

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ÁCIDOS ORGÂNICOS E SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO EM BIOCARVÃO DE PALHA DE CAFÉ

Camila Barbiero Siqueira, Mateus Hastenreiter Rodrigues Silva Loquez, Maria Eduarda Pagotto Barros da Silva, Lorena Contarini Machado, Danilo Andrade Santos, Renato Ribeiro Passos.

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciência Agrárias e Engenharias, Alto Universitário, s/n, Guararema – 29.500-000 – Alegre – ES, Brasil, cbarbiero2709@gmail.com, mateushastenreiter@gmail.com, maria.ep.silva@edu.ufes.br, contarini.machado@gmail.com, danilo_as@live.com, renatoribeirypassos@gmail.com.

Resumo

O presente trabalho objetivou avaliar o efeito de solubilização de fósforo em biocarvão de palha de café produzidos em duas temperaturas de pirólise, 350°C e 600°C, a partir da ação de três ácidos orgânicos P.A (acético, cítrico e oxálico) sob diferentes concentrações. Biocarvões foram caracterizados segundo o teor de P disponível e o teor de P total. Para a solubilização com os ácidos orgânicos, foram preparadas soluções dos ácidos em diferentes concentrações, e posterior determinação da concentração de P. A solubilização do conteúdo fosfatado de biocarvões por efeito de ácidos orgânicos não apresentaram distinção entre os ácidos estudados. Biocarvões de palha de café apresentam disponibilidade distinta de P_2O_5 em função da temperatura de pirólise, em que maiores teores de P_2O_5 solubilizável pela ação de ácidos orgânicos são obtidos em biocarvões de 350°C. Destaca-se que mecanismo de solubilização de fosfatos via ácidos orgânicos devem ser estimulados a fim de melhor aproveitar do papel fonte de fósforo dos biocarvões.

Palavras-chave: biochar, resíduos orgânicos, condicionador de solo.

Área do Conhecimento: Engenharia Agrônoma.

Introdução

Materiais orgânicos carbonizados, conhecidos como biocarvões ou biochars, resultantes de processo de pirólise, tem sido investigados quanto a seu papel como condicionador de solo em função de sua capacidade em produzir efeitos positivos e de interesse para a produção vegetal em atributos químicos, físicos e biológicos (JOSEPH *et al.*, 2021) de solos agrícolas, sobretudo solos de reduzida capacidade de troca catiônica, ácidos, arenosos e pobres em nutrientes de importância para nutrição de plantas (BOLAN *et al.*, 2023).

Neste sentido, biocarvões podem também atuar como fonte de nutrientes, cujos conteúdos presentes nestes materiais são variáveis em quantidade e qualidade em função do material orgânico que lhe deu origem e dos parâmetros do processo de produção. No que se refere a qualidade do conteúdo de nutrientes presentes nos biocarvões, estes podem também apresentar variado grau de solubilidade em função da substância formada após o processo de carbonização, variando desde um conteúdo que pode ser facilmente solubilizado em água até outras porções com diferentes graus de recalcitrância (XU *et al.*, 2016).

A investigação da solubilidade e consequente disponibilidade do conteúdo fosfatado presente nos biocarvões para fins de nutrição de plantas é de particular interesse para a produção agrícola em solos de alto grau de intemperismo, uma vez que biocarvões são potencialmente úteis para uso como condicionadores de solo em solos com elevado potencial de adsorção de fosfatos e onde a ação do conteúdo orgânico possui papel fundamental sobre a fertilidade destes solos. Sob este aspecto, o conteúdo ácido da matéria orgânica do solo pode contribuir, dentre outros efeitos de interesse, para a dinâmica do fósforo do solo com a solubilização e disponibilidade de fosfatos presente nos biocarvões para fins de nutrição de plantas (LIU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020; PAUL *et al.*, 2021).

Ácidos orgânicos são naturalmente presentes no solo, fundamentalmente para solos em que há atividades de organismos vivos. Estes ácidos podem inicialmente ser divididos em dois grupos, a saber,

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ácidos orgânicos de alto peso molecular e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM's). Os AOBPM's consistem em uma fração altamente ativa, de rápida ciclagem e estão presentes na solução do solo como resultado das exsudações das raízes das plantas, da atividade microbiana, bem como da decomposição da matéria orgânica do solo (ADELEKE *et al.*, 2017). São também variáveis quanto ao potencial efeito sobre a solubilização de fosfatos, em função do tipo e número de grupamentos funcionais, pH da solução, além da concentração dos mesmos na solução do solo.

