

## Efeito de biocarvões na adsorção e dessorção de P em óxidos de Fe sintéticos

## Effects of biochars on the adsorption and desorption of P in synthetic Fe oxides

### RESUMO

Lucas Lopes Fialho

Autor

[fialho@alunos.utfpr.edu.br](mailto:fialho@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Giovana Clarice Poggere

[gj.poggere@gmail.com](mailto:gj.poggere@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de biocarvão de pinus (BP) e biocarvão de bagaço de cana (BC) na capacidade máxima de adsorção (CMAP) e dessorção de P em óxidos de ferro sintéticos, goethita (Gt) e maghemita (Mh). Os óxidos de Fe foram misturados aos biocarvões. À essa mistura foram adicionadas soluções de P de 0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 mg kg<sup>-1</sup>, ralação sólido:solução de 1:60 (m:v). A suspensão foi agitada por 12 h, seguida por 12 h de repouso. As suspensões foram centrifugadas e adicionou-se solução de KCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> a qual também foi agitada por 12 h seguida de 12 h de repouso. Os teores de P adsorvido e dessorvido foram determinados por colorimetria em espectroscopia UV/VIS. Os resultados mostraram que os óxidos apresentam alta CMAP: Gt com 4901 mg kg<sup>-1</sup> e Mh com 4295 mg kg<sup>-1</sup>. Na Gt, a aplicação de BC e BP promoveu diminuição de 478 e 715 mg kg<sup>-1</sup> enquanto na Mh essa diminuição foi de 83 e 128 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A dessorção de P foi maior para mistura de Gt e biocarvões. Os resultados demonstram potencial dos biocarvões para diminuição da CMAP em solos tropicais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aproveitamento de resíduos. Goethita. Maghemita.

### ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the influence of pine biochar (BP) and sugarcane bagasse biochar (BC) on the maximum adsorption capacity (CMAP) and P desorption on synthetic iron oxides, goethite (Gt) and maghemite (Mh). Fe oxides were mixed with biochar. To this mixture were added solutions of P of 0; 2.5; 5; 10; 25; 50; 75 and 100 mg kg<sup>-1</sup>, solid:solution ratio 1:60 (m:v). The suspension was stirred for 12 h, followed by 12 h of rest. The suspensions were centrifuged and a 0.02 mol L<sup>-1</sup> KCl solution was added which was also stirred for 12 h followed by 12 h of rest. The levels of adsorbed and desorbed P were determined by colorimetry in UV/VIS spectroscopy. The results showed that the oxides present high CMAP: Gt with 4901 mg kg<sup>-1</sup> and Mh with 4295 mg kg<sup>-1</sup>. In Gt, the application of BC and BP reduced 478 and 715 mg kg<sup>-1</sup> while in Mh this decrease was 83 and 128 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The desorption of P was greater for the mixture of Gt and biocarbons. The results demonstrate the potential of biocarbons to decrease CMAP in tropical soils.

**KEYWORDS:** Use of waste. Goethite. Maghemite.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

O crescimento populacional exponencial exige uma exorbitante demanda alimentícia, desta forma, há uma intensificação na produção agrícola para abastecer toda a sociedade. No entanto, ao abordar as questões do desenvolvimento sustentável, fica notório a grande quantidade gerada de resíduos pela produção agrícola. O Brasil sendo um dos maiores produtores agrícolas, atualmente busca por tecnologias e inovações capazes de lidarem com o acúmulo e desperdícios destas biomassas.

Uma das alternativas para mitigar os impactos ambientais causados pela imensa quantidade de biomassas é a utilização de biocarvão (do termo em inglês, *Biochar*) no solo. Idealizado a partir da observação das Terras Pretas de Índios (TPI), que são solos amazônicos com alta taxa de fertilidade e de carbono estável; o biocarvão é um material rico em carbono, obtido pela pirolise lenta de material vegetal em condições de baixo oxigênio, com potencial para crescimento, desenvolvimento e produtividade de culturas agrícolas e florestais.

