses solos, são significativas as perdas de N, seja pela lixiviação de nitrato ou volatilização de amônia, que causam desconforto econômico e ambiental às suas explorações agrícolas. A produção e utilização de fertilizantes organo-minerais e de liberação controlada visam minimizar esses problemas. Todavia, a utilização de materiais orgânicos não estabilizados mantêm características originais indesejáveis como fonte de GEE e a presença de pragas e doenças. A partir da pirólise desses materiais orgânicos, eles se tornam uma matriz estável para a veiculação de nutrientes para as plantas.

O biochar, dada a elevada presença de sítios de cargas negativas, como de grupos carboxílicos e fenólicos, comporta-se como um grande ânion, com consequente alta CTC (Cui et al., 2016). Quando submetido a um processo denominado dopagem, caracterizada pela adição de cátions metálicos como Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} ou $Fe^{2+/3+}$ ao material de origem ou após sua pirólise (Jing et al., 2015), que atuam como pontes

catiônicas e, assim, adquirem a característica de CTA com o poder de, em contrapartida, adsorver ânions (Jung et al., 2015b; Lawrinenko et al., 2017).

Novais (2018) encontrou para biochars de dejeto de galinha (BDG) e palha de cana-de-açúcar (BPCA), pirolisados a 350 °C, submetidos à pré-dopagem com Mg^{2+} (dopagem dos materiais antes de sua pirólise), valores de capacidade máxima de adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (CMAP) de 250,7 e 17,7 mg g^{-1}, respectivamente. Quando pós-dopados com Al^{3+} (dopagem após pirolise dos materiais), foram obtidos valores de CMAP de 701,6 e 758,9 mg g^{-1} para o BDG e BPCA, respectivamente. A característica catiônica dos biochars não dopados fica evidenciada nesse trabalho pela não adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ por estes materiais. Segundo este autor, esses valores de CMAP para os biochars dopados com Al^{3+} indicam a possibilidade de se ter um biofertilizante com 70,1 e 75,9 % de P em m/m ou, curiosamente, com mais de 100 % de P_2O_5 (161,2 e 174,6 %, respectivamente).

Todavia, Yao et al. (2012) consideram não ser claro como a aplicação de biochar no solo afeta a disponibilidade de nutrientes. Em estudo com 13 biochars puros (não dopados) de diferentes materiais orgânicos, eles notaram que a maioria deles mostrou pequena ou nenhuma habilidade de adsorver nitrato ou fosfato, sendo que nove deles foram eficientes em remover amônio de uma solução aquosa. Portanto, esses autores consideram essencial estudar as características adsortivas de um biochar antes de seu uso agrícola. Deste modo, torna-se importante conhecer o poder adsortivo de nutrientes em diferentes biochars puros e alterados (dopados), de modo a produzir fertilizantes de liberação lenta e sustentável de nutrientes ou materiais capazes de retirar nutrientes de águas eutrofizadas ou residuárias, neste caso com o objetivo de estabelecer uma opção de reuso ou reciclagem destes nutrientes.

Entre os principais alimentos do homem, a batata (*Solanum tuberosum* L.) ocupa o quarto lugar (FAO, 2016), sendo também a segunda olerícola mais produzida no Brasil na safra de 2015 (Anuário..., 2017). Entretanto, apesar da sua grande produção, parte desta é descartada, seja em função de doenças de tubérculos ou por estes não atenderem as exigências do mercado consumidor, tornando-se, assim, um problema do ponto de vista econômico e ambiental. Diferentes biochars podem ter cargas superficiais líquidas positivas ou negativas (Lehmann et al., 2011). Como perfil iônico do biochar de batata não é disponível, objetivou-se estudar sua adsorção iônica, assim como determinar suas características físicas e químicas.

4. Material e Métodos

Resíduo orgânico utilizado

Tubérculos de batata (*Solanum tuberosum* L.), cultivar Ágata, foram utilizados para produção de biochar. Primeiramente, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à estufa de circulação forçada de ar a 70 ºC, até que o material apresentasse massa constante. Após a secagem, o material foi passado em moinho tipo Willey equipado com peneira de 1,27 mm de malha. A batata triturada foi submetida ao processo de pré-pirólise em mufla a 150 ºC por 4 h, a fim de retirar o excesso de água. Este material pré-calcinado foi levado para forno tubular para produção de biochar, a uma temperatura de 450 ºC, por 4 h, com elevação de 10 ºC a cada minuto. Utilizou-se cilindro de N_2, com fluxo de 100 cm^3 por minuto e pureza de 99,9 %.

Adsorção de P, Ca, Mg e Al

De posse do biochar de batata, procurou-se ter informações sobre seu perfil iônico. Para tal, testaram-se as adsorções de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} (este último, em duas condições de pH- controlado em faixa ácida e sem controle) no biochar puro, assim como a adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ em biochar submetido a dopagem com Al^{3+}. Os testes de adsorção constituíram-se da adição de concentrações únicas destes elementos. Todos as análises foram realizadas em triplicatas.

Para P, aplicou-se o método de determinação do P-remanescente (Alvarez V. et al., 2000), que, em fertilidade do solo, diz respeito a uma medida do poder tampão ou fator capacidade de P de solos (Novais e Smyth, 1999). São concentrações remanescentes de P em solução, obtidos após a agitação de 60 mg L^{-1} de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ em uma solução de $CaCl_2$ 10 mmol L^{-1}, com a amostra de biochar, na relação biochar:solução de 1: 10 (m/v), por 5 min a 200 rpm.

Para a adsorção de Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, os procedimentos foram semelhantes aos adotados para P, mas estes na concentração de 100 mg L^{-1}, em suas formas de cloreto ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) em solução aquosa, sem a adição de $CaCl_2$. No caso do Al^{3+}, o procedimento foi realizado de duas formas, visto a suposta necessidade de preservar o pH ácido da solução para manter a solubilidade do Al^{3+}.

