

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ROSANE ANGÉLICA REIS DOS ANJOS

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE RESÍDUO DE TABACO DOPADO
COM CÁTIOS E EFICIÊNCIA COMO FERTILIZANTE**

UBERLÂNDIA/MG

2022

ROSANE ANGÉLICA REIS DOS ANJOS

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE RESÍDUO DE TABACO DOPADO
COM CÁTIOS E EFICIÊNCIA COMO FERTILIZANTE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia – Doutorado, área de concentração em Fitotecnia, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientador: Prof. Dr. Beno Wendling

Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo Mageste

Co-orientador: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos

UBERLÂNDIA/MG

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A599s
2022 Anjos, Rosane Angélica Reis dos, 1992-
 Sorção de fósforo por biocarvão de resíduo de tabaco dopado com
 cátions e eficiência como fertilizante [recurso eletrônico] / Rosane
 Angélica Reis dos Anjos. - 2022.

Orientador: Beno Wendling.

Coorientador: Wedisson Oliveira Santos.

Coorientador: José Geraldo Mageste.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Agronomia.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.7026>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Agronomia. I. Wendling, Beno, 1972-, (Orient.). II. Santos,
Wedisson Oliveira, 1981-, (Coorient.). III. Mageste, José Geraldo, 1961-,
(Coorient.). IV. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Agronomia. V. Título.

CDU: 631

Glória Aparecida
Bibliotecária Documentalista - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Secretaria da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Rodovia BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 2512-6715/6716 - www.ppga.iciag.ufu.br - posagro@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Agronomia				
Defesa de:	Tese, 10/2022, PPGAGRO				
Data:	Vinte de dezembro de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	13:10
Matrícula do Discente:	11813AGR013				
Nome do Discente:	Rosane Angélica Reis dos Anjos				
Título do Trabalho:	SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE RESÍDUO DE TABACO DOPADO COM CÁTIOS E EFICIÊNCIA COMO FERTILIZANTE				
Área de concentração:	Solos				
Linha de pesquisa:	Uso e Recuperação de Solos e Resíduos na Agricultura				

Reuniu-se por videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Agronomia, assim composta: Professores Doutores (as): José Geraldo Mageste da Silva - UFU; Araújo Hulman Batista - UFU; Aline de Almeida Vasconcelos - UFSJ; Fabiane Carvalho Ballotin - UFV; Beno Wendling - UFU orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Beno Wendling, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Fabiane Carvalho Ballotin, Usuário Externo**, em 12/01/2023, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Beno Wendling, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/01/2023, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Araína Hulmann Batista, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/01/2023, às 16:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Geraldo Mageste da Silva, Membro de Comissão**, em 16/01/2023, às 17:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aline de Almeida Vasconcelos, Usuário Externo**, em 17/01/2023, às 19:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4181009** e o código CRC **7F3540D6**.

*Aos meus pais, Suely de Fátima Reis dos Anjos e José Araújo dos Anjos, pelo amor,
confiança, compreensão e apoio.*
*Aos meus amigos, Heliana Rodrigues Machado de Assis e Márcio Sousa de Assis, pelo
encorajamento, incentivo, carinho e suporte.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À DEUS, por estar ao meu lado em todo tempo, permitindo conquistar mais uma etapa sonhada da minha vida, e por me agraciar com tantas outras bênçãos.

À todos os meus familiares, especialmente aos meus pais Suely e José, ao meu irmão Rogério, aos meus avós Maria e João, e à minha tia Maria Rosa, por apoiarem minhas decisões e proporcionarem suporte sempre quando precisei, que foram essenciais para ter chegado até aqui.

À minha amiga Heliana, pela amizade e companheirismo, por me acolher e permitir ser parte de sua família. Estendo assim meus agradecimentos ao Márcio, João Lázaro, Mariana e Marcelo, pela confiança, respeito e carinho.

Ao meu amigo Marcelo Costa, pela dedicação e apoio técnico no funcionamento dos equipamentos usados na execução dessa pesquisa.

Ao colega Thiago Prudente, pela ajuda prestada em vários momentos.

Ao colega Victor Junqueira, pelo auxílio na condução dos experimentos.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, ao Instituto de Ciências Agrárias e ao Instituto de Química, pelas oportunidades e suporte.

Aos professores, por contribuírem com a minha formação.

Ao meu orientador Beno Wendling e coorientadores José Mageste e Wedisson Santos, pela paciência, dedicação, orientações e a oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Aos laboratórios (LABAS e LAFER) e à equipe técnica pela disponibilidade e suporte durante a execução dessa pesquisa.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Por fim, meus sinceros agradecimentos à todas as pessoas envolvidas neste trabalho e/ou que estiveram ao meu lado durante estes últimos anos.

