

USO DE BIOCARVÕES PARA RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE FOSFORO

BORGES, Paola¹; ANJOS, Rosane²; SANTOS, Wedisson

¹Graduanda em Agronomia – UFU/Uberlândia – MG, email: paolaassisborges@gmail.com;

² Doutorando em Agronomia – UFU/ Uberlândia – MG, email: rosanearanjos@gmail.com;

³ Professor de Química do Solo e Adubos-ICIAG/UFU e-mail: wedisson.santos@ufu.br

RESUMO

O biocarvão é um material obtido através da pirólise de material orgânico, que proporciona diversos benefícios para o solo, como o aumento do estoque de carbono, aumento da retenção de água, geração de CTC (Capacidade de Troca Catiônica), melhoria de atributos biológicos, além da sua capacidade de adsorção de contaminantes. Estudos têm apontado que o biocarvão após passar pelo processo de dopagem com íons metálicos, pode atuar como um adsorvente recuperando poluentes aniônicos do meio aquoso, como por exemplo o fosfato, com possibilidade de ser reutilizado como uma fonte de fósforo, cuja eficiência agrônômica pode ser comparada à fertilizantes convencionais. De fato, a elevada dependência brasileira por fertilizantes fosfatados decorrente da ocorrência de limitadas reservas domésticas de P e incertezas quanto ao suprimento externo de fertilizantes justificam plenamente a busca por alternativas de recuperação de P de ambientes contaminados e sua utilização como fertilizante fosfatado.

Palavras-Chave: Biocarvão, dopagem

1. INTRODUÇÃO

O biocarvão, ou biochar, é um material poroso rico em C, sendo resultado da conversão termoquímica do material orgânico em condições de oxigênio limitado, cujo processo é conhecido como pirólise (DENG et al., 2021). Ademais, o biocarvão pode ser utilizado na descontaminação de águas, atuando como um adsorvente de metais pesados ou poluentes orgânicos, porém com baixa capacidade de adsorção para ânions (PINTO, 2018; DENG et al., 2021; NOVAIS et al., 2018).

A pirólise é o processo pelo qual é realizada a degradação térmica do constituinte químico do material orgânico, sendo que a temperatura, geralmente entre 400 °C a 1200 °C de influência no rendimento do biocarvão (TRIPATHI et al., 2016). O procedimento é responsável por desenvolver a estrutura porosa do biocarvão, além de gerar grupos funcionais que possibilitam a utilização do material em diversas aplicações industriais, agrônômicas, entre outras (TRIPATHI et al., 2016).

O biocarvão possui baixa capacidade de adsorver ortofosfatos em solução aquosa, visto que a sua superfície é carregada negativamente causando repulsão eletrostática de ânions (YAO et al., 2011). Novais et al. (2018) constataram que biocarvões produzidos a partir esterco de frango, independentemente da temperatura de pirólise, não apresentaram capacidade de adsorver P, porém após dopagem metálica essa adsorção se torna possível. A dopagem, se trata de um tratamento com metais catiônicos que permite a formação de grupamentos funcionais capazes de adsorver ânions como fosfatos.

O P é um nutriente de extrema importância agrícola, especialmente em condições tropicais úmidas, como no cerrado brasileiro, onde ocorrem solos pobres em P e em geral com elevada capacidade de fixação deste elemento. Adicionalmente, o P possui ato potencial poluidor, sendo um dos nutrientes responsáveis pelo processo de eutrofização de água superficiais, que resulta na diminuição do nível de oxigênio no meio e ocasiona a morte de

plantas e animais aquáticos. Visando solucionar ambos os problemas, a dopagem metálica de biocarvão apresenta elevado potencial de recuperação de P do meio aquático, com benefícios ambientais e de utilização como fertilizante (PINTO, 2018). Assim, o presente resumo visa abordar sobre princípios e potenciais de uso de biocarvões na recuperação e reutilização de P.

2. DESENVOLVIMENTO

Efeitos de biocarvões no Solo – A descoberta das Terras Pretas de Índio (TPI) na região amazônica representa um marco que motivou investigar os benefícios do uso de biocarvões nos solos. De fato, onde ocorrem as TPI são notáveis, na curta distância e elevação da fertilidade do solo, incluindo teores disponíveis de nutrientes, CTC e teor de matéria orgânica. O biocarvão teria sido incorporado as TPI durante centenas de anos pelos povos indígenas, embora não se saiba se foi proposital ou não (GLASER et al., 2012; PANDEY et al., 2021). Ao se utilizar o biocarvão no solo, ele promove uma série de melhorias na condição física do solo, como a redução da densidade aparente do solo, da temperatura e resistência a penetração e proporciona aumento da porosidade do solo e estabilidade do agregado. Ademais, a aplicação do biocarvão ao solo eleva a atividade microbiana (AGBEDE et al., 2021). O biocarvão apresenta riqueza de grupamentos funcionais carboxílicos, o que proporciona a ele o *status* de um excelente corretivo, também apresenta caráter aniônico, o que dificulta seu uso como um adsorvente para ânions poluentes como o fosfato (DENG et al., 2021).