Para o Al^{3+}, além do objetivo de determinar a grandeza de sua adsorção, uma amostra do biochar foi submetida ao que se denomina dopagem por este cátion, a fim de desenvolver e, ou, aumentar a CTA do material, e torná-lo adsorvente de fosfato. Para tal, após o contato da solução de Al^{3+} com o biochar, adicionou-se HCl 0,1 mol L^{-1} até que o pH se estabilizasse em condição ácida, com valor em torno de 4,5, na qual o Al

mantém-se em sua forma iônica (Al^{3+}), uma vez que a elevação do pH acima de 5,2 – 5,5 causa sua hidrólise completa, com a formação do precipitado de hidróxido de alumínio (Greenland, 2015). Após a agitação e repouso, o biochar então dopado foi filtrado e recuperado. Nesta condição, mediu-se seu P-remanescente, como também foi feito anteriormente para sua condição de não-dopado, para verificar o quanto este material teve sua CTA aumentada.

Após a agitação de cada solução padrão preparada com biochar, todas foram deixadas em repouso durante 16 h, sendo posteriormente filtradas e lavadas uma vez com água deionizada, utilizando-se uma pisseta, a fim de retirar algum excesso que tenha ficado sobre a estrutura do biochar ou no filtro e que não estava realmente adsorvido. As concentrações de P, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} foram determinadas em cada solução padrão, no extrato após a filtragem e na água deionizada após a lavagem. O somatório da quantidade do elemento do extrato com o filtrado indicou a quantidade que não foi adsorvido. A diferença entre a quantidade inicial colocada em agitação com o biochar e o somatório do extrato e do filtrado resultou na quantidade adsorvida no biochar em massa/massa.

Dessorção de P, Ca, Mg e Al

Para verificar a estabilidade da adsorção dos elementos no biochar, depois de suas lavagens por uma vez com água deionizada, como anteriormente descrito, extrações sucessivas foram realizadas. Para os cátions Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, utilizou-se o KCl (1 mol L^{-1}) como extrator, enquanto que para o $H_nPO_4^{(3-n)-}$ utilizou-se o extrator de P-disponível do solo, Mehlich-1. Os procedimentos realizados foram semelhantes aos realizados para determinação de suas formas trocáveis e disponíveis no solo (Tedesco et al., 1995; Donagema et al., 2011).

Para isto, depois da lavagem com água deionizada, as amostras de biochar com os elementos adsorvidos, ainda no papel de filtro, para não perder parte da amostra do biochar nele retido, e não mensurável, foram transferidos para erlenmeyers e submetidos a extrações e determinações dos elementos no filtrado. Novas extrações foram realizadas, semelhantemente à primeira, até que as quantidades dos elementos extraídos não fossem mais detectáveis.

Controle de pH das soluções

A fim de avaliar o comportamento do pH das soluções e o nível de tamponamento do biochar, procedeu-se a leitura do mesmo durante todo processo. Antes da agitação, mediu-se o valor de pH da suspensão (pH inicial). Após a agitação, a suspensão foi deixada em repouso por 16 h, após isso, mediu-se o pH (pH final).

Posteriormente a solução foi filtrada com auxílio de papel filtro quantitativo de filtragem rápida, seguindo com a leitura do pH do filtrado (pH do extrato). Lavou-se o material ainda no papel de filtro com água deionizada e determinou-se o pH (pH após a lavagem).

Teores totais dos elementos no material

A digestão nitroperclórica da batata pré-calcinada e do biochar foram realizadas a fim de determinar os teores totais de P, Ca, Mg e Al nesta matéria prima, assim como a influência da pirólise sobre estes teores.

Caracterização dos materiais

Amostras da batata pré-pirólise, do biochar puro e dos biochars depois de tratados com $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} foram caracterizadas física e quimicamente por meio das técnicas de Difração de Raios X (DXR), Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada (FTIR/ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises de DRX foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD-6000, usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-$K\alpha_1$ com λ = 1,5406 Å e um passo de 0,02 $^{o} \cdot s^{-1}$, com ângulo de varredura (2θ) entre 4 e 70 º.

As análises de FTIR/ATR foram realizadas em Espectrômetro Jasco, modelo FT/IR-4100. Os espectros foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} e 256 varreduras.

Para as análises de MEV, as amostras foram suportadas sobre fita adesiva dupla face condutora e recoberta com um filme fino de ouro. A morfologia dos materiais foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO 50.

Estatística

Os valores de pH e as concentrações dos elementos nas soluções, as quantidades adsorvidas e o teores totais dos elementos na batata pré e pós-pirólise foram submetidos à estatística descritiva, onde a medida de dispersão da média adotada foi o erro padrão. A comparação entre a adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (biochar dopado e não dopado) e Al^{3+} (com e sem correção de pH) foi realizada pelo teste F ao nível de 1 % de significância. Utilizou-se o software SPEED Stat (Carvalho e Mendes, 2017). Os resultados de DRX e FTIR/ATR foram plotados no software OriginPro 8.5.

5. Resultados e Discussão

Nota-se adsorção preferencial dos cátions (Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}) em relação ao $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Tabela 1). Comprovando afirmações contidas em diversos trabalhos, que o biochar trata-se, de modo geral, de um "grande ânion" (Jing et al., 2015; Cui et al., 2016). A bem menor retenção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (0,14 mg g^{-1} ou 0,014 % em m/m), sugere o envolvimento de adsorção física do $H_nPO_4^{(3-n)-}$ como consequência da difusão deste elemento em microporos e fraturas existentes neste material, como citado na literatura (Lehmann et al., 2006; Atkinson et al., 2010 Sizmur et al., 2017). Certamente, mecanismo semelhante ocorreu com os cátions em estudo pelo efeito adicional às suas adsorções no ambiente eletronegativo existente nesses espaços vazios.

Tabela 1 – Valores relativos à adsorção* de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, em biochar de batata.