Avaliar o efeito de solubilidade destes ácidos orgânicos sobre o conteúdo elementar dos biocarvões pode nortear decisões futuras em solos manejados com o uso destes materiais, tais como a escolha objetiva de espécies de plantas para rotação de culturas por conta da exudação de um determinado tipo de ácido ou o uso de microrganismos solubilizadores que contribuam para maior extração do conteúdo fosfatado presente nos biocarvões, usufruindo assim de estratégias de manejo da matéria orgânica do solo, a fim de melhor aproveitar o papel como fonte de nutrientes exercido por biocarvões.

Isto posto, o presente trabalho objetivou avaliar os efeitos de solubilização do conteúdo fosfatado em biocarvões de palha de café produzidos em duas temperaturas de pirólise, 350°C e 600°C, a partir da ação de três ácidos orgânicos de baixo peso molecular sob diferentes concentrações.

Metodologia

Ensaio de solubilização do conteúdo fosfatado foram conduzidos no Laboratório de Física do Solo do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Alegre, sob delineamento inteiramente casualizado, com três repetições por tratamento. Para tanto, foram preparadas soluções de ácidos orgânicos P.A (acético, oxálico e cítrico), em seis diferentes concentrações: 0 (somente água); 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mmol/L e então testado o efeito na solubilização do conteúdo fosfatado presente em biocarvões de palha de café produzidos a 350°C e 600°C.

A palha de café foi inicialmente carbonizada em reator de pirólise, sob as temperaturas de 350°C e 600°C com tempo de residência na temperatura final de 60 min. Amostras destes biocarvões foram caracterizadas segundo o teor de P disponível e o teor de P total utilizando os métodos indicados por SINGH *et al.* (2017) com adaptações. Para o P disponível foram pesados 0,35 g dos biocarvões, adicionando 35 mL de solução de ácido fórmico 2% como extrator. A mistura foi agitada por 30 minutos em temperatura ambiente, seguida da determinação da concentração de P no extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível. A determinação de P total foi feita por digestão ácida, para garantir a decomposição do carbono pirolítico, utilizando 2,0 g do biocarvão de palha de café nas duas temperaturas. Inicialmente as amostras foram colocadas em tubo de digestão e aquecidas em bloco digestor à temperatura de 450°C durante 8 horas. Após esse tempo, em temperatura ambiente, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico 70% aquecendo à 120° até a redução parcial do volume. Posteriormente foi adicionado 4 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 1 mL de ácido nítrico 70% aquecendo à 120° até a redução parcial do volume. As amostras foram diluídas em 50 mL de água deionizada, agitadas por 30 minutos em temperatura ambiente, seguida de determinação de P total no extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível (Tabela 01). Os teores de P disponível e total foram convertidos para equivalente de P₂O₅ em kg/Mg.

Tabela 01 - Teores de P disponíveis e totais em biocarvões de palha de café de 350°C e 600°C.

	350°C	600°C
	----- P ₂ O ₅ kg/Mg -----	
P total	8,18	8,21
P disponível	5,89	3,91

Fonte: o autor.

Para a solubilização com os ácidos orgânicos foram preparadas soluções dos ácidos acético, cítrico e oxálico, separadamente, em diferentes concentrações (0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 mmol/L). As amostras foram analisadas em triplicatas contendo 40 mL de solução ácida com 0,15 g dos biocarvões de palha de café produzidos em duas temperaturas de pirólise (350°C e 600°C) em tubos falcon. As amostras foram agitadas a 150 rpm à temperatura ambiente durante 4 horas, deixando em repouso por 16 horas (adaptado de Paul *et al.*, 2021). Após esse processo, a solução foi filtrada e realizou-se a determinação

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

da concentração de P no extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível. Os teores de P solubilizados foram convertidos para equivalente de P_2O_5 em kg/Mg.

Os dados obtidos foram submetidos análise de variância e teste de médias pelo Teste de Dunnett a fim de verificar diferenças significativas entre os teores de fosfato solúvel em água (controle) comparado aos teores de fosfato solúvel na presença das doses dos ácidos orgânicos. Foram também realizados testes de ajuste de regressão a fim de investigar a relação matemática entre as doses de ácidos orgânicos e a solubilização de substâncias fosfatadas em biocarvões. A partir dos dados dos teores de P_2O_5 totais e os teores de P_2O_5 solubilizados via ácidos orgânicos foram também calculados os valores percentuais de P_2O_5 solubilizados por ácidos orgânicos e os percentuais insolubilizados. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados com o software R (R Core Team, 2023).

