

EFEITOS DA DOPAGEM METÁLICA EM PROPRIEDADES DE BIOCÁRVÕES

ANJOS, Rosane Angélica Reis²; **JUNQUEIRA, Victor Junqueira¹**; SANTOS, Wedisson Oliveira³; SILVA, Rafael Goes Ferreira⁴

¹Projeto de Pesquisa

¹Graduando em Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, MG, victor_junqueira@ufu.br;

²Doutoranda em Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia MG, rosaneanjos@gmail.com

³Professor de Adubos e Adubação, Química e Fertilidade do Solo, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia MG, wedisson.santos@ufu.br;

⁴Graduando em agronomia, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, MG, goesrafael@outlook.com;

RESUMO

A baixa eficiência da adubação fosfatada em regiões de cerrado e o grande potencial de fixação de fósforo (P) justifica a necessidade de desenvolvimento de tecnologias capazes de introduzir esse nutriente de forma eficiente. Dessa forma, biocárvões (B) dopados com metais têm apresentado elevado potencial de retenção de P, com eficiência agrônômica equiparável ou superior às fontes tradicionais solúveis. Com esse processo de dopagem é possível alterar características físico-químicas do biocárvão, devido a formação de grupamentos funcionais capazes de adsorver ânions como os ortofosfatos. Poucos trabalhos trazem informações sobre os cátions ligantes, a capacidade de adsorção e o seu rendimento. Portanto, o trabalho objetivou estudar e discutir aspectos de rendimento, lixiviação, acidez e capacidade de adsorção de P por biocárvões, produzido a partir de pó de fumo e dopados com diferentes metais (Al, Fe, Ca e Mg) antes da pirólise. Os biocárvões foram produzidos por pirólise lenta em diferentes temperaturas (350, 400, 450, 500 e 550 °C), em seguida foi feita a limpeza e os tratamentos foram submetidos a ensaios de adsorção de P. Foram realizadas análises que consistiram em determinar o rendimento da pirólise, a massa lixiviada no processo de limpeza, a acidez e a taxa de adsorção de P. Com isso, observou-se que o rendimento é influenciado pela temperatura e pelos cátions dopadores, a filtragem mostrou a influência da solubilidade dos cátions dopadores no processo de lixiviação e os biocárvões dopados com íons metálicos apresentaram maior capacidade de adsorção de fósforo, destacando-se o biocárvão modificado com Mg.

Palavras-chave: Fósforo, Adsorção, Cátions, Pirólise.

INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande diversidade de solos, em sua maioria, com alto grau de intemperismo, resultando em baixa fertilidade e elevada acidez. No caso do fósforo (P), este nutriente apresenta uma dinâmica muito complexa, visto que sua mobilidade e disponibilidade ficam limitadas, em virtude da sua elevada afinidade geoquímica com oxidróxidos de ferro e alumínio presentes na fração argila e, também, a acidez elevada que proporciona a precipitação de algumas espécies de fosfatos (ANGHINONI, 1992; NOVAIS; SMYTH, 1999; SILVA et al., 2018).

A grande dificuldade e inviabilidade econômica de se construir a fertilidade do solo para P revela a necessidade de adoção de boas práticas de manejo da adubação fosfatada de forma a minimizar os efeitos do dreno-solo, especialmente em solos oxidícos, já que, em geral a adubação fosfatada é de baixa eficiência agrônômica nessas condições, demandando elevadas doses de fertilizantes, o que resulta no aumento dos custos de produção e baixa sustentabilidade de uso desse recurso finito (CORDELL, 2009). Tais problemas incentiva o desenvolvimento de pesquisas

que propõem melhorar a eficiência das adubações fosfatadas, como também o estudo de fontes ou rotas não tradicionais. Dentre as fontes potenciais, tem ganhado destaque a utilização de biocarvões dopados com metais e enriquecidos com P, já que trata-se de um poderoso adsorvente de P, que possibilita recuperar este elemento de ambientes contaminados e, posteriormente, reutilizá-lo como fonte fertilizante.