Elemento	Concentração do elemento				Total adsorvido
	Esperada	Encontrada	Extrato	Lavagem (H_2O)	
	…… mg L^{-1} ……				mg g^{-1}
P	60	56,1	28,36 ± 1,52	14,18 ± 1,07	0,14 ± 0,02
Ca	100	103,2	8,15 ± 0,71	4,77 ± 0,43	0,90 ± 0,01
Mg	100	98,0	57,90 ± 3,08	14,75 ± 3,21	0,25 ± 0,06
Al	100	106,0	12,48 ± 1,23	17,71 ± 3,85	0,76 ± 0,04
$^1Al_{4,5}$	100	106,0	5,60 ± 4,07	10,10 ± 7,11	0,90 ± 0,11
P (^{2}BB-Al)	60	56,1	0,01 ± 0,10	0,13 ± 0,03	0,56 ± 0,01

*Média ± erro padrão. $^1Al_{4,5}$: pH controlado em 4,5. ^{2}BB-Al: Biochar de Batata previamente dopado com Al.

A adsorção encontrada para o Al^{3+} com o valor de pH inicial ajustado em 4,5 (Tabela 1), de 0,90 mg g^{-1}, indica a adsorção maior para este cátion, semelhante à do Ca^{2+} e, finalmente, o Mg^{2+}, com aproximação à clássica série liotrópica de prioridade sequencial da adsorção catiônica: maior energia de adsorção para os cátions de maior valência, seguidos por aqueles de mesma valência, e, para estes, prioritariamente, por aqueles de maior raio iônico e consequente menor raio hidratado (Novais e Mello, 2007), justificando a menor adsorção de Mg^{2+}. Assim, esse resultado sugere o envolvimento predominante de ligações iônicas e não covalentes como mecanismo de adsorção desses cátions no biochar, o que também justifica os resultados sequenciais opostos quanto à dessorção desses mesmos cátions (Tabela 2).

Os estudos de dessorção dos cátions e do $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Tabela 2) indicam quantidades retidas não dessorvidas, consequência provável da retenção química e física do Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} e, no caso de P, provavelmente, apenas da retenção física do P.

Nota-se maior dessorção do Mg^{2+} em comparação aos outros cátions (Tabela 2), fato devido ao seu maior raio hidratado, e assim menor energia de ligação. Quando se realizou o controle do pH da solução de Al^{3+} o extrator KCl foi menos eficiente para extrair este cátion da superfície do biochar. Para o P, as sucessivas extrações praticamente não o removeram, reforçando a ideia da difusão deste elemento em microporos e fraturas existentes neste material e não de adsorção química na superfície (Lehmann et al., 2006; Atkinson et al., 2010 Sizmur et al., 2017).

Tabela 2 – Valores relativos à dessorção* de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} em biochar de batata submetido à três extrações sucessivas.

Elemento	Concentração do elemento			Residual adsorvido após três extrações
	1ª Extração	2ª Extração	3ª Extração	
	..... mg L^{-1}			mg g^{-1}
[1]P	1,15 ± 0,03	0,74 ± 0,08	0,32 ± 0,10	0,12 ± 0,02
[2]Ca	6,29 ± 0,06	7,41 ± 0,39	8,76 ± 0,15	0,68 ± 0,03
[2]Mg	11,63 ± 0,55	9,85 ± 0,17	1,12 ± 0,54	0,03 ± 0,01
[2]Al	12,95 ± 0,24	5,41 ± 0,32	2,62 ± 0,15	0,55 ± 0,03
[2]$Al_{4,5}$	4,87 ± 0,08	2,45 ± 0,02	1,10 ± 0,02	0,82 ± 0,07

*Média ± erro padrão. Extratores: [1]Mehlich-1 (P) e [2]KCl 1 mol L^{-1} (Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}). $Al_{4,5}$: valor de pH ajustado em 4,5.

Os valores de adsorção encontrados para o Al^{3+} (0,90 mg g^{-1}) (Tabela 1), no processo de dopagem do biochar, são demasiadamente menores que aqueles encontrados por Novais (2018): 1073 e 1184 mg g^{-1}, em biochar de esterco de galinha e de palha de cana, respectivamente. A provável razão para este fato é a diferença entre os materiais de origem utilizados para produção dos biochars e o procedimento adotado para a determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de Al^{3+} (CMAAl) por aquele autor. Quanto à matéria prima utilizada na produção de biochar, a literatura é farta em demonstrar expressivas diferenças na adsorção iônica entre eles como variável de sua origem (Yao et al., 2013; Zhang e Gao, 2013; Jung e Ahn, 2016; Jung et al., 2016).

Ao comparar a magnitude da adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ em função da dopagem do biochar, nota-se que a dopagem propicia aumento da adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (Tabela 3), o que corrobora com o observado por Novais (2018). Todavia, há uma grande diferença na adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ entre os dois biochars dopados com Al^{3+}, 0,56 e 701,5 mg g^{-1}, no presente trabalho e no trabalho de Novais (2018), respectivamente. Em seu trabalho, Novais (2018) utilizaram concentrações de Al^{3+} que variaram de 0 a 3000 mg L^{-1}, de modo a se ter CMAAl pela isoterma de Langmuir. O presente trabalho utilizou de apenas 100 mg L^{-1}. Essa baixa concentração utilizada teve objetivo de, apenas, verificar a hipótese da adsorção catiônica prevalecer em comparação à aniônica. Portanto, no

trabalho de Novais (2018), dopou-se o biochar com a quantidade máxima de Al^{3+} obtida por meio da isoterma e, no nosso, com uma concentração de apenas de 100 mg L^{-1}. Enquanto, naquele trabalho o desenvolvimento de cargas positivas para a adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ foi máximo, neste trabalho foi mínimo, comparativamente.

Tabela 3 – Comparação entre os valores de adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, sem e com dopagem com Al^{3+}, assim como adsorção de Al^{3+}, sem e com correção de pH da solução, em biochar de batata.