Resultados

É possível observar através dos dados obtidos incrementos da solubilização do conteúdo fosfatado presente nos biocarvões em função da ação dos ácidos orgânicos a partir da concentração de 0,5 mmol/L em ambos biocarvões, inclusive com diferenças estatísticas quando comparados com o tratamento controle que continha apenas água (Figura 1). Os mesmos dados também apontam diferença em solubilização em função da temperatura de produção dos biocarvões, em que biocarvões de menor temperatura (350°C) resultaram em maior teor solubilizado de fosfatos do que biocarvões de maior temperatura (600°C). Dados que os teores totais de P_2O_5 presentes nos biocarvões apresentaram valores muito semelhantes entre os biocarvões de 350°C (8,18 kg/Mg) e 600°C (8,21 kg/Mg) (Tabela 01), confirma-se que a solubilização do conteúdo fosfatado dos biocarvões 350°C é mais efetiva que dos biocarvões de 600°C, cujos percentuais solubilizados em relação ao conteúdo total apresentaram valores correspondentes de até 75% do teor total de P_2O_5 em biocarvões de 350°C contra 45% de máxima solubilização em biocarvões de 600°C (Figura 2).

Os valores de P_2O_5 solubilizados pelos ácidos orgânicos, de forma geral, se aproximaram dos valores de fósforo disponível obtidos via extrator ácido fórmico (Tabela 01) sobretudo para as maiores concentrações dos ácidos orgânicos, em que os teores de fosfato solubilizado alcançaram valores correspondentes a mais que 100% do teor de P_2O_5 obtidos via extrator ácido fórmico em biocarvões 350°C e até 97% do teor de P_2O_5 obtido via extrator ácido fórmico em biocarvões de 600°C.

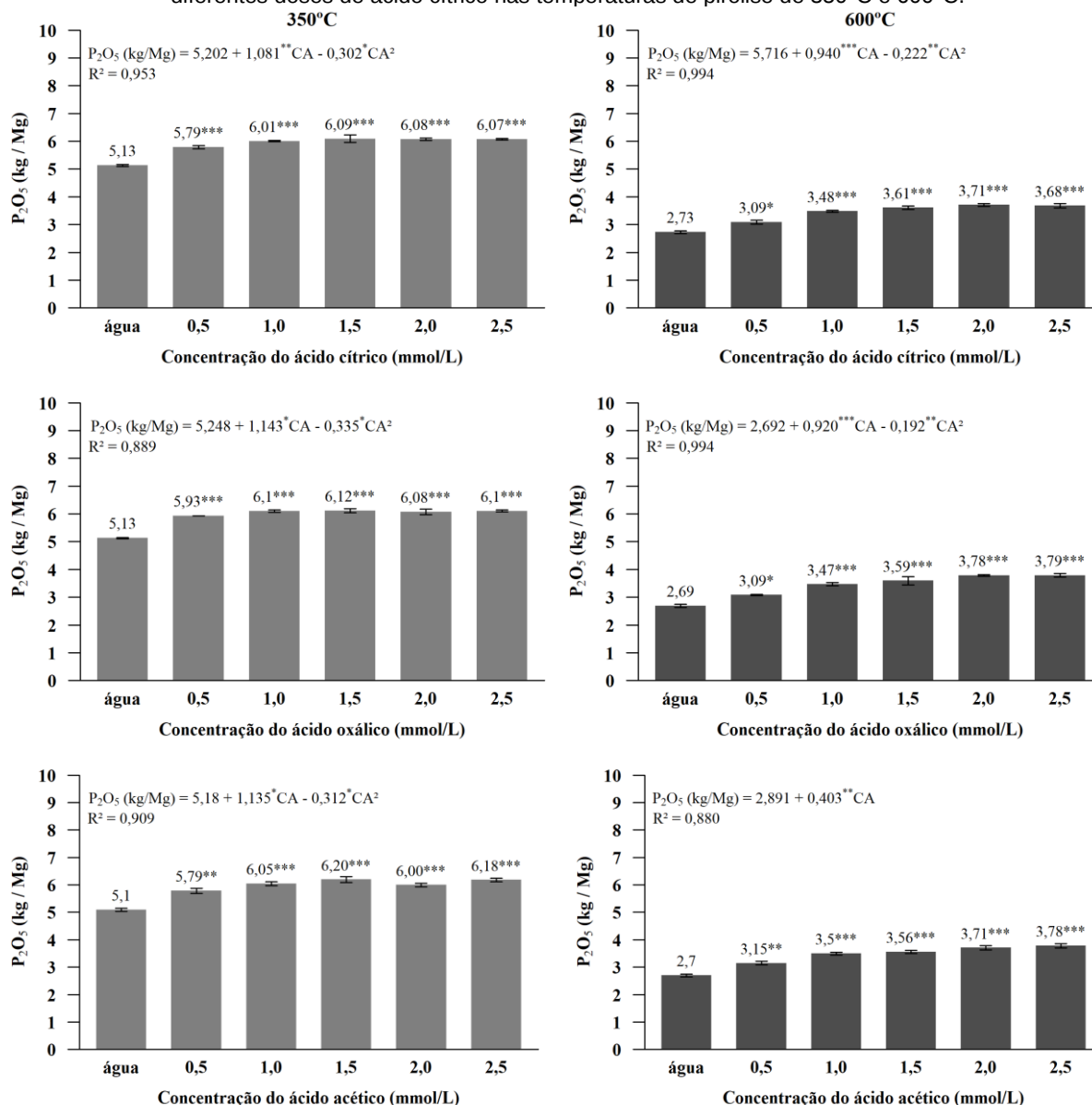
Foram ainda observados ajustes de regressão quadrática da solubilização dos conteúdos fosfatados em função das concentrações dos ácidos. Tais ajustes foram obtidos em função de um aumento inicial de solubilização do conteúdo fosfatado em função das primeiras concentrações dos ácidos, seguido por uma redução dos incrementos em solubilização nas concentrações mais elevadas dos ácidos orgânicos. Pelo menos um ajuste de regressão linear de coeficiente angular positivo foi verificado para a solubilização do conteúdo fosfatado de biocarvões de 600°C em função das concentrações de ácido acético (Figura 01).