Uso de diferentes dopagens catiônicas – A capacidade de adsorver ânions, tipicamente baixa em biocarvões, pode ser introduzida no material por meio de dopagem metálica, que consiste em adicionar cátions a matéria prima orgânica. (NOVAIS et al., 2018). Os cátions utilizados para a dopagem do biocarvão são variados, sendo o magnésio (Mg), alumínio (Al), cálcio (Ca) e ferro (Fe) mais comuns, podendo ser utilizados individualmente ou combinados. Estes são essenciais para o aumento das taxas de remoção de P de soluções aquosas (PINTO, 2018).

De fato, ao produzir biocarvão a partir de resíduo de cenoura (400 °C) dopado com Mg, Pinto et al. (2019) constataram aumento na capacidade de adsorção de P pelo material, atingindo 138 mg g⁻¹ de P, em contrapartida, os biocarvões que não passaram pelo processo de dopagem não demonstraram capacidade de adsorver o elemento.

Em estudo realizado por Yin et al. (2018), o biocarvão obtido a partir de lascas de choupo, com 20% do peso composto por Al apresentou capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) de 57,49 mg g⁻¹ (Figura 1). Já Jung et al. (2016) constataram que o biocarvão obtido a partir de alga marinha a 600 °C e dopado com Ca apresentou CMAP de 127,5 mg g⁻¹.

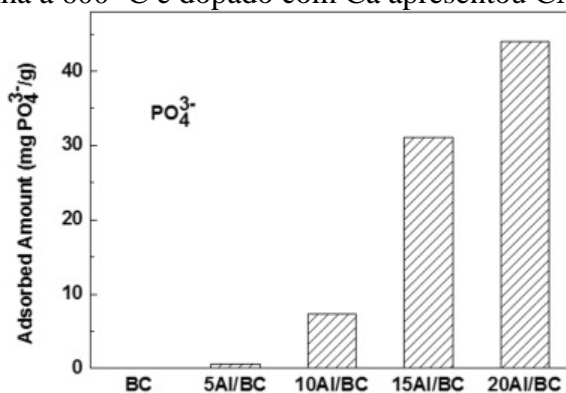


Figura 1- Efeitos de variações nas concentrações de Al, na produção de biocarvões, na capacidade de adsorção de fosfato. BC (biochar), 5Al/BC (Biochar 5% m/m Al), 10Al/BC (Biochar 10% m/m Al) e 20Al/BC (Biochar 20% m/m Al). Fonte: Yin et al. (2018)

Mecanismos de adsorção de P em biocarvões dopados – Ao se considerar o biocarvão como um adsorvente, as interações químicas são mais importantes para a adsorção de espécies iônicas e, em contrapartida, as interações físicas possuem maior influência na absorção de micropoluentes orgânicos (BARQUILHA et al., 2021). A adsorção química é específica e envolve forças mais energéticas devido a formação de ligações de coordenação (químicas) por compartilhamento de elétrons entre o biochar e o adsorbato (CARMALIN et al., 2018)

Foi proposto por Deng et al. (2021a) que o biocarvão dopado com Mg apresenta maior eficiência na remoção de P devido à maior lixiviação do Mg^{2+} na solução de adsorção, que co-precipita com os ânions fosfato formando $MgHPO_4$ e $Mg_3(PO_4)_2$. Além disso, foi observado que após a dopagem o biocarvão passa a apresentar superfície carregada positivamente, de modo que a atração eletrostática de ânions como o fosfato torna-se favorável. Eduah et al. (2020) relataram que o fosfato foi adsorvido pelo biocarvão por mecanismos de atração eletrostática, precipitação de superfície e troca de ligante. Para VIJAYARAGHAVAN et al. (2015), além das interações químicas, o pH também afeta a carga da superfície do biochar e a disponibilidade de grupos funcionais no adsorvente, o que altera sua atividade no processo de adsorção.

Potencial de uso de biocarvões como fertilizantes fosfatados - Utilizando biocarvão de cenoura submetido à dopagem com Mg e enriquecido com P (10,4% P_2O_5) como fertilizante fosfatado na cultura do milho, verificou-se que não houve diferença em relação ao fertilizante comercial superfosfato triplo (45% P_2O_5) quanto ao conteúdo de P acumulado pelas plantas e a taxa de recuperação do P. Por outro lado, os autores observaram que a fonte baseada em biocarvão apresentou liberação mais lenta de P comparado ao superfosfato triplo, o que indica maior eficiência de uso desse fertilizante a longo prazo, com possibilidade de beneficiar a cultura seguinte devido ao maior efeito residual (PINTO, 2018).