Adsorção de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (mg g^{-1})		Adsorção de Al^{3+} (mg g^{-1})	
$H_nPO_4^{(3-n)-}$ (biochar sem dopagem)	0,14 b	Al^{3+} (pH sem correção)	0,76 a
$H_nPO_4^{(3-n)-}$ (biochar com dopagem)	0,56 a	Al^{3+} (pH corrigido = 4,5)	0,90 a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem pelo teste F ao nível de 1 % de probabilidade.

A não diferença estatística entre os valores encontrados para a concentração do Al^{3+} no extrato com pH não corrigido daquele com pH 4,5 justifica questionar sobre a necessidade de estabilizar o pH inicial no processo de dopagem em uma faixa ácida, como sugerido por Novais (2018), e não alcalina, como a encontrada originalmente no biochar (Tabela 4).

A significativa adsorção de Al^{3+} no biochar, como observada também em outros trabalhos (Zhang e Gao, 2013; Jung et al., 2015b; Novais, 2018) permite indicar que ele possa ser usado com sucesso em processos de dopagem, de modo a desenvolver seu poder de adsorção de ânions, como, em especial, daqueles responsáveis pela eutrofização de águas, como o fosfato e o nitrato (Howarth e Marino, 2006; Dodds et al., 2009). Desta maneira, com esses ânions adsorvidos, é possível constituir-se um fertilizante de liberação lenta para a agricultura, bem como aprofundar o conceito de reuso ou reciclagem de nutrientes para a produção agrícola (Fang et al., 2015; Jung et al., 2016; Sizmur et al., 2017).

Os valores de pH das soluções durante todo o processo de adsorção são apresentados na Tabela 4. Nota-se que o biochar é um material com tampão básico muito elevado, assim como citado na literatura (Novais, 2018). Independente da solução preparada e da etapa de adsorção, o biochar manteve o valor de pH do meio em torno de 9,0. Até mesmo no caso em que se corrigiu o pH da solução de Al^{3+} para 4,5 previamente; após o processo de agitação, o mesmo retornou a 9,0.

Tabela 4 – Valores de pH das soluções* de $H_nPO_4^{(3-n)-}$, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, submetidas a agitação em contato com biochar de batata.

Elemento	pH inicial	pH final	pH extrato	pH após a lavagem
P	8,95 ± 0,10	9,62 ± 0,08	9,58 ± 0,04	9,44 ± 0,02
Ca	9,47 ± 0,02	9,86 ± 0,14	9,79 ± 0,01	9,59 ± 0,06
Mg	9,43 ± 0,04	9,60 ± 0,05	9,75 ± 0,01	9,63 ± 0,03
Al	9,09 ± 0,01	9,53 ± 0,08	9,58 ± 0,02	9,36 ± 0,03
$Al_{4,5}$	4,17 ± 0,23	9,30 ± 0,34	9,16 ± 0,33	9,10 ± 0,31

*Média ± erro padrão. $Al_{4,5}$: pH ajustado em 4,5.

Os teores totais de P, Ca, Mg e Al foram determinados antes e após a pirólise dos tubérculos (Tabela 5). Os teores de P e Mg em pré-pirólise são semelhantes aos encontrados por Fernandes et al. (2011), enquanto que o teor de Ca é muito maior. O teor de Al não foi detectável. Nota-se que após a pirólise os teores dos nutrientes aumentaram, sendo possível também detectar o teor de Al (Tabela 5). Esses teores iniciais e aumentos foram consequência do efeito de concentração dada à perda de massa de material no processo de pirólise e, também, do perfil de fertilização da cultura da batata, principalmente quanto a alta demanda de P (Fernandes et al., 2015).

Tabela 5 – Teores totais* de P, Ca, Mg e Al em batata pré-pirólise (utilizada para produção do biochar) e pós-pirólise (biochar de batata) submetidos a digestão nitroperclórica.

Elemento	Teor (mg g^{-1})	
	Batata pré-piróslise	Batata pós-pirólise (Biochar)
P	2,75 ± 0,04	8,43 ± 0,12
Ca	4,30 ± 0,23	6,50 ± 0,38
Mg	1,45 ± 0,03	3,50 ± 0,03
Al	0,00 ± 0,00	0,42 ± 0,05

*Média ± erro padrão.

Os difratogramas de raios X para as amostras de Batata Pré-pirolise (BP), Biochar de Batata (BB), Biochar de Batata após contato com solução de 60 mg L^{-1} de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (BB-P); após contato com solução de 100 mg L^{-1} de Ca^{2+} (BB-Ca); após contato com solução de 100 mg L^{-1} de Mg^{2+} (BB-Mg); após contato com solução de 100 mg L^{-1} de Al^{3+} (BB-Al); após contato com solução de 100 mg L^{-1} de Al^{3+}, em pH controlado (BB-$Al_{4,5}$); e após dopagem com Al^{3+} e contato com solução 60 mg L^{-1} de $H_nPO_4^{(3-n)-}$ (BB-Al+P) são apresentados na Figura 1.

Os picos de difração na região 2θ de 15º a 25º (#) (Figura 1a) são relacionados à organização estrutural de cadeias de amilopectina (Gallant et al., 1997). Esta faz parte da composição do amido, o qual é a forma de reserva de açúcar nos tubérculos de batata

(Zhao et al., 2018). O pico largo (2θ = 15º), o forte (2θ = 17º) e o duplo (2θ = 22-24º) são padrões de amido tipo B (Hizukuri et al., 2006). O espaçamento basal (distância entre as cadeias de amilopectina) calculado por meio da Lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$) é de 3,20 Å. Os picos de difração 2θ = 28º, 30-32º e 42º (●) (Figura 1b) são característicos da estrutura grafítica (Stanjek e Häusler, 2004; Sun et al., 2008). Estes são repetidos no biochar após contato com os íons, de maneira menos intensa (Figuras 1c, 1d, 1e, 1f, 1g e 1h). O pico largo, achatado, na posição 2θ entre 5º a 30º caracteriza a estrutura amorfa das amostras (○) (Figuras 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g e 1h). Materiais amorfos não possuem padrão de difração de picos estreitos como nos materiais cristalinos, e sim picos largos, devido ao arranjo irregular dos átomos (Kahn, 2009). Os picos 2θ = 44º e 65º, demarcados por *, são referentes ao Al do porta-amostras.