O biocarvão é obtido através de transformações térmicas de biomassas, normalmente resíduos de outros sistemas produtivos, em um ambiente anóxico ou de baixa disponibilidade de oxigênio (KOOKANA et al., 2011). A interação entre biocarvão e P não é favorável, devido a predominância de cargas negativas na superfície desse material, gerada pelo processo pirolítico. Dessa forma, visando melhorar a capacidade de adsorção de ânions como os fosfatos, algumas modificações químicas têm sido desenvolvidas, sendo a mais utilizada o pré-tratamento da biomassa em soluções contendo cátions, conhecido como dopagem (ZHANG et al., 2012). Ainda há necessidade de esclarecimentos mais aprofundados quanto ao efeito de cátions durante a pirólise da biomassa e o aumento da capacidade dos biocarvões em adsorver P.

Com isso, o trabalho teve como objetivo avaliar a influência de cátions de hidrólise ácida (Al e Fe) e de hidrólise básica (Ca e Mg) e da temperatura de pirólise em propriedades dos biocarvões, incluindo rendimento de massa, acidez e taxa de adsorção de fosfato.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Análise de Solos e Tecido Vegetal (LABAS) da Universidade Federal de Uberlândia, localizado no Campus Umuarama. O pó de fumo, subproduto da produção de cigarro, foi o resíduo utilizado para produzir os biocarvões. O experimento foi conduzido em esquema fatorial 5 x 5, consistindo-se de cinco temperaturas de pirólise (350, 400, 450, 500 e 550 °C), quatro cátions dopadores (Ca, Mg, Al e Fe) e um tratamento controle (sem adição de cátions). Os tratamentos foram distribuídos em delineamento inteiramente casualizados, com três repetições.

Inicialmente, o pó de fumo após moído e peneirado (20-60 mesh) foi seco em estufa de circulação forçada de ar ($60 \pm 5^\circ\text{C}$) até atingir estabilidade de massa. Amostras do resíduo foram então submetidas ao pré-tratamento em soluções sub-saturadas com os cátions, na concentração de 50 g L^{-1} , com proporção m/v de 1:10, permanecendo 2 h imersas nas soluções. No caso do tratamento controle, o resíduo foi imerso em água deionizada. Após repouso, as amostras foram filtradas e secas novamente na estufa, moídas e peneiradas (20-60 mesh).

Em reator de pirólise, os materiais com e sem dopagem foram submetidos à pirólise lenta, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir os cinco patamares de temperatura propostos, permanecendo 4 h em cada patamar. Os biocarvões produzidos foram então lavados a fim de se retirar o excesso de sais, com proporção m/v de 1:600. Posteriormente, os biocarvões foram secos em estufa, moídos e passados em peneira (70 mesh), e devidamente identificados conforme seus respectivos tratamentos. Por fim, os biocarvões foram submetidos ao ensaio de adsorção de P, através do método de P-remanescente (ALVAREZ et al., 2000), em triplicata. Para isso, amostras de 0,05 g de cada material foram colocadas em tubos de centrífuga tipo falcon com solução contendo 60 mg L^{-1} de P em CaCl_2 0,01 mol/L. Os tubos foram agitados em mesa agitadora (150 rpm) durante 24 h e, após repouso (16 h), alíquotas do sobrenadante foram coletadas e lidas em espectrofotômetro de absorção molecular (725 nm).

As análises consistiram na determinação do rendimento dos biocarvões e taxa de massa lixiviada a partir de dados coletados antes e após pirólise e limpeza dos materiais, respectivamente. Além disso, foi medido o pH dos materiais (relação m/v de 1:200) após a limpeza e, com os dados do ensaio de adsorção foi calculada a taxa de adsorção de P pelos biocarvões.