*“Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o seu DEUS, estará
com você por onde você andar”.*

Josué 1:9

“Tudo posso naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

RESUMO GERAL

ANJOS, R. A. R. **Sorção de fósforo por biocarvão de resíduo de tabaco dopado com cátions e eficiência como fertilizante.** 2022. 85f. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.¹

Biocarvões são materiais carbonáceos com inúmeras aplicações energéticas, ambientais e agrícolas. O biocarvão é produto da pirólise de resíduos orgânicos submetidos a condições limitadas de oxigênio e a elevadas temperaturas. No processo pirolítico, há formação, principalmente, de grupos carboxílicos e fenólicos na superfície dos biocarvões, condicionando certo caráter aniônico ao material, dificultando a adsorção de ânions, como os fosfatos. Porém, é possível alterar os grupos funcionais e, conseqüentemente, o perfil de cargas superficiais do material por meio de dopagem, um processo que consiste em adicionar metais catiônicos na matéria prima a ser carbonizada, o que promoverá a formação de novos grupamentos funcionais superficiais capazes de adsorver ânions. Alguns estudos têm apontado elevado potencial de recuperação de PO_4^{3-} com uso de biocarvões submetidos a tratamentos com dopagem metálica e a reutilização na agricultura. Porém, poucos trabalhos trazem informações mais aprofundadas sobre tais grupamentos formados com diferentes cátions nos biocarvões. Também há grande carência de informações para o pleno entendimento das interações entre estes novos grupamentos com ânions, como fosfatos, sob variadas condições. Assim, o objetivo deste estudo foi conhecer a capacidade, mecanismos e estruturas na sorção de P por biocarvões dopados com cátions ácidos (Al^{3+} e Fe^{3+}) e básicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), além de posterior avaliação de performance agrônômica dos produtos resultantes como fornecedores de P. Os biocarvões foram sintetizados a partir do resíduo de tabaco em cinco temperaturas de pirólise (350, 400, 450, 500 e 550 °C), com quatro cátions dopadores (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ausência de cátions (controle), perfazendo um esquema fatorial 5 x 5, distribuindo-se em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Com os biocarvões selecionados realizou-se a caracterização físico-química utilizando microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Para os estudos de sorção de P, foram ajustados modelos de cinética e isotermas de adsorção e, posteriormente, uso de extratores para avaliar a dessorção. Ainda, os biocarvões modificados com Al enriquecido com P (BAI-P) e modificado com Mg enriquecido com P (BMg-P) foram utilizados como fertilizantes fosfatados no cultivo sucessivo milho-soja, comparando-os com a fonte de referência superfosfato triplo (ST), cujo experimento consistiu em três fontes (BAI-P, BMg-P e ST), duas doses do nutriente (50 e 200 mg dm⁻³ P), mais um tratamento controle (sem adição de P), distribuindo-se em delineamento de blocos casualizados, com quatro repetições. Nesse experimento foram avaliados massa seca da parte aérea, teor e conteúdo de P, taxa de recuperação de P e disponibilidade de P no solo após cada cultivo. A dopagem metálica elevou a capacidade de sorção de P no biocarvão, a partir da alteração cristalina e aumento de grupamentos funcionais de superfície, que funcionaram como sítios de sorção. O BMg-P foi o tratamento que apresentou maior capacidade de sorção de P e maior eficiência agrônômica no cultivo sucessivo milho-soja, equiparável ao superfosfato triplo, mas com característica de liberação lenta de P.

Palavras-chave: remediação; modificação; adsorção; dessorção; adubação fosfatada.

¹ Orientador: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

GENERAL ABSTRACT

ANJOS, R. A. R. **Phosphorus sorption by biochar from cation-doped tobacco residue and efficiency as a fertilizer**. 2022. 85f. Thesis (Doctorate in Agronomy/Phytotechnics) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2022.¹

Biochars are carbonaceous materials with numerous energy, environmental and agricultural applications. Biochar is the product of the pyrolysis of organic residues subjected to oxygen-limited conditions and high temperatures. In the pyrolytic process, there is formation, mainly, of carboxylic and phenolic groups on the surface of biochars, conditioning a certain anionic character to the material, making it difficult to adsorb anions, such as phosphates. However, it is possible to change the functional groups and, consequently, the surface charge profile of the material through doping, a process that consists of adding cationic metals to the raw material to be carbonized, which will promote the formation of new surface functional groups capable of to adsorb anions. Some studies have shown a high potential for recovery of PO_4^{3-} with the use of biochar submitted to metal doping treatments and reuse in agriculture. However, few works bring more in-depth information about such groups formed with different cations in biochars. There is also a great lack of information for the full understanding of the interactions between these new groups with anions, such as phosphates, under different conditions. Thus, the objective of this study was to know the capacity, mechanisms and structures in the sorption of P by biochars doped with acid (Al^{3+} and Fe^{3+}) and basic (Ca^{2+} and Mg^{2+}) cations, in addition to a subsequent evaluation of the agronomic performance of the resulting products as suppliers of P. Biochars were synthesized from tobacco residue at five pyrolysis temperatures (350, 400, 450, 500 and 550 °C), with four doping cations (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+}) and absence of cations (control), making up a 5 x 5 factorial scheme, distributed in a completely randomized design, with three replications. With the selected biochars, the physical-chemical characterization was carried out using scanning electron microscopy coupled with dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transform. For P sorption studies, kinetic models and adsorption isotherms were adjusted and, subsequently, the use of extractors to evaluate desorption. Furthermore, biochar modified with Al enriched with P (BAI-P) and modified with Mg enriched with P (BMg-P) were used as phosphate fertilizers in the successive cultivation of corn-soybean, comparing them with the reference source triple superphosphate (ST), whose experiment consisted of three sources (BAI-P, BMg-P and ST), two doses of the nutrient (50 and 200 mg dm⁻³ P), plus a control treatment (without addition of P), distributed in a randomized block design, with four replications. In this experiment, shoot dry mass, P content and content, P recovery rate and P availability were evaluated after each crop. Metal doping increased the sorption capacity of P in biochar from the crystalline alteration and increase in surface functional groups, which acted as sorption sites. BMg-P was the treatment that showed the highest P sorption capacity and the highest agronomic efficiency in the successive corn-soybean cultivation, comparable to triple superphosphate, but with the characteristic of slow release of P.