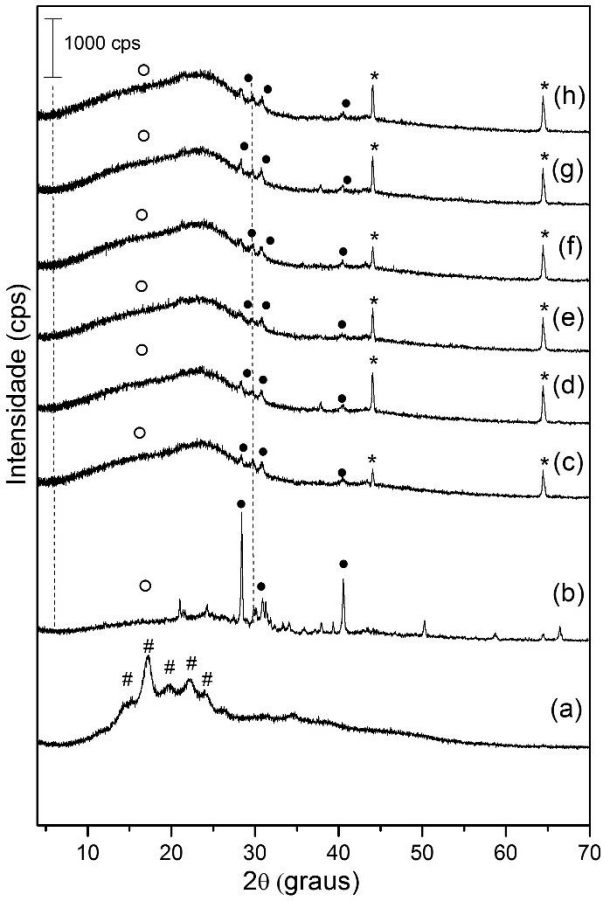


Figura 1 - Difratogramas de raios X para BP (a); BB (b); BB-P (c); BB-Ca (d); BB-Mg (e); BB-Al (f); BB- $Al_{4,5}$ (g); BB-Al+P (h). # = picos de cadeias de amilopectina; ● = picos de estrutura grafítica; ○ = pico de estrutura amorfa; * = picos referentes ao Al do porta-amostras.

Os espectros de FTIR/ATR para BP, BB, BB-P, BB-Ca, BB-Mg, BB-Al, BB-$Al_{4,5}$ e BB-Al+P são apresentados na Figura 2. A banda de 3600 a 3000 cm^{-1} (Figura 2a) é atribuída ao estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxila e também de moléculas de H_2O (Prado, 2016). Estes grupos são presentes na celulose, hemicelulose e

lignina (Zugernmaier, 2008). A banda de 1700 cm^{-1}, presente em todas amostras (Figuras 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g e 2h), é referente às ligações duplas C=O, de vibração de grupos aromáticos (Ferreira et al., 2015). Após a calcinação do material, essa banda diminui de intensidade e sofre pequenas variações de deslocamento. A banda intensa em 1000 cm^{-1} (Figura 2a) refere-se ao estiramento de C-O e a vibração de C-H da celulose (Ferreira et al., 2015), presente no tubérculo de batata.