RESULTADOS

O rendimento de biocarvão (Figura 1_A) diminuiu conforme aumentou-se a temperatura de pirólise, para todos os tratamentos, com e sem dopagem. O biocarvão sem dopagem reduziu de

49,6% a 33,5% em seu rendimento e 40,0% a 31,1%, 69,1% a 53,3%, 82,0% a 58,4%, 54,8% a 30,4% os biocarvões modificados com Al, Fe, Ca e Mg, respectivamente, entre a menor e maior temperatura utilizada. Aqueles que apresentaram o menor e o maior rendimento, nesta ordem, foram os dopados com Al e Ca. Todos os biocarvões modificados com dopagem metálica, exceto com Al, apresentaram maior rendimento quando comparados ao biocarvão puro, em todas as temperaturas de pirólise.

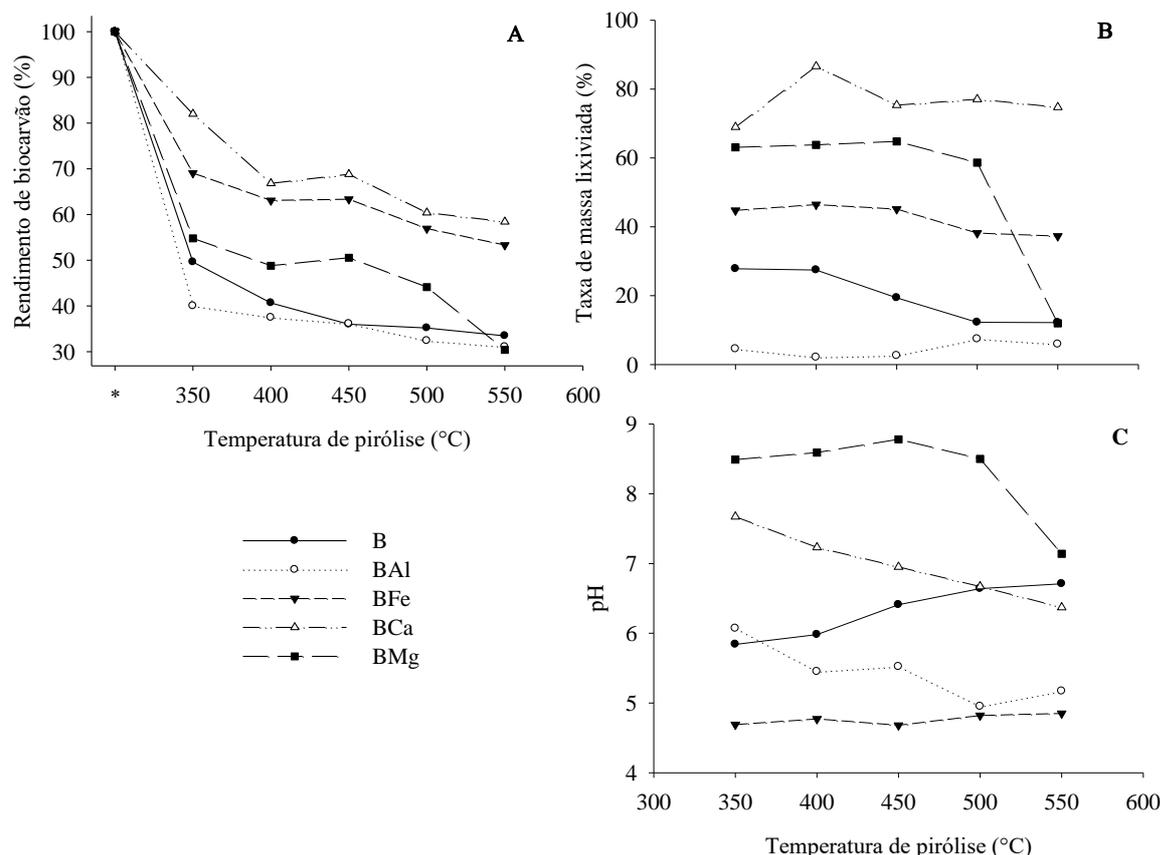


Figura 1. Rendimento de biocarvões, taxa de massa lixiviada e pH de biocarvões com e sem dopagem metálica, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. B (biocarvão puro); BAl (biocarvão dopado com Al); BFe (biocarvão dopado com Fe); BCa (biocarvão dopado com Ca); BMg (biocarvão dopado com Mg); * (sem aquecimento).