Devido as características como reatividade, tempo de degradação, superfície específica grande, porosidade, entre outras, o biocarvão se torna um material inerte e de alta estabilidade no solo, contribuindo para alterações químicas, físico-hídricas e biológicas (PETTER, 2016). Sendo suas principais características a elevação do pH e a retenção de água, além de apresentar potencial para aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), fornecer nutrientes e diminuir suas perdas pela lixiviação (FARIAS, 2018).

Os solos tropicais são altamente intemperizados e possuem predominantemente óxidos de ferro e alumínio e caulinita, que são capazes de adsorver ânions de fósforo (P), encontrados no solo na forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , desta forma, diminuindo sua disponibilidade para as plantas (SANTOS, 2015). Desta forma, existe a necessidade de grandes quantidades de fertilizantes fosfatados para a correção da fertilidade do solo.

A quantidade exagerada da aplicação de fertilizantes fosfatados pode resultar em impactos ambientais como a eutrofização das águas. Pensando assim, a aplicação do biocarvão desempenha o papel de condicionador de solo, sendo suas aplicabilidades ainda relacionam mudanças nas interações de elementos, favorecendo uma menor adsorção por parte da fração mineral quanto disponibilizando maiores teores trocável.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de biocarvões na capacidade máxima de adsorção e dessorção de P em óxidos de ferro sintéticos, para entender a relação mineralogia *versus* biocarvão na disponibilidade de P em solos tropicais com elevados teores de óxidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os cristais de maghemita foram sintetizados pelo processo de precipitação simultânea, utilizando-se uma relação de 10:1 mols de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Para isto, pesaram-se 6,88 g de  $\text{FeSO}_4$  (Sulfato de Ferro II) e 1,00 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Nitrato de Ferro III), dissolvidos separadamente em 100 mL de água deionizada. Após adicionar ambas as soluções em becker de 1 L e completar o volume com água

deionizada, levou-se para chapa aquecedora por 1 h em temperatura aproximada de 90 °C. após resfriamento da solução, adicionando-se lentamente NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, fez-se a correção do pH até atingir o valor de 12.

O precipitado formado foi então deixado em repouso por aproximadamente 30 min sobre um ímã de neodímio e então verteu-se o líquido para retirada de sais, repetiu-se o procedimento até que a solução atingisse a condutividade elétrica de 3 μS cm<sup>-1</sup>.

Os cristais de goethita foram produzidas pelo processo de precipitação simultânea, utilizando de Fe<sup>2+</sup> e NaHCO<sub>3</sub>. Para isto, pesou-se 13,90 g de FeSO<sub>4</sub> (Sulfato de Ferro II) e 9,24 g de NaHCO<sub>3</sub>. Dissolveu-se o sulfato de Fe em becker com 900 mL de água deionizada e o bicarbonato de sódio em 100 mL de água deionizada. Após, adicionou-se aos poucos a solução de bicarbonato junto a solução de sulfato de Fe. Posteriormente, fez-se a correção do pH até atingir o valor 12 com a adição lenta da solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Deixou-se reagir por 72 h para formar o precipitado (goethita).

Os cristais de maghemita e goethita foram transferidos para gral de porcelana, separadamente, e secados em estufa com circulação de ar forçada em temperatura de em 40 °C.

Os biocarvões foram produzidos por amostras de pinus e de bagaço de cana. Realizou-se o quarteamento destas amostras com o objetivo de reduzir em pequenas porções as amostras iniciais. Posteriormente, em pequenas porções e em recipientes de alumínio vedado, com um pequeno furo para saída do oxigênio, as amostras foram colocadas em mufla. A temperatura da foi aumentada em 50 °C a cada 5 min até atingir 300 °C, permanecendo nesta temperatura por 45 min.

Para as análises, os óxidos sintéticos de maghemita (Mh) e goethita (Gt) e os biocarvões de bagaço de cana (BC) e de pinus (BP) passaram por granulometria em tamanho de 50 μm.

A mistura de óxido mais biocarvão foi preparada adicionando-se 1% de biocarvão. Diante disto, totalizou-se seis amostras para análise, sendo, Mh, Mh+BC, Mh+BP, Gh, Gh+BC e Gh+BP. Incubadas pelo período de 7 dias com monitoramento de umidade.