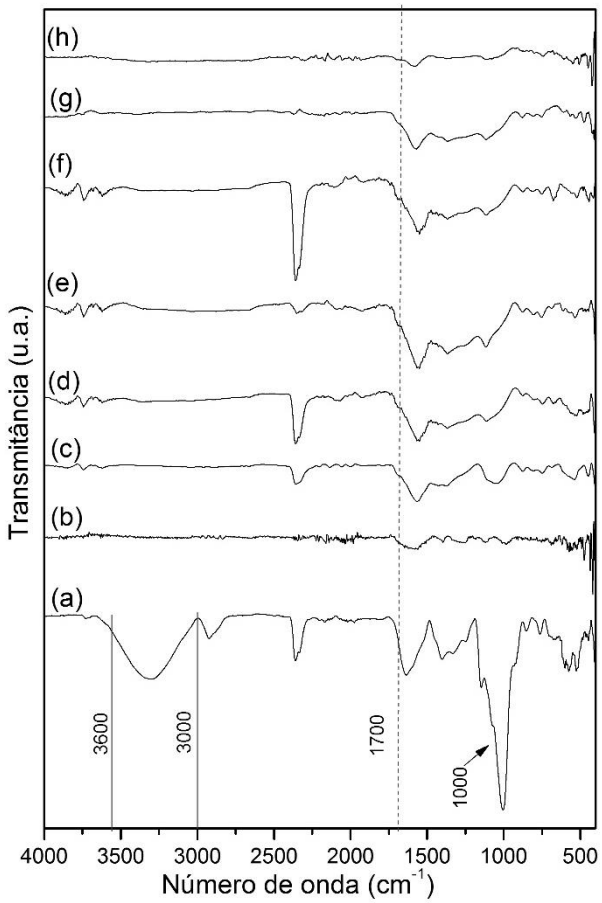
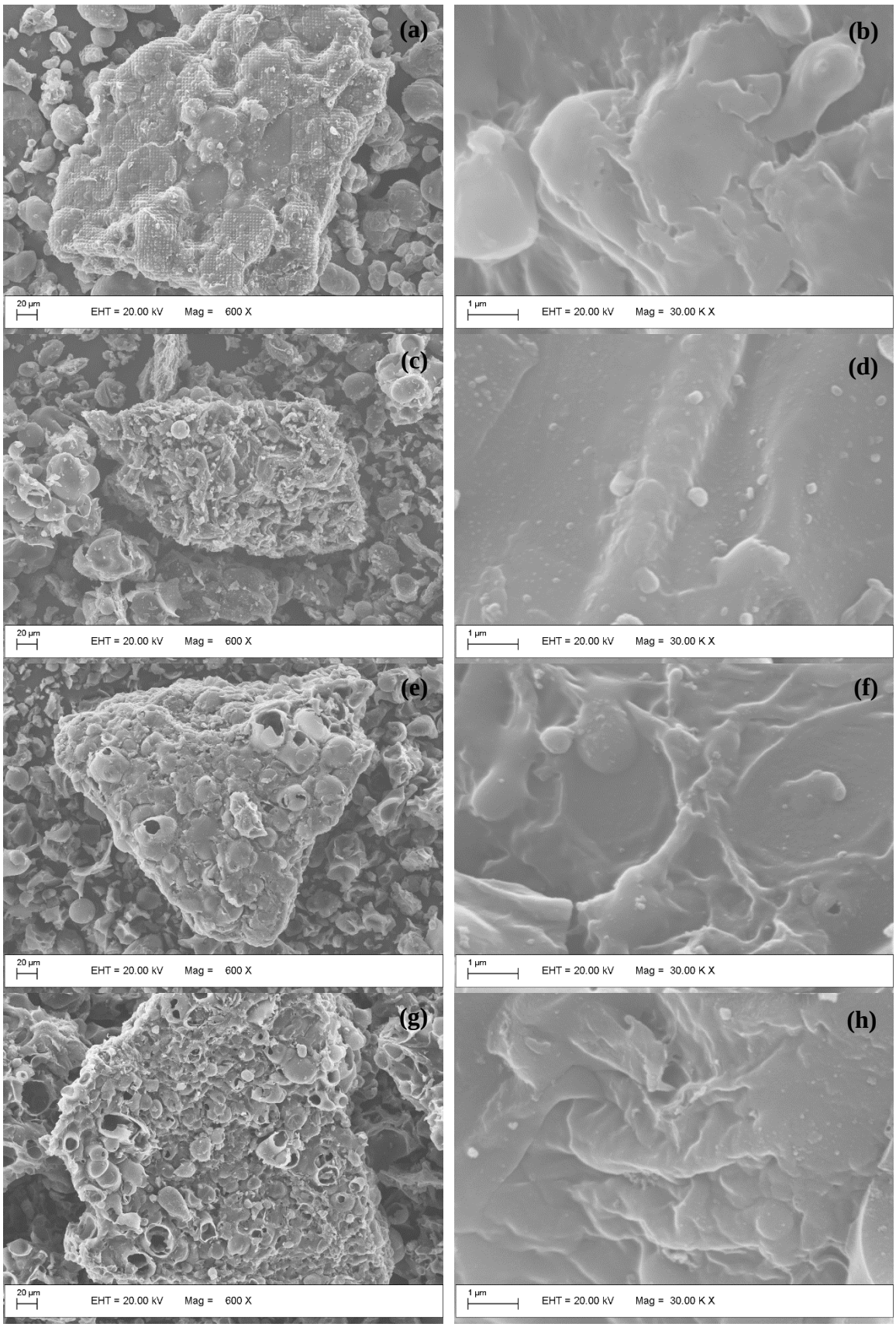


Figura 2 - Espectros de FTIR/ATR para BP (a); BB (b); BB-P (c); BB-Ca (d); BB-Mg (e); BB-Al (f); BB- $Al_{4,5}$ (g); BB-Al+P (h).

As imagens representativas pelo MEV são apresentadas na Figura 3. Nota-se estrutura complexa, porosa do material em pré e pós-pirólise (Figuras 3a, 3b, 3c e 3d). A adição do ânion ($H_nPO_4^{(3-n)-}$) torna a estrutura um pouco porosa (Figuras 3e e 3f). A adição dos cátions (Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+}) ao biochar torna sua estrutura mais porosa (Figuras 3g, 3i, 3k, 3m e 3o). Os microporos presentes apresentam diâmetro de 20 nm, sendo que após a adição de cátions estes sofrem um leve aumento.


(a)
20 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 600 X
(b)
1 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 30.00 K X
(c)
20 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 600 X
(d)
1 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 30.00 K X
(e)
20 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 600 X
(f)
1 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 30.00 K X
(g)
20 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 600 X
(h)
1 µm
EHT = 20.00 kV
Mag = 30.00 K X