Após o processo de pirólise foi feita a limpeza dos biocarvões, a fim de se retirar o excesso de íons da dopagem metálica, obtendo-se assim a taxa de massa lixiviada de biocarvão (Figura 1_B), com e sem modificação química, na seguinte ordem decrescente: BCa>BMg>BFe>B>BAI, a mesma ordem em todas as temperaturas de pirólise, exceto para BMg à 550°C, em que houve redução drástica na taxa lixiviada nesta temperatura. Em relação a variação de pH, observou-se diferentes comportamentos entre os materiais (Figura 1_C). Os tratamentos B e BCa apresentaram tendências lineares opostas quanto ao pH em função do aumento da temperatura, com tendência positiva para o B e negativa para BCa. Já os tratamentos BAl e BFe apresentaram condição ácida em todas as temperaturas, enquanto o BMg apresentou condição alcalina.

Quanto a taxa de adsorção de P (Figura 2), verifica-se que o BMg apresentou a maior taxa dentre os demais biocarvões, seguido pelo Al. Mas o BMg não se diferiu nas variações de temperatura, assim como o BFe, como visto nos demais tratamentos. O biocarvão puro apresentou a menor capacidade adsorptiva nas temperaturas de 350° e 400°C dentre todos os tratamentos e grande variação na taxa de adsorção entre as temperaturas. Por final, os biocarvões dopados com BFe e BCa apresentaram valores inferiores quando contraposto ao BMg e apresentou variações tanto no que concerne aos tratamentos quanto em relação as temperaturas.

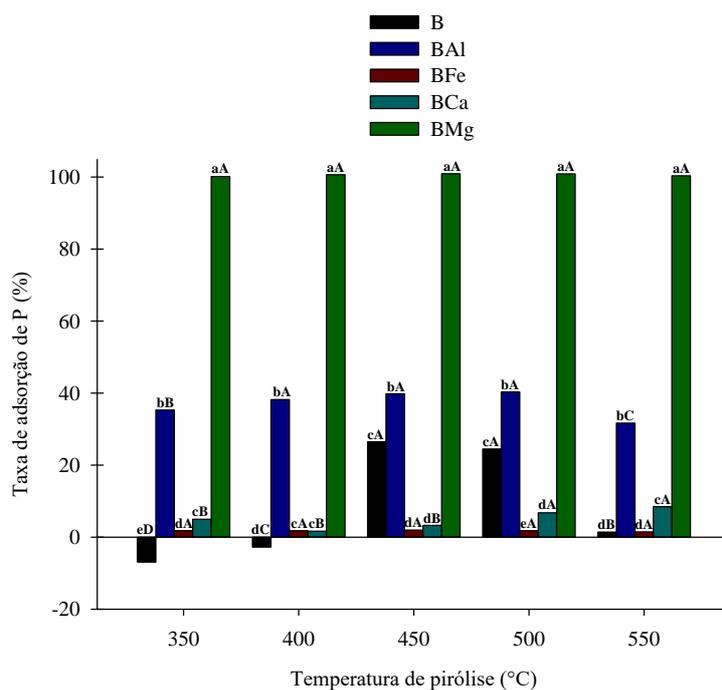


Figura 2. Taxa de adsorção de P em biocarvões com e sem dopagem metálica, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. B (biocarvão puro); BAl (biocarvão dopado com Al); BFe (biocarvão dopado com Fe); BCa (biocarvão dopado com Ca); BMg (biocarvão dopado com Mg). Os tratamentos com dopagem representados por letras minúsculas distintas diferem entre si em cada temperatura, e as temperaturas de pirólise representadas por letras maiúsculas distintas difere entre si para cada dopagem, conforme o teste Scott-Knott à 0,05 de significância (CV = 5,48%).