O biocarvão proveniente de carvão industrial, obtido de carvão doméstico que se utiliza de madeira dura (*Parkia biglosa*, *Khaya senegalensis*, *Prosopis africana* e *Terminalia glaucescens*) apresentou 0,73% de P disponível. Ele foi comparado com o fertilizante NPK 15-15-15, utilizando como dose 30 mg ha⁻¹ e 300 kg há⁻¹ (45 kháha⁻¹ de P_2O_5) respectivamente, para o cultivo de cenoura. Tanto para o método de preparo convencional do solo quanto para o preparo reduzido, o biocarvão proporcionou valores de pH do solo próximos a 5,5; CO (carbono orgânico), K (potássio), Ca e Mg melhores quando comparados aos obtidos pelo NPK. Em contrapartida, os parâmetros de crescimento da cenoura foram significativamente mais baixos quando comparados aos da cenoura produzida com o uso do fertilizante convencional, embora seja necessário salientar que o biocarvão usado no estudo não sofreu nenhum tipo de dopagem (AGBEDE et al., 2021).

O biocarvão carregado com P obtido a partir de esterco bovino, apresentou massa de 17,02% de P_2O_5 . Para plantio de alface em vaso com 300g de solo, foram corrigidos 2% do solo com esse biocarvão. O solo obteve um aumento de umidade e de CO, além de elevar o teor de P disponível de 2,22 mg kg⁻¹ para 27,65 mg kg⁻¹. Ademais, as plantas apresentam folhas e radículas mais fortes e longas no tratamento com o biocarvão, e a taxa de germinação das sementes foi elevada de 62% para 83%. Após 60 dias de crescimento da alface, o tratamento com biocarvão aumentou a altura da planta, peso fresco e peso seco respectivamente de 12,87 cm, 7,05 g e 0,74 g para 16,50 cm, 16,77 g e 1,05 g (CHEN et al., 2018)

Conclusão

A aplicação de biocarvões em elevadas doses no solo apresenta potencial de melhorias em atributos físicos, químicos e biológicos do solo. Além de possibilitar um aumento nos estoques de C no solo, já que são materiais de elevada recalcitrância bioquímica.

A dopagem metálica do biocarvão promove ao material adsorver de ânions com diferentes capacidades, possibilitando seu uso para descontaminação de águas contaminadas com fosfatos.

Os biocarvões dopados com metais como Mg e Al e enriquecidos com fosfatos, em geral, apresentam eficiência agrônômica equiparável ou superior à fontes tradicionais de P, como o superfosfato triplo.

Referência Bibliográfica:

DENG, Yu et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 105079, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105079>.

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio. Biocarvão proveniente de resíduo de cenoura como adsorvente de fósforo em solução aquosa e reuso na agricultura. 2018. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/handle/123456789/22215>. Acesso em: 30 set. 2021.

NOVAIS, Sarah Vieira et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, [S.L.], v. 214, p. 36-44, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.088>.

TRIPATHI, Manoj et al. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S.L.], v. 55, p. 467-481, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.

YAO, Ying et al. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, [S.L.], v. 102, n. 10, p. 6273-6278, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.006>.

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*, [S.L.], v. 222, p. 36-46, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.012>.

GLASER, Bruno et al. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, [S.L.], v. 82, p. 39-51, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.029>.

PANDEY, Sugandha D. et al. Structural and elemental analysis of biochars in the search of a synthetic path to mimize anthropic Amazon soils. *Journal of Environmental Management*, [S.L.], v. 279, p. 111685, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111685>.

AGBEDE, Taiwo Michael et al. Effect of tillage, biochar, poultry manure and NPK 15-15-15 fertilizer, and their mixture on soil properties, growth and carrot (*Daucus carota* L.) yield under tropical conditions. *Heliyon*, [S.L.], v. 7, n. 6, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07391>.

YIN, Qianqian et al. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: influence of al content. *Science of The Total Environment*, [S.L.], v. 631-632, p. 895-903, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.091>.

JUNG, Kyung-Won et al. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, [S.L.], v. 211, p. 108-116, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.066>.

BARQUILHA, Carlos E.R. et al. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: challenges, operating conditions, and mechanisms. *Bioresource Technology Reports*, [S.L.], v. 15, p. 100728, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>.

CARMALIN, Sophia et al. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [S.L.], v. 150, p. 1-17, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.

EDUAH, Joseph Osafo et al. Mechanism of orthophosphate (PO₄-P) adsorption onto different biochars. *Environmental Technology & Innovation*, [S.L.], v. 17, p. 100572, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2019.100572>.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, [S.L.], v. 160, p. 283-296, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>.

CHEN, Qincheng et al. Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. *Journal of Cleaner Production*, [S.L.], v. 172, p. 2009-2018, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.224>.