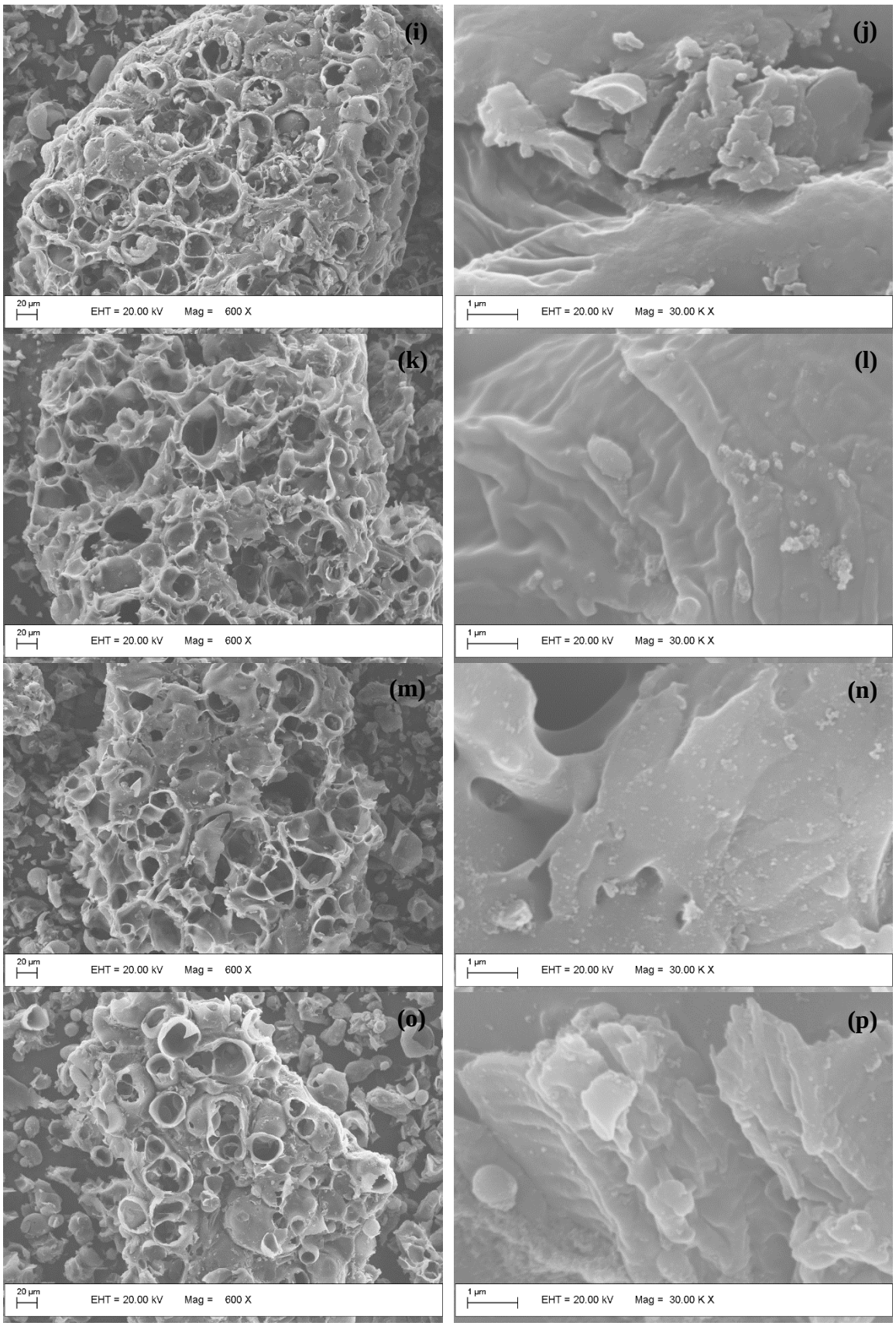


Figura 3 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnificações (600 e 30000 x) para BP (a, b); BB (c, d); BB-P (e, f); BB-Ca (g, h); BB-Mg (i, j); BB-Al (k, l); BB-$Al_{4,5}$ (m, n); BB-Al+P (o, p), respectivamente.

Os resultados obtidos são promissores, apesar dos reduzidos valores de adsorção dos íons estudados. Nota-se que o biochar pode ser alternativa viável para contornar problemas ambientais e agronômicos relacionados às perdas de nutrientes no sistema, sendo necessários estudos mais aprofundados em relação às diversas matérias primas que podem ser utilizadas, assim como outros possíveis processos de dopagem que possam viabilizar a otimização dos biochars.

6. Conclusões

O biochar de batata apresenta preferência para a adsorção de cátions, sendo que a dopagem com Al^{3+} mostra-se eficiente para aumentar a adsorção de ânions, como o $H_nPO_4^{(3-n)-}$.

As prováveis baixas concentrações dos elementos utilizados para adsorção não possibilitaram uma boa detecção de diferenças significativas, pelas técnicas empregadas, entre os materiais obtidos.

7. Referências

Agegnehu G, Bass AM, Nelson PN, Bird MI. Benefits of biochar, compost and biochar-compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. Sc Total Env. 2016;543:295-306.

Alvarez V. VH, Novais RF, Dias LE, Oliveira JA. Determinação e uso do fósforo remanescente. Sociedade Brasileira de Ciência Solo. 2000;25:27-33. (Boletim Informativo).

Anuário Brasileiro De Hortaliças. Brazilian Vegetable Yearbook. Santa Cruz do Sul: Gazeta. 10p, 2017. [Acesso em: 19 de janeiro 2018]. Disponível em: < http://www.editoragazeta.com.br/wp-content/uploads/2017/06/PDF-Hortali%C3%A7as-2017-1.pdf>.

Atkinson CJ, Fitzgerald JD, Hipps NA. Potential Mechanisms for Achieving Agricultural Benefits from Biochar Application to Temperate Soils: A Review. Plant Soil. 2010;337:1-18.

Carvalho AMX, Mendes FQ. SPEED Stat: a minimalist and intuitive spreadsheet program for classical experimental statistics. In: Anais da 62ª Reunião Anual da Região

Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria; 24-28 de julho de 2017; Lavras – MG, Brasil. Lavras: Universidade Federal de Lavras; 2017. p.333.

Cui X, Dai X, Khan KY, Li T, Yang X, He Z. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. Bio Tech. 2016;218:1123-1132.

Dodds WK, Bouska WW, Eitzmann JL, Pilger TJ, Pitts KL, Riley AJ, Schloesser JT, Thornbrugh DJ. Eutrophication of US freshwaters: analysis of potential economic damages. Environ Sci Technol. 2009;43:12-19.

Donagema GK, de Campos DB, Calderano SB, Teixeira WG, Viana JM. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E). 2011.

Fang C, Zhang T, Li P, Jiang R, Wu S, Nie H, Wang Y. Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca–Mg loaded biochar. J Env Sci. 2015;1(9):106-114.

FAO - Food and Agriculture Organization. 2016. FAOSTAT: Production: Crops. 2016. [Acesso em: 19 de janeiro 2018]. Disponível em: < http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E >.

Fernandes AM, Soratto RP, Silva BL. Extração e exportação de nutrientes em cultivares de batata: I-Macronutrientes. R Bra Ci Solo. 2011;35(6):2039-2056.

Fernandes AM, Soratto RP, Pilon C. Soil phosphorus increases dry matter and nutrient accumulation and allocation in potato cultivars. Am J Potato Res. 2015;92:117-127.