Keywords: remediation; modification; adsorption; desorption; phosphate fertilizer.

¹ Advisor: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Imagens de MEV e a respectiva composição química média da superfície obtida por EDS de amostras de biocarvão puro - “B” (a) ou enriquecido com P - “B-P” (b), biocarvão modificado com AlCl_3 - “BAI” (c) e enriquecido com P - “BAI-P” (d), biocarvão modificado com MgCl_2 - “BMg” (e) e enriquecido com P “BMg-P” (f).	61
Figura 2 - Mapas químicos do biocarvão puro enriquecido com P (B-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Al, K, Mg e P na superfície do material.	62
Figura 3 - Mapas químicos do biocarvão modificado com AlCl_3 e enriquecido com P (BAI-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Cl, Al, P e Fe na superfície do material..	62
Figura 4 - Mapas químicos do biocarvão modificado com MgCl_2 e enriquecido com P (BMg-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Cl, Mg, P e K na superfície do material...	63
Figura 5 - Difrátogramas referentes ao biocarvão puro (B) ou enriquecido com P (B-P), biocarvão modificado com MgCl_2 (BMg) e enriquecido com P (BMg-P), biocarvão modificado com AlCl_3 (BAI) e enriquecido com P (BAI-P). $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$	64
Figura 6 - Espectros de FTIR do biocarvão puro (B) e enriquecido com P (B-P), biocarvão modificado com MgCl_2 (BMg) e enriquecido com P (BMg-P), biocarvão modificado com AlCl_3 (BAL) e enriquecido com P (BAI-P)..	65
Figura 7 - Cinética de sorção de P nos biocarvões tratados com AlCl_3 (BAI-P) e MgCl_2 (BMg-P).....	66
Figura 8 - Isotermas de sorção de P nos biocarvões tratados com AlCl_3 (BAI-P) e MgCl_2 (BMg-P).....	67
Figura 9 - Difusibilidade de P de fontes fosfatadas no 1º, 5º, 10º e 20º dia após aplicação. Fontes fosfatadas: biocarvão modificado com AlCl_3 e enriquecido com P (BAI-P); biocarvão modificado com MgCl_2 e enriquecido com P (BMg-P); superfosfato triplo (ST).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros da cinética de sorção de P no BAl-P e BMg-P conforme os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	66
Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de sorção de P no BAl-P e BMg-P conforme os modelos de Langmuir e Freundlich.....	67
Tabela 3 - Teores totais e solúveis de P em água (P _{H₂O}), citrato neutro de amônio mais água (P _{NAC+H₂O}) e ácido cítrico 2% (P _{CA}) das fontes fosfatadas... ..	68
Tabela 4 - Valores médios de massa de matéria seca da parte aérea (m _{MS}), teor e conteúdo de P, taxa de recuperação e disponibilidade de P ao final do cultivo de cada cultura, em resposta à adubação com fontes fosfatadas aplicadas em duas doses (50 e 200 mg dm ⁻³) e ausência de P (controle).....	70
Tabela 5 - Análise de variância da massa de matéria seca da parte aérea (m _{MS}), teor e conteúdo de P, taxa de recuperação e disponibilidade de P ao final do cultivo de cada cultura.. ..	83

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Potencialidades do uso de biocarvões na agricultura	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1 INTRODUÇÃO GERAL	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Geração de resíduos <i>versus</i> meio ambiente	19
2.2 Eutrofização de águas superficiais	21
2.3 Potencialidade de uso de biocarvões visando melhoria dos atributos do solo	23
2.3.1 Condicionador de solo	24
2.3.2 Sequestro de C	26
2.4 Potencialidade de uso de biocarvões como adsorvente de contaminantes	27
2.5 Modificação com dopagem metálica <i>versus</i> capacidade adsorptiva de biocarvões	29
2.6 Potencialidade de uso de biocarvões associados às tecnologias de fertilizantes	30
2.7 Eficiência agrônômica de biocarvões como fertilizantes fosfatados	31
REFERÊNCIAS	34
CAPÍTULO 2 - Sorção de fósforo por biocarvões modificados e eficiência como fertilizantes fosfatados	47
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1 INTRODUÇÃO	50
2 MATERIAL E MÉTODOS	52
2.1 Síntese dos biocarvões	52
2.2 Enriquecimento dos biocarvões com P	53
2.3 Caracterização dos biocarvões	53
2.4 Avaliação da sorção de P	54
2.4.1 Cinética de sorção	55
2.4.2 Isotermas de sorção	55
2.5 Caracterização de teores solúveis de P das fontes fosfatadas	56
2.5.1 Extrações de P em água (H ₂ O), citrato neutro de amônio mais água (CNA+H ₂ O) e ácido cítrico 2% (AC)	56
2.5.2 Fósforo total	57