Discussão

Zhang *et al.* (2020) apontam que diferentes fatores podem influenciar a solubilização do conteúdo fosfatado de biocarvões por efeito de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, tais como a proporção de metais bi e trivalentes presentes nos biocarvões em relação ao conteúdo fosfatado ou as diferentes interações dos grupamentos funcionais presente nos ácidos testados com o conteúdo elementar dos biocarvões. Neste sentido os autores, ao verificarem menor liberação de fosfatos de biocarvões derivados de serragem de bambu após a determinação do conteúdo fosfatado solubilizado em ácido acético, discutem que ligações de hidrogênio e ligações iônicas intermediadas por metais polivalentes fazem com que o ácido acético desprotonado se combine com espécies de fosfato dissolvida, tais como HPO_4^{2-} ou $H_2PO_4^-$ para formar complexos, e o grupo metil (de caráter hidrofóbico) do ácido acético seja exposto fora do complexo com consequente redução da solubilidade do fosfato, o que explicaria menor solubilização observada quando comparada com o ácido cítrico, também testado pelos autores. Contudo não foi verificado em nossas observações efeito diferencial de solubilização em função do tipo de ácido orgânico, nem mesmo entre o ácido acético e o ácido cítrico. Nossos resultados possivelmente estão também relacionados com a presença de ácido sulfúrico no método de determinação colorimétrica do teor de fosfato. O ácido sulfúrico oxida estruturas orgânicas com consequente liberação

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Figura 1 – Teores médios de P_2O_5 , equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus o a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses de ácido cítrico nas temperaturas de pirólise de 350°C e 600°C.



* significativo a 5%; ** significativo a 1%; *** significativo a 0,1% via teste de Dunnet.

Fonte: o autor.