DISCUSSÃO

A redução da biomassa pela pirólise lenta de acordo com Peng et al. (2011) deve-se a perdas de O, H e matéria volátil. Além disso, fatores como composição do resíduo orgânico e parâmetros operacionais de pirólise influenciam no rendimento final de biocarvão. De acordo com Williams e Horne (1994), a impregnação da biomassa com sais metálicos afeta o processo pirolítico, de modo que os metais atuam como catalisadores iônicos durante as reações de degradação térmica da biomassa. Segundo Collard et al. (2012), os metais podem catalisar reações de desidratação e descarboxilação, por outro lado podem inibir a despolimerização e fragmentação e, além disso, podem favorecer o rearranjo de anéis aromáticos, mecanismos que contribuem com o aumento do rendimento de biocarvão, assim como analisado em todos biocarvões dopados de sais metálicos, com exceção do Al que apresentou baixo rendimento. A natureza destes sais metálicos pode interferir em diferentes reações implicando em maior ou menor rendimento (COLLARD et al., 2012), como pode ser observado nos tratamentos com Ca e Fe, os quais favoreceram maior rendimento e os tratamentos com Al e Mg menores rendimentos, supostamente devido a sua inferior atividade catalítica.

Durante a dopagem, os metais catiônicos reagem com os grupamentos funcionais do resíduo orgânico, formando então interações organometálicas. De acordo com Silva e Mendonça (2007), a solubilidade de um complexo organometálico é determinada pela relação substância húmica/metálico, quando esta relação é alta, significa que o complexo é solúvel em água, ou seja, maior será a liberação e a mobilidade do metal na solução. Sendo assim, pode-se hipotetizar que o biocarvão modificado com Ca foi o tratamento que apresentou maior relação substância húmica/metálico, ou seja, maior solubilidade, justificando a elevada massa lixiviada, com taxa média igual à 76,5%, enquanto o tratamento com Al a taxa foi de apenas 4,5%, refletindo a baixa solubilidade deste tratamento.

Normalmente, o aumento da temperatura de pirólise diminui a acidez dos biocarvões, o que pode estar atribuído a saída de O durante a queima, resultando na remoção de grupos funcionais ácidos, tornando a superfície do biocarvão mais básica (LEHMANN et al., 2011),

confirmando assim o aumento de pH do biocarvão puro. Ademais, o aumento do pH também pode estar relacionado ao maior teor de cinzas, dissolução de minerais alcalinos e abundância de metais básicos (LEHMANN et al., 2011; NAEEM et al., 2014). Ou seja, a alcalinidade do tratamento com Mg e a acidez dos tratamentos com Al e Fe estão associados à natureza alcalina/ácida destes metais. Em contrapartida, esperava-se altos valores de pH do biocarvão modificado com Ca, como já relatado em alguns trabalhos (MARSHALL et al., 2017; NAN et al., 2021), porém, este tratamento apresentou redução de pH, muito provavelmente devido a lixiviação do excesso de Ca e possíveis compostos M-Ca (Metal- Cálcio) solúveis durante a lavagem dos biocarvões.

Como esperado, o biocarvão puro apresentou capacidade adsorptiva nula de P, essa característica está relacionada à predominância de cargas negativas na superfície do biocarvão, o que limita a adsorção de espécies aniônicas como o fosfato, devido ao mecanismo de repulsão eletrostática (DENG et al., 2021). A modificação química dos biocarvões com íons metálicos geralmente aumenta a capacidade destes materiais em adsorver P (FENG et al., 2021), entretanto, no presente trabalho, a taxa de adsorção de P pelos tratamentos BFe e BCa foi baixa. De acordo com Feng et al. (2021), o pH é uma condição que afeta a adsorção de P por biocarvões modificados com Ca, com adsorção bastante reduzida em pH baixo (MARSHALL et al., 2017), o que pode ter prejudicado a capacidade do BCa em retirar P da solução, visto que houve redução de pH neste tratamento.