2.5.3 Difusibilidade de P	57
2.6 Experimento em casa de vegetação	58
2.6.1 Preparo do solo	58
2.6.2 Ensaio agrônômico	59
2.7 Análises estatísticas	60
3 RESULTADOS	61
3.1 Caracterização dos biocarvões.....	61
3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS).....	61
3.1.2 Difração de raios X (DRX).....	64
3.1.3 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	66
3.2 Estudo de sorção de P	67
3.2.1 Cinética de sorção.....	67
3.2.2 Isotermas de sorção	68
3.3 Caracterização de teores solúveis de P das fontes fosfatadas.....	70
3.4 Difusibilidade de P	71
3.5 Eficiência agrônômica dos fertilizantes.....	71
4 DISCUSSÃO	74
4.1 Caracterização dos biocarvões.....	74
4.2 Estudo da sorção de P	75
4.3 Estudo de liberação (dessorção) de P dos fertilizantes fosfatados	76
4.4 Eficiência agrônômica dos fertilizantes.....	77
5 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	80
Apêndice A – Análise de variância dos dados do ensaio agrônômico	85

CAPÍTULO 1

Potencialidades do uso de biocarvões na agricultura

RESUMO

ANJOS, R. A. R. Capítulo 1. Potencialidades do uso de biocarvões na agricultura. *In: Sorção de fósforo por biocarvão de resíduo de tabaco dopado com cátions e eficiência como fertilizante*. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. p. 15-46.¹

A transformação de resíduos sólidos orgânicos em biocarvão é uma alternativa de redução de passivos ambientais, além da obtenção de um produto com alto valor agregado. O biocarvão possui propriedades físico-químicas que o tornam um material com inúmeras potencialidades agrônomicas e ambientais. Características como alta área superficial específica, elevada porosidade e abundância de grupamentos funcionais são responsáveis pela alta capacidade adsorvente do biocarvão. Entretanto, com o processo pirolítico, há predominância de cargas negativas no material, afetando sua capacidade de adsorver compostos aniônicos como os fosfatos. Diante disso, técnicas de modificação são usadas para alterar as propriedades de superfície, fazendo com que o biocarvão passe a ter caráter catiônico. O fósforo (P) é um nutriente com destacada importância na nutrição vegetal, possui dinâmica complexa no solo, principalmente de regiões de clima tropical, cujos locais apresentam solos com avançado grau de intemperismo, tipicamente ricos em óxidos e hidróxidos, os quais devido à afinidade pelo P reduz sua disponibilidade para as plantas. Adicionalmente, o P apresenta elevado potencial poluidor de recursos hídricos e está entre os principais elementos causadores de eutrofização. Portanto, é desejável o uso de técnicas de recuperação de P de ambientes contaminados e a reutilização na agricultura na forma de fertilizantes fosfatados. Nesse contexto, biocarvões modificados com dopagem metálica têm demonstrado elevado potencial.

Palavras-chave: material carbonáceo; remediação; adsorção; fósforo; fertilizantes.

¹ Orientador: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

ABSTRACT

ANJOS, R. A. R. Chapter 1. Potentialities of using biochar in agriculture. *In: Phosphorus sorption by biochar from cation-doped tobacco residue and efficiency as a fertilizer*. Thesis (Doctorate in Agronomy/Phytotechny) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2022. p. 15-46.¹

The transformation of solid organic waste into biochar is an alternative to reduce environmental liabilities, in addition to obtaining a product with high added value. Biochar has physicochemical properties that make it a material with numerous agronomic and environmental potential. Characteristics such as high specific surface area, high porosity and abundance of functional groups are responsible for the high adsorbent capacity of biochar. However, with the pyrolytic process there is a predominance of negative charges in the material, affecting its ability to adsorb anionic compounds such as phosphates. Therefore, modification techniques are used to change the surface properties, causing the biochar to have a cationic character. Phosphorus (P) is a nutrient with outstanding importance in plant nutrition, it has complex dynamics in the soil, mainly in regions with a tropical climate, whose places have soils with an advanced degree of weathering, typically rich in oxides and hydroxides, which due to the affinity by P reduces its availability to plants. Additionally, P has a high polluting potential for water resources, it is among the main elements that cause eutrophication. Therefore, it is desirable to use P recovery techniques from contaminated environments and reuse in agriculture in the form of phosphate fertilizers. In this context, biochars modified with metal doping have shown high potential.

Keywords: carbonaceous material; remediation; adsorption; phosphorus; fertilizers.

¹ Advisor: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

1 INTRODUÇÃO GERAL

Diariamente, resíduos sólidos orgânicos são gerados em elevadas quantidades em todo mundo, com constante aumento em função do crescimento populacional. A disposição final inadequada destes resíduos pode resultar em uma série de problemas ambientais, incluindo a emissão de gases do efeito estufa e contaminação ambiental, ameaçando à saúde de seres vivos. Nos últimos anos, com as regulamentações ambientais mais rigorosas, parte dos resíduos tem sido reaproveitada e transformada em produtos com alto valor agregado (MUNIR et al., 2018), como o biocarvão.