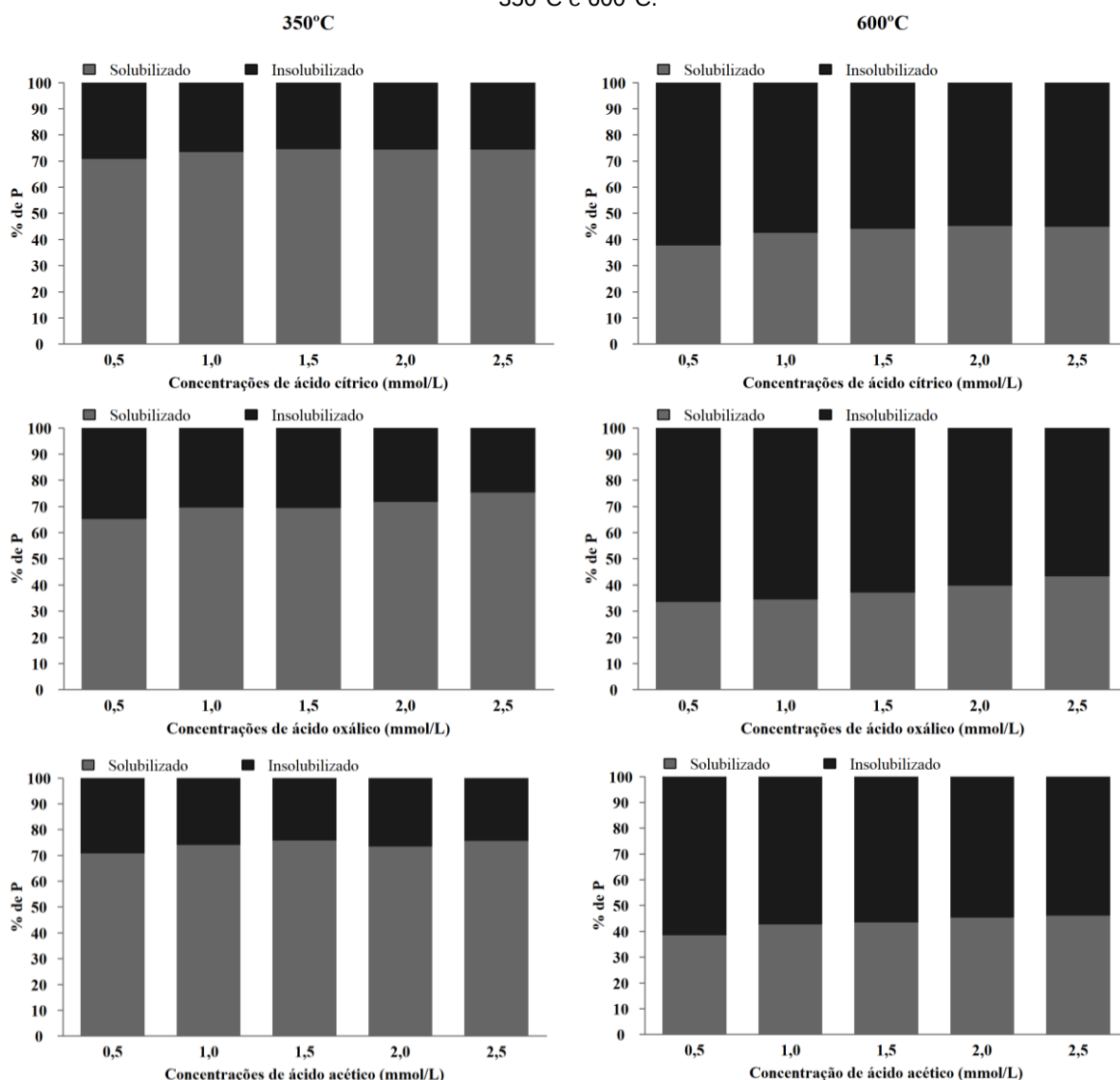
de íons fosfatos que estejam inicialmente complexados pelos ácidos orgânicos. É importante destacar que uma vez que o íon fosfato é liberado da estrutura do biocarvão ou de porções inorgânicas oriundas dos biocarvões para a solução, ainda que este esteja formando complexos com os ácidos orgânicos e não seja detectado por um tipo de método de determinação, para fins práticos, na solução do solo o mesmo estará disponível para a nutrição de plantas pois tempo de ciclagem do ácidos orgânicos no solo é curto, podendo portanto serem oxidados e assim liberar os íons fosfatos para na solução do solo em pouco minutos ou dias (ADELEKE *et al.*, 2017).

Ao se verificar as diferenças entre os teores de P_2O_5 solubilizados entre os biocarvões de 350 e

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

600°C é importante notar também que os teores totais de P_2O_5 foram semelhantes entre estes biocarvões (350°C = 8,18 kg/Mg e 600°C = 8,21 kg/Mg), conferindo assim um cenário de nivelamento para fins de comparação dos dados de solubilização obtidos, evidenciando assim que um maior conteúdo fosfatado solubilizado em biocarvões 350°C em função dos ácidos orgânicos se dá não necessariamente por uma possível maior concentração de fosfato total por massa de biocarvão nestes biocarvões, mas sim por alterações qualitativas do solubilizável em função da temperatura de pirólise.

Figura 2 – Percentual de P solubilizado por ácido orgânico e insolubilizado em relação ao P total, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de palha de café pirólisados a 350°C e 600°C.