Para a avaliação de adsorção utilizou-se de diferentes concentrações de fósforo, sendo as seguintes: 0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 mg kg<sup>-1</sup>, em triplicata, usou-se da relação de peso de 1:60 do sólido:solução. A suspensão foi agitada por 12 h em agitador orbital, seguida por 12 h de repouso. Após agitação e repouso, as suspensões foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 min para posterior determinação de P.

Imediatamente após o ensaio de adsorção, o resíduo foi lavado com 3 mL de água deionizada e centrifugado a 5000 rpm por 5 min. Posteriormente, adicionou-se a solução de dessorção, KCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> com pH 5,5. A suspensão foi agitada por 12 horas, seguida de 12 horas de repouso, logo após, centrifugadas a 5000 rpm por 5 min.

A quantificação dos teores de P disponível nos sobrenadantes nos ensaios de adsorção e dessorção foram determinados pelo método de colorimetria em espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV/VIS). Desta forma, utilizou-se do

reagente de trabalho (RT), sendo uma solução ácida de molibdato de amônio com bismuto (Reagente 725) com ácido ascórbico, para posterior leitura em UV/VIS.

A curva padrão foi realizada com a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> de P, onde foram medidos 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 ml da solução e completados com água deionizada até alcançar 4 mL.

Para a leitura da adsorção e dessorção e da curva de calibração, cada amostra deve ser completada com o reagente de trabalho até o nível de 10 mL, e realizar a leitura após 30 min de reação.

Para os cálculos de capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e energia de ligação (k), utilizou-se o modelo de Langmuir, dado pela Eq. (1).

$$\frac{x}{m} = \frac{(k \cdot b \cdot c)}{(1 + k \cdot c)} \quad (1)$$

Onde, x/m é quantidade de P adsorvido no material; 'b' é a CMAP do material (mg g<sup>-1</sup>); 'c' é a concentração de P na solução de equilíbrio (sobrenadante) (mg L<sup>-1</sup>); e 'k' é a constante relacionada com a energia de adsorção do elemento ao solo (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup> (CHAVES et al., 2009).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os dois óxidos sintéticos, observa-se ambos apresentaram altos teores de P adsorvido (Tabela 1). No entanto, Gt adsorveu 606 mg kg<sup>-1</sup> a mais do que a Mh. Estes resultados corroboram com diversos estudos que mostram que no solo, a Gt é o principal responsável pela adsorção de P (CAMARGO, 2016).

Tabela 1. Capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e energia de ligação (k) em goethita (Gt) e maghemita (Mh) sintética

Material	CMAP mg kg <sup>-1</sup>	Diferença* mg kg <sup>-1</sup>	k
Goethita	4901		0,005
Goethita + BC	4414	487	0,005
Goethita + BP	4186	715	0,006
Maghemita	4295		0,006
Maghemita + BC	4212	83	0,006
Maghemita + BP	4167	128	0,006

\*Diferença de P adsorvido pelo mineral puro (goethita ou maghemita) e de P adsorvido pela mistura de mineral e biocarvão.

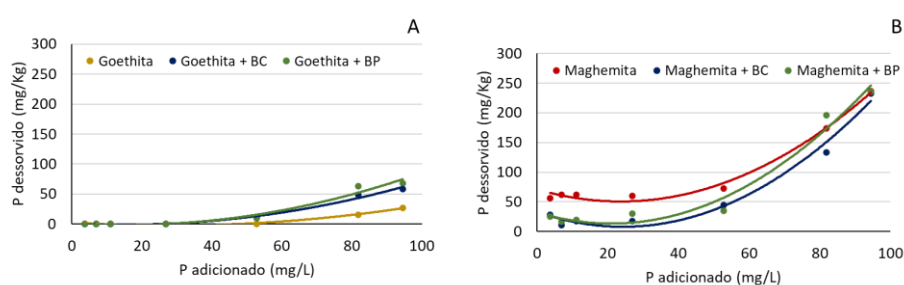
Fonte: Autoria própria (2020).