O biocarvão é um material carbonáceo obtido de resíduos orgânicos de diferentes origens. Através de transformações térmicas conhecidas como pirólise, sob condições de alta temperatura e baixa disponibilidade de oxigênio, o resíduo é convertido em biocarvão (LEHMANN et al., 2015). A abundância de grupamentos funcionais, alta porosidade e área superficial específica (ASE) são as principais características apresentadas pelo biocarvão que o tornam um poderoso material adsorvente (GÁMIZ et al., 2019). Contudo, os biocarvões, em geral, possuem predominantemente cargas negativas na superfície em função do processo pirolítico, e com isso baixo potencial de adsorver compostos aniônicos (JUNG et al., 2015). Todavia, utilizando-se técnicas de modificação é possível alterar o perfil de cargas da superfície, capacitando-lhe adsorver ânions, como os fosfatos (PO_4^{3-}) (NOVAIS et al., 2018).

A presença do PO_4^{3-} é uma das principais causas do processo de eutrofização de corpos d'água. É proveniente principalmente de águas residuais e do escoamento em terras agrícolas, vindo da dissolução de fertilizantes fosfatados (CARPENTER et al., 1998), principalmente em solos de regiões de clima temperado. Por outro lado, em regiões tropicais, os solos altamente intemperizados, ricos em óxidos e hidróxidos de Fe e Al, possuem alta afinidade pelo P, transformando-o em formas insolúveis de baixa mobilidade. Apenas 15 a 20% do P fornecido pelas adubações é absorvido pela maioria das culturas, sendo que o restante é retido no solo (PRASAD; SHIVAY, 2021), principalmente por processo de sorção.

A baixa eficiência das adubações fosfatadas em solos tropicais gera preocupações ambientais quanto à sustentabilidade no uso de um recurso finito (rochas fosfáticas) e, também, em relação ao acúmulo de P no ambiente, que pode induzir a contaminação de recursos hídricos. Portanto, é altamente desejável o desenvolvimento de tecnologias capazes de recuperar o P de ambientes contaminados e reutilizá-lo na agricultura como fertilizante (ALMANASSRA et al., 2021), ou melhorar a eficiência da adubação fosfatada. Assim, o biocarvão surge com um bom potencial para este fim.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Geração de resíduos *versus* meio ambiente

Tem sido crescente a quantidade de resíduos produzida pela sociedade moderna, estimada com 9,6 bilhões de habitantes em 2050 (VELVIZHI et al., 2020). Estes resíduos têm causado expressivos impactos ambientais. De fato, alguns materiais descartados no meio ambiente podem permanecer por milhares de anos, afetando negativamente a qualidade do mesmo, expressada no solo, nos recursos hídricos e na atmosfera.

A geração de resíduos foi potencializada com o surgimento da sociedade de consumo, a partir da revolução industrial, período a partir do qual iniciou-se a transformação da sociedade predominantemente rural em urbana (DOMBROWSKI; WAGNER, 2014). Com isso, houve maior demanda de matérias primas para atender a produção em larga escala, o que resultou no aumento significativo do volume e diversidade de resíduos gerados, principalmente nas áreas urbanas. Apesar de terem ganhado importância a partir da revolução industrial, os resíduos despertaram preocupação ambiental só a partir de 1970, período em que a discussão sobre o gerenciamento dos mesmos atingiu contornos globais (COSTA; DIAS, 2020).

Estima-se que até 2025 serão gerados, anualmente, cerca de 2,01 bilhões de toneladas de resíduos sólidos em todo o mundo (VELVIZHI et al., 2020), com previsão de aumento em cerca de 70% até 2050 (KAZA et al., 2018). Portanto, o gerenciamento adequado dos resíduos tem sido um dos maiores desafios para a humanidade, já que geralmente a taxa de geração desses é muito superior que suas taxas médias de degradação no ambiente (FIORI et al., 2008).

Resíduos resultam das sobras de diferentes atividades antrópicas, como mineração, industrial, doméstica e agrícola (SAFIUDDIN et al., 2010). Os resíduos orgânicos, maior grupo de resíduos produzidos mundialmente, corresponde a cerca de 46% do total de resíduos sólidos gerados, sendo provenientes principalmente de resíduos de origem urbana e agrícola (HOORNWEG e BHADA-TATA, 2012; LEITE et al., 2014; MUNIR et al., 2018).

As principais formas de destinação final de resíduos orgânicos são a incineração, compostagem e descarte a céu aberto ou em aterros. Entretanto, apesar de legais, podem causar ou potencializar problemas ambientais como a emissão de gases causadores de efeito estufa para atmosfera, como dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), contaminação do solo, de águas superficiais ou subterrâneas, decorrente de dimensionamentos inadequados de

aterros e, ou, acidentes (KHANDELWAL et al., 2019; LAURENT et al., 2014). Logo, percebe-se que a destinação é de baixa sustentabilidade ambiental.

No Brasil, mais da metade dos resíduos gerados são orgânicos. De acordo com o último levantamento de resíduos sólidos gerados no país, cerca de 79 milhões de t foram geradas em 2018, onde 40 milhões de t correspondem a resíduos orgânicos (ABRELPE, 2019). No mesmo levantamento evidenciou-se que cerca de 6,3 milhões de t de resíduos não foram recolhidos adequadamente e despejados em locais inadequados. Mesmo com a política nacional de gerenciamento de resíduos em vigor, ainda existe grande uso de aterros e lixões a céu aberto no país (MOURA; OLIVEIRA, 2020).