Fonte: o autor.

Diferenças de solubilização de fosfato em função da temperatura de pirólise também foram observadas por Paul *et al.* (2021) e Liu *et al.* (2017), ambos estudando o efeitos dos ácidos orgânicos na solubilização do conteúdo elementar de biocarvões. Paul *et al.* (2021), trabalhando com biocarvão de lodo de esgoto, verificaram uma redução gradual da solubilização dos fosfatos da maior para a menor temperatura (320°C até 620°C). Resultado semelhantes também foram obtidos por Liu *et al.* (2017) ao testarem a solubilização de fosfatos presentes em biocarvões de resíduos da produção de furfural, onde foi relatado maior solubilização de fosfato em temperatura de 300°C do que em 600°C,

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

usando como ácido orgânico o ácido cítrico. Tais diferenças em solubilização em função da temperatura de pirólise se relacionam com o efeito esperado de especiação diferencial das substâncias fosfatadas presentes nos biocarvões em função da temperatura de pirólise, resultando em redução do conteúdo de fosfato lábil e aumento do conteúdo não-lábil. Tal efeito foi observado e muito bem relatado por Xu *et al.* (2016) a partir de resultados de ressonância magnética e fracionamento sequencial do conteúdo fosfatado de biocarvões de palha de milho, trigo e casca de amendoim produzidos sobre diferentes temperaturas de pirólise.

Conclusão

A solubilização do conteúdo fosfatado de biocarvões de palha de café por efeito de ácido orgânico de baixo peso molecular não apresenta distinção entre os ácidos cítrico, oxálico e acético, contudo maiores solubilizações são obtidas sob maiores concentrações destes ácidos. Além disso, biocarvões de palha de café apresentam disponibilidade distinta de P_2O_5 em função da temperatura de pirólise, em que maiores teores de P_2O_5 solubilizável pela ação de ácidos orgânicos são obtidos em biocarvões de 350°C em comparação à biocarvões de 600°C. Em função disso, destacamos que mecanismo de solubilização de fosfatos via ácidos orgânicos devem ser estimulados a fim de melhor aproveitar o papel fonte de fósforo dos biocarvões, ainda que estes materiais não sejam aplicados ao solo com o objetivo principal de funcionarem como veículo para adubação fosfatada. Tais mecanismos de solubilização de fosfatos via ácidos orgânicos podem ser estimulados via técnicas e sistemas de manejo que favoreçam o acúmulo, manutenção e atividade do conteúdo orgânico do solo, tais como a manutenção da cobertura morta sobre o solo, o uso de adubos verdes, a rotação de culturas, o sistema plantio direto, a integração lavoura-pecuária-floresta, sistemas agroflorestais, bem como o uso de bioinsumos agrícolas como é o caso de microrganismos solubilizadores de fósforo.

Referências

- ADELEKE, R.; NWANGBURUKA, C.; OBOIRIEN, B. Origins, Roles and Fate of Organic Acids in Soils: A Review. **South African Journal of Botany**, v. 108, p. 393–406, 2017.
- BOLAN, N. *et al.* Soil acidification and the liming potential of biochar. **Environmental Pollution**, v. 317, p. 120632, 2023.
- JOSEPH, S. *et al.* How biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms controlling soil and plant responses to biochar. **GCB Bioenergy**, v. 13, n. 11, p. 1731–1764, 2021.
- LIU, G. *et al.* Aging impacts of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on furfural production residue-derived biochars: Porosity, functional properties, and inorganic minerals. **Science of The Total Environment**, v. 607–608, p. 1428–1436, 2017.
- PAUL, C. S. *et al.* The role of low molecular weight organic acids in the release of phosphorus from sewage sludge-based biochar, **All Life**, v. 14, n.1, p. 599-609, 2021.
- R Core Team (2023). R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria.
- SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. **Biochar: A guide to Analytical Methods**. Australia and New Zealand: CSIRO Publishing, CRC Press/Taylor and Francis Group, p. 109-125, 2017.
- XU, G. *et al.* Pyrolysis temperature affects phosphorus transformation in biochar: Chemical fractionation and ^{31}P NMR analysis. **Science of The Total Environment**, v. 569-570, p. 65-72, 2016.
- ZHANG, J. *et al.* Effect of low-molecular-weight organic acids on phosphorus soil activation: A laboratory study of the soils from Wangbeng section of the Huaihe River Basin, China. **Plant, Soil and Environment**, v. 67, n. 11, p. 660–667, 2021.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Espírito Santo.