A aplicação de biocarvão foi eficiente na diminuição dos teores de P adsorvido. Para Gt, a aplicação de BC diminuiu a adsorção em 487 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto o BP diminuiu 715 mg kg<sup>-1</sup>. Contudo, para Mh essa diminuição foi mais discreta. Esses resultados são importantes sob dois aspectos: 1) há diferença na eficiência dos biocarvões em diminuir a adsorção de P, sendo o BP mais eficiente; 2) há diferença entre os óxidos. A resposta da aplicação de biocarvão foi melhor na Gt do que na Mh, indicando que, dependendo do óxido predominante no solo,

a resposta à aplicação de biocarvão na diminuição de adsorção de P pode ser positiva (solo com Gt) ou nula (solo com Mh). Além disso, fatores como o teor de cinza, o pH e a temperatura de pirólise dos biocarvões, podem interferir nessa resposta (XIAO, 2018).

Com relação à dessorção, os maiores teores de P dessorvido foram observados na Mh (Figura 1). Isso está de acordo com o valor k, obtido da isoterma de adsorção de Langmuir (Tabela 1), maior para Mh do que para Gt. Esse valor está relacionado a energia de ligação e quanto maior o valor, menor a energia de ligação. A média de P dessorvido em Mh pura foi em torno de 9%, próximo ao valor observado em outros trabalhos com Mh sintética (POGGERE, 2020).

Figura 1. Teores de P dessorvido em goethita (A) e maghemita (B) sintética.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como implicações práticas, podemos observar que solos que apresentam a Gt como principal óxido de Fe, pode reter (adsorver) mais P e liberar (dessorver) menos, comparados a solos com maiores proporções de Mh. Pensando em nutrição de plantas, solos goethitos necessitariam de maior teor de P e, caso esse solo fosse perdido por erosão, poderia contribuir mais para a eutrofização das águas. Já solos magnéticos o P é mais facilmente dessorvido, o que é muito interessante do ponto de vista de nutrição de plantas.

## CONCLUSÕES

Os óxidos de Fe sintéticos, goethita e maghemita apresentaram alta capacidade de adsorção de P. A adição de biocarvão de madeira de pinus foi mais eficiente na diminuição da adsorção de P, sobretudo na goethita, demonstrando potencial para aumentar a disponibilidade de P em solos agrícolas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do CNPQ no desenvolvimento deste trabalho, através da concessão de bolsa de pesquisa, também à instituição UTFPR pelo espaço disponível e a minha orientadora por toda sua sabedoria e carinho.

## REFERÊNCIAS

CAMARGO, L.A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G.T.; ALLEONI, L.R.F.; BAHIA, A.S.R.S.; TEIXEIRA, D.B. Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil use and management**, v. 32, p. 172-182, fev. 2016.

CHAVES, L.H.G.; CHAVES, I.B.; NASCIMENTO, A.K.S.; SOUSA, A.E.C. Características de adsorção de fósforo em argissolos, plintossolos e cambissolos do Estado da Paraíba. **Engenharia Ambiental: pesquisa e tecnologia**, Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 2, p. 130-139, maio/ago. 2009.

FARIAS, W. M. **Biochar de lodo de esgoto como condicionador do solo**: efeitos nas propriedades agronômicas, fertilidade do solo e qualidade da matéria orgânica. 2018. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 2018.

PETTER, F. A. *et al.* Biocarvão no solo: aspectos agronômicos e ambientais. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGROPECUÁRIA SUSTENTÁVEL, 8., 2016, Sinop. **Anais...** Sinop, 2003. Disponível em:  
<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1055986/1/2016MarinaSIMBRASBiocarvaoSolo.pdf>. Acesso em: 03 set. 2020.

SANTOS, S. R. **Biocarvão associado a fertilizante e sua influência no aproveitamento de fósforo pela planta**. 2015. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

XIAO, X.; CHEN, B.; CHEN, Z.; ZHU, L.; SCHNOOR, J. L. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 9, p. 5027-5047, 2018.