Diante dos impactos econômicos, sociais e ambientais associados à elevada quantidade de resíduos sólidos gerados e as formas de disposição inadequadas, o Governo brasileiro criou a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Instituída pela Lei nº 12.305, a PNRS foi criada em 2010 com intuito de reduzir a geração de resíduos e solucionar os problemas com a disposição inadequada, com proposta de produção e consumo sustentáveis, incluindo instrumentos que propiciassem a reciclagem e reutilização de resíduos sólidos que possuem valor econômico e a destinação ambientalmente correta para resíduos que não podem ser aproveitados, tendo como meta a extinção de lixões (BRASIL, 2010). A política institui ainda a responsabilidade compartilhada de geração e destinação adequada dos resíduos, entre o setor privado, entidades do setor público e consumidores, impondo-se ao setor privado a elaboração de um Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010).

No tratamento dos resíduos orgânicos é possível transformá-los em recursos valiosos, como combustíveis alternativos, bioenergia, produtos químicos e fertilizantes (MUNIR et al., 2018). Além de favorecer outros setores de produção, há redução de custos com a gestão destes e, conseqüentemente, de redução de impactos ambientais. Nesse sentido, a transformação de resíduos orgânicos em biocarvões vem ganhando importância nos últimos anos, diante do baixo custo de produção, alta estabilidade ambiental e inúmeras possibilidades de aplicações. Segundo Rodriguez et al. (2020), a transformação de resíduos em biocarvão é uma estratégia de agregação de valor, que possibilita reciclar esses materiais e evita que sejam descartados de forma inadequada no meio ambiente, além de potenciais serviços ambientais que esses materiais podem assumir.

2.2 Eutrofização de águas superficiais

O gerenciamento ineficiente de resíduos, associado com a elevada quantidade gerada pelas atividades humanas, são os principais fatores que causam a poluição hídrica, consequentemente levando à eutrofização de cursos d'água. A eutrofização é um grave problema ambiental, que atinge todo o mundo, cujo processo pode ocorrer de forma natural ou antropogênica (YU et al., 2020), através do acúmulo de nutrientes, que atingem níveis prejudiciais a qualidade da água, principalmente de águas superficiais, logo afeta a vida de organismos dependentes desses recursos hídricos.

Fatores geológicos associados com a ação de processos naturais, como clima e inter-relações biológicas, fornecem nutrientes ao longo do tempo, entretanto, as influências antropogênicas são as principais causas de eutrofização, como atividades industriais, urbanas e agrícolas (WURTSBAUGH et al., 2019; YU et al., 2020). A liberação de águas residuais no meio ambiente, de origem doméstica ou industrial, não tratadas ou parcialmente tratadas, agravam os níveis de eutrofização por ampliar a carga de nutrientes (DASH et al., 2020). Nos países em desenvolvimento, a eutrofização encontra-se em níveis críticos, pois aproximadamente 80% das águas residuais são liberadas sem nenhum tratamento (SANJRANI et al., 2019; WURTSBAUGH et al., 2019).

No Brasil, apenas 51,2% dos esgotos são tratados adequadamente (SNIS, 2021), ou seja, o restante é despejado em recursos hídricos sem tratamento. Segundo Cai et al. (2017), a falta de tratamento eficiente de esgotos é um forte agravante de eutrofização, principalmente em corpos d'água de baixa vazão, em especial aqueles mais próximos de centros urbanos e áreas costeiras. A agricultura, por sua vez, com as adubações em volumes cada vez maiores, juntamente com os estrumes gerados pela pecuária, contribui com o enriquecimento de águas superficiais com nutrientes, levando-as a eutrofização (YIN et al., 2017).

A eutrofização é um processo de enriquecimento nutricional de corpos d'águas (lagos, rios e águas costeiras), resultando no crescimento excessivo de algas ou plantas, pois está diretamente associado com o estado trófico do ambiente aquático (YU et al., 2020). A proliferação de algas induz a uma série de problemas ambientais que ameaçam a biodiversidade e funcionamento de ecossistemas aquáticos, como a morte de peixes e outros organismos devido à baixa disponibilidade de oxigênio e luz, levando ao acúmulo de massas orgânicas mortas, consequentemente gerando odor desagradável (CHIHOUB et al., 2020; KOBETIČOVÁ; ČERNÝ, 2019; YANG et al., 2020). Além de prejudicar a qualidade da

água, há liberação de toxinas e metabólitos que ameaçam a saúde de outros organismos como também de seres humanos (SVIRČEV et al., 2017).

Os elementos químicos responsáveis pela eutrofização são carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), magnésio (Mg) e potássio (K) (YIN et al., 2017), sendo o N e P os principais elementos causadores deste processo, por entrarem nos corpos d'água com alta carga e serem nutrientes limitantes da produção primária de plantas, ou seja, promovem maior produção de biomassa, favorecendo a eutrofização (PAERL, 2009). Geralmente as formas inorgânicas de N e P presentes nas águas são amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) (YIN et al., 2018). As formas biodisponíveis são facilmente dissolvidas na água, chegando até os corpos por processos como escoamento superficial e lixiviação e, mesmo as formas estáveis ligadas às partículas do solo, são também suscetíveis de serem transportadas até as águas superficiais, principalmente pelo processo de erosão hídrica (REYES; ANEX, 2018).