Ferreira SR, Silva FA, Lima Filho RDT. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. Const Build Mat. 2015;101:730-740

Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbo Poly, 1997;32(3-4):177-191.

Grabau ZJ, Maung ZTZ, Noyes DC, Baas DG, Werling BP, Brainard DC, Melakeberhan H. Effects of Cover Crops on *Pratylenchus penetrans* and the Nematode Community in Carrot Production. Journal Nem. 2017;49(1):114.

Greenland DJ. The chemistry of soil processes. New India Publishing Agency. 2015.

Hizukuri S, Abe JI, Hanashiro I. Starch: analytical aspects. Food Science and Technology: New York – Marcel Dekker. 2006.

Howarth RW, Marino R. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. Limnol Oceano. 2006;51;364-376.

Jing R, Li N, Li L, An JK, Zhao L, Ren NQ. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. Bio Tech. 2015;178:119-125.

Jung KW, Ahn KH, Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method. Bio Tech. 2016;200:1029-1032.

Jung KW, Hwang MJ, Ahn KH, Ok YS. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. Inter J Env Sci Tech. 2015a;12(10):3363-3372.

Jung KW, Jeong TU, Hwang MJ, Kim K, Ahn KH. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. Bio Tech. 2015b;198:603-610.

Jung KW, Jeong TU, Kang H J, Ahn KH. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. Bio Tech. 2016;(211);108-116.

Kahn H. Difração de Raios X. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. 2009

Lawrinenko M, Jing D, Banik C, Laird DA. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. Carbon. 2017;118:422-430.

Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review. Mitig Adapt Strat Gl. 2006;11:395–419.

Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. 2nd ed. Routledge, 2015.

Lehmann J, Rilling MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota – A review. Soil Bio Biochem. 2011;43:1812-1836.

Madari BE, Maia CMBF, Novotny EH. Context and Importance of Biochar Research. Pesq Agrop Bra. 2012;47:1-2.

Maurer DL, Koziel JA, Kalus K, Andersen DS, Opalinski S. Pilot-Scale Testing of Non-Activated Biochar for Swine Manure Treatment and Mitigation of Ammonia, Hydrogen Sulfide, Odorous Volatile Organic Compounds (VOCs), and Greenhouse Gas Emissions. Sustainability. 2017;9(6):929.

Novais RF, Mello JWV. Relação solo-planta. In: Novais RF, Alvarez V. VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL, editores. Fertilidade do Solo. 1 ed. Viçosa: Editora Viçosa - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2007. p. 133-204.

Novais RF, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta sob condições tropicais. 1ª edição. Viçosa: UFV; 1999.

Novais SV. Biochars in the mitigation of greenhouse gases and on phosphorus removal and reuse. [Tese]. Piracicaba: Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”; 2018.

Prado RG. Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de Mg-Cl e Ca-Al em reações de transesterificação para produção de biodiesel. [Tese]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2016.

Puga AP, Abreu CA, Melo LCA, Paz-Ferreiro J, Beesley L. Cadmium, lead, and zinc mobility and plant uptake in a mine soil amended with sugarcane straw biochar. Env Sci Pol Res. 2015;22:17606-17614.

Reddy PP. Crop Residue Management and Organic Amendments. In: Reddy PP, editor. Agro-ecological Approaches to Pest Management for Sustainable Agriculture. 1 ed. Singapore: Springer; 2017. p. 29-41.

Roy ED, Richards PD, Martinelli LA, Della Coletta L, Lins SEM, Vazquez FF, Willig E, Spera SA, Vanwey LK, Porder S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. Nature. 2016;2:16043.

Sánchez-García M, Sánchez-Monedero MA, Roig A, López-Cano I, Moreno B, Benitez E, Cayuela ML. Compost vs biochar amendment: a two-year field study evaluating soil C build-up and N dynamics in an organically managed olive crop. Plant Soil. 2016;408(1-2):1-14.

Sizmur T, Fresno T, Akgül G, Frost H, Moreno-Jiménez E. Biochar modification to enchance sorption of inorganics from water. Bio Tech. 2017;246:34-47.

Smith P. Soil Carbon Sequestration and Biochar as Negative Emission Technologies. Glob Change Bio. 2016;22:1315-1324.

Stanjek H, Häusler W. Basics of X-ray diffraction. Hyperfine Interactions. 2004;154(1-4):107-119.

Sun G, Li X, Qu Y, Wang X, Yan H, Zhang Y. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique. Materials Letters. 2008;62:703-706.

Takaya CA, Fletcher LA, Singh S, Anyikude KU, Ross AB. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. Chemosphere. 2016;145:518-527.

Tedesco MJ, Gianello C, Bissani CA, Bohnen H, Volkweiss SJ. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ª edição. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1995. (Boletim técnico, 5).

Teichmann I. Technical Greenhouse-Gas Mitigation Potentials of Biochar Soil Incorporation in Germany. DIW Berlin Discussion Paper. 2014;1406:92.

Yao Y, Gao B, Chen J, Yang L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow release fertilizer. Environ Sci Technol. 2013;47:8700-8708.

Yao Y, Gao B, Zhang M, Inyang M, Zimmerman AR. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium and phosphate in a sandy soil. Chemosphere. 2012;89(11):1467-1471.

Zhang M, Gao B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. Che Eng J. 2013;226:286-292.

Zhao X, Andersson M, Andersson R. Resistant starch and other dietary fiber componentes in tubers from a high-amylose potato. Food Chem. 2018;251:58-63.

Zugernmaier P. Cellulose. In: Zugernmaier P, editor. Crystalline cellulose and derivates: Characterization and structures. Berlin: Springer Series in Wood Science, Springer; 2008. p.175-206.

CONCLUSÕES GERAIS

A aplicação localizada de P é mais eficiente que a aplicação a lanço no cultivo da cenoura, apesar de propiciar menor produtividade que a aplicação em área total.

O biochar de batata possui adsorção catiônica preferencial à aniônica, sendo que sua dopagem com Al^{+3} torna-o um importante adsorvente de ânions.