Por outro lado, os tratamentos BAl e BMg apresentaram maior capacidade de remover P da solução, principalmente o biocarvão modificado com Mg, com elevada taxa de adsorção, próxima à 100% em todas as temperaturas de pirólise. No trabalho de Deng et al. (2021), ao estudarem biocarvões derivados de sabugo de milho, modificados com Al e Mg, os autores constataram que o biocarvão modificado com Mg apresentou capacidade superior ao Al em retirar P da solução, com eficiência de remoção mais estável e com faixa de pH mais ampla para a adsorção. De acordo com os autores, a capacidade superior do tratamento com Mg em adsorver P pode estar especificamente atribuída às diferenças no mecanismo de adsorção, sendo a atração eletrostática, ponte catiônica e co-precipitação química as principais interações observadas neste tratamento, resultados que podem corroborar com a taxa de adsorção obtida no presente estudo.

CONCLUSÕES

O rendimento dos biocarvões, com e sem modificação química, foi reduzido com o aumento da temperatura de pirólise, porém atenuado na presença dos cátions, exceto com Al;

A lavagem dos biocarvões promoveu alta taxa de massa lixiviada do biocarvão modificado com Ca, em razão da elevada solubilidade deste cátion quando interage com a matéria orgânica formando compostos organometálicos;

A acentuada lixiviação de compostos organometálicos ocorrida no biocarvão modificado com Ca reduziu, provavelmente, o pH deste material;

A capacidade em adsorver P foi aumentada significativamente quando os biocarvões foram submetidos à dopagem com Al e Mg, destacando-se o BMg, com capacidade de remover quase todo P da solução.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V. V. H. Determinação e uso do fósforo remanescente: boletim informativo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 121-127, 2000.

ANGHINONI, I. Uso de fósforo pelo milho afetado pela fração de solo fertilizada com fosfato solúvel. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 16, n. 3, p. 349-353, 1992.

COLLARD, François-Xavier et al. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 213-226, 2012.

CORDELL, Dana; DRANGERT, Jan-Olof; BRANCO, Stuart. A história do fósforo: segurança alimentar global e o que pensar. **Mudança ambiental global**, v. 19, n. 2, p. 292-305, 2009.

DENG, Yu et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105079, 2021.

FENG, Yiyang et al. Performance and mechanism of a biochar-based Ca-La composite for the adsorption of phosphate from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105267, 2021.

KOOKANA, Rai S. Aplicação de biochar no solo: benefícios agrônômicos e ambientais e consequências indesejadas. **Advances in agronomy**, v. 112, p. 103-143, 2011.

LEHMANN, Johannes et al. Biochar effects on soil biota—a review. **Soil biology and biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, 2011.

MARSHALL, Jon A. et al. Recovery of phosphate from calcium-containing aqueous solution resulting from biochar-induced calcium phosphate precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 27-35, 2017.

NAEEM, Muhammad Asif et al. Yield and nutrient composition of biochar produced from different feedstocks at varying pyrolytic temperatures. **Pakistan Journal of Agricultural Sciences**, v. 51, n. 1, 2014.

NAN, Hongyan et al. Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration. **Environmental Pollution**, p. 117566, 2021.

NOVAIS, RF de; SMYTH, T. Jot. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Vicosa, Vicosa, MG (Brasil). Dept. de Solos, 1999.

PENG, X. Y. L. L. et al. Temperature-and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. **Soil and Tillage Research**, v. 112, n. 2, p. 159-166, 2011.

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio et al. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 36-46, 2019.

SILVA, J. V. de S.; CRUZ, S. C. S.; ALOVISI, A. M. T.; KURIHARA, C. H.; XAVIER, A. D.; MARTINEZ, M. A. Adubação fosfatada no feijoeiro cultivado sob palhada de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu. **Revista Ceres**, v. 65, n.2, p. 181-188, 2018.

SILVA, Ivo Ribeiro, and E S MENDONÇA. “Matéria Orgânica Do Solo.” In **Fertilidade Do Solo**, p. 275–374, 2007.

WILLIAMS, Paul T.; HORNE, Patrick A. The role of metal salts in the pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 4, n. 1, p. 1-13, 1994.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 210, p.º 26-32, 2012