Em águas marinhas, o enriquecimento com N é a principal causa de eutrofização, enquanto que em águas doces (não salgadas) ocorre principalmente pelo enriquecimento com P (REYES; ANEX, 2018). Deve ser considerado que algumas algas são capazes de fixar N atmosférico, o P torna-se assim um nutriente potencialmente limitante neste processo (NEUMANN; SCHERNEWSKI, 2008).

A agricultura, notadamente o uso agrícola de fertilizantes fosfatados, é a principal causa de descargas de P em águas superficiais. Como o P é um nutriente demandado em grande quantidade pelas culturas e a maior parte aplicada não é absorvida pelas plantas, principalmente em solos muito intemperizados, as adubações são realizadas com doses, em geral, elevadas devido as perdas por fixação (REYES; ANEX, 2018). Isso pode resultar no acúmulo de P no solo, podendo ser transportado até as águas superficiais (SARVAJAYAKESAVALU et al., 2018), contribuindo assim com a eutrofização.

Porém, apesar de ser um processo lento, a eutrofização pode ser completamente reversível, a partir da redução da entrada de nutrientes (ZHAO et al., 2020) e/ou por meio da remoção dos poluentes, usando métodos físicos, químicos e biológicos (LOGANATHAN et al., 2014). Há vários anos têm sido utilizadas técnicas de adsorção na recuperação de águas eutrofizadas, considerada a técnica mais ecologicamente correta, em razão do baixo custo de operação e de natureza renovável, como o uso de biocarvão (MOSA et al., 2020; NOVAIS et al., 2018).

O biocarvão é considerado um material bastante promissor, diante do alto potencial adsorvente, com características multifuncionais que permitem remover quantidades significativas de contaminantes como o fosfato (YIN et al., 2018). Além de remover poluentes

que causam a eutrofização, o biocarvão possui muitos benefícios ambientais e agrônômicos, especialmente nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo (SHAABAN et al., 2018), com capacidade de promover alterações nas suas propriedades de tal maneira que melhora a fertilidade e reduz as perdas de nutrientes (LIU et al., 2017; SAHA et al., 2019; SHEN et al., 2016), apresentando-se assim como uma interessante ferramenta de controle do processo de eutrofização.

2.3 Potencialidade de uso de biocarvões visando melhoria dos atributos do solo

Pesquisas visando o uso de biocarvões para melhoria dos atributos do solo ou no sequestro de C foram fortemente incentivadas a partir da descoberta e dos estudos genéticos das *Terras Pretas de Índio* (TPI), na região Amazônica (GLASER, 2007; GLASER; BIRK, 2012; SOHI et al., 2010; SOMBROEK, 1966). O fato das TPI terem se formado em solos de baixa fertilidade natural (geralmente Latossolos) e apresentarem alguns atributos altamente contrastantes com estes, tais como, elevados teores de matéria orgânica e alta fertilidade, levou os pesquisadores a investigarem a possibilidade de reproduzir o processo genético de formação das TPI em regiões tropicais úmidas, onde ocorrem tipicamente solos de baixa fertilidade natural e pobres em matéria orgânica (GLASER, 2007; NOVOTNY et al., 2007; SOHI et al., 2010; ZECH et al., 1990).

Estudos no campo da gênese do solo e arqueologia revelam que as TPI são de origem antropogênica (GISI et al., 2014; LIMA et al. 2002; NEVES et al., 2004). Tribos indígenas, há centenas de anos, promoveram deposições de resíduos orgânicos e inorgânicos nos solos, como biomassa carbonizada (biocarvão), restos de alimentos, excrementos humano e animal, ossos e fragmentos de cerâmica, que sofreram alterações microbianas e processos de humificação (COOPER et al., 2020; GLASER; BIRK, 2012), gerando manchas de solos escuros com elevada fertilidade. De fato, as TPI possuem características, em termos de fertilidade, muito superiores aos solos naturais adjacentes, destacando-se em incrementos nos teores de matéria orgânica de até 250 g kg⁻¹ C (3 vezes mais) (GLASER et al., 2001), elevação de pH para faixas entre 5,2 e 6,4 (FALCÃO et al., 2009) e maiores teores disponíveis dos nutrientes P (250 mg kg⁻¹), Ca (7,07 cmol_c Kg⁻¹), Mg (1,31 cmol_c Kg⁻¹), K (0,17 cmol_c Kg⁻¹), N (25 cmol_c Kg⁻¹), Mn (0,90 cmol_c Kg⁻¹) e Zn (0,05 cmol_c Kg⁻¹) (FALCÃO et al., 2009; SOMBROEK, 1966).

A importância do biocarvão na formação das TPI é destacada para a sua elevada estabilidade no solo, atribuída à presença de elevadas concentrações de compostos

aromáticos, o que promove a permanência desses materiais nestes solos por centenas ou até milhares de anos (GLASER et al., 2002; GLASER; BIRK, 2012; ZECH et al., 1990). Neste sentido, o uso de bicarvão como condicionador de solo ou visando o sequestro de C foi fortemente inspirado pelo conhecimento das propriedades das TPI (GLASER; BIRK, 2012; RITTL et al., 2015).

2.3.1 Condicionador de solo

Biocarvões podem ser obtidos a partir de diversas matérias primas orgânicas, incluindo resíduos de diferentes origens, como agrícolas, florestais, industriais ou urbanos (DUKU et al., 2011; SAHA et al., 2019). Características das matérias primas e condições de pirólise têm sido apontados como os principais fatores que afetam as propriedades dos biocarvões produzidos. São importantes para promoção de efeitos em atributos químicos, físicos ou biológicos dos solos, como porosidade, área superficial, recalcitrância, abundância e tipos de grupos funcionais, capacidade de troca catiônica (CTC) e acidez/alcalinidade (DAI et al., 2020; PURAKAYASTHA et al., 2019).

Atributos químicos

Em extenso trabalho de revisão com uso de estatística multivariada, Purakayastha et al. (2019) apontaram que o uso de biocarvões nos solos tem apresentado variados efeitos químicos. Entre as principais abordagens, concluíram que: o uso de bicarvões é mais efetivo no aumento do pH em Alfisols (Nitossolos), Ferralsols (Latosolos) e Acrisols (Argissolos); quando produzidos a baixas temperaturas (350 C°) são mais efetivos no aumento da disponibilidade de nutrientes no solo; há relação direta entre “temperatura de pirólise e pH do solo”, “dose de biocarvão e CTC dos solos” e entre “doses de biocarvão e incremento de C no solo”. Em termos de efeitos sobre plantas, para diferentes condições de solo e manejo, o uso de biocarvão pode aumentar (78%, em média), diminuir (16%, em média) ou não afetar expressivamente o rendimento das culturas.

Efeitos positivos do uso de biocarvão no aumento da CTC dos solos podem ser diretos como indiretos. A presença de grupamentos funcionais de elevada acidez na superfície dos biocarvões (predominantemente carboxílicos e fenólicos) (LEHMANN et al., 2005) podem conferir a estes materiais elevada densidade de cargas negativas ($\sim 164,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (CHENG et al., 2008). Assim, o uso de elevadas doses de biocarvão, principalmente em solos

mais intemperizados, ricos em minerais 1/1 ou óxidos na fração argila (baixa CTC, baixa superfície específica), pode promover diretamente a elevação de CTC devido a efeito de diluição (LIANG et al., 2006; JIEN; WANG, 2013). Indiretamente, a CTC do solo pode ser elevada pelo uso de biocarvões alcalinos (pH de abrasão > 7,0) em solos de perfil de cargas variáveis (FARKAS et al., 2020; JIANG et al., 2015). Assim a elevação do pH dos solos devido ao uso desses biocarvões promoveria geração de cargas negativas superficiais no complexo sortivo de coloides do solo.

Apesar da elevada recalcitrância dos biocarvões no solo, a oxidação promovida por agentes bióticos ou abióticos alteram os grupos funcionais de superfície, formando grupos que contêm oxigênio, como os carboxílicos e fenólicos (CHENG et al., 2008). Logo, geram cargas de forma progressiva, podendo ocorrer logo nas primeiras semanas após a aplicação, aumentando a CTC do solo ao longo do tempo (JOSEPH et al., 2010; LEHMANN et al., 2005).

Atributos físicos

O biocarvão tem potencial de melhorar algumas propriedades físicas do solo, principalmente naqueles com elevado grau de intemperismo e erodibilidade (JIEN; WANG, 2013). A aplicação de biocarvão, em geral, promove manutenção ou aumento no conteúdo de C orgânico do solo em longo prazo, resultando em maior estabilidade de agregados. Neste caso, a superfície oxidada do biocarvão funciona como agente ligante de partículas do solo e, junto com o aumento da atividade microbiana, auxiliam na agregação, melhorando assim a estabilidade (DU et al., 2017; JIEN; WANG, 2013).

Em geral, observa-se que a aplicação de biocarvão reduz a densidade aparente do solo e a resistência à tração (ROGOVSKA et al., 2014; VACCARI et al., 2011), aumenta a porosidade (ABEL et al., 2013; LASHARI et al., 2013) e, logo, a condutividade hidráulica (BARONTI et al., 2014; JIEN; WANG, 2013). De acordo com Oguntunde et al. (2008), em solos sob carvoarias houve redução de 9% da densidade aparente, e aumento de porosidade e condutividade hidráulica em 4,9% e 88%, respectivamente, comparados aos solos adjacentes. Com a melhoria das propriedades físicas do solo, como aumento da estabilidade de agregados e aumento da condutividade hidráulica, o biocarvão contribui também para redução da perda de solo por processos erosivos, fato confirmado por Jien e Wang (2013) ao avaliarem um experimento em longo prazo, no qual o biocarvão foi incorporado em solos altamente intemperizados.

Atributos biológicos

Pesquisas têm constatado que algumas características dos biocarvões favorecem a colonização microbiana, aumentando a diversidade e número de micorganismos no solo (ANDERSON et al., 2011; GROSSMAN et al., 2010; NG et al., 2014), tais como: a elevada superfície específica com presença de cargas que promovem retenção de nutrientes minerais (JIEN; WANG, 2013; LEHMANN et al., 2011); estrutura porosa que facilita a criação de habitats microbianos e retenção de água (JOSEPH et al., 2010); além de ser fonte de C e energia para microrganismos de metabolismo heterotrófico (LEHMANN et al., 2015; STEWART et al., 2013).

A geração de sítios no solo com pH mais elevado (6,0 e 6,5) por alguns biocarvões favorece o crescimento e diversidade microbiana, já que a maioria dos micorganismos prefere esta faixa de pH. Adicionalmente, nestas condições de acidez a atividade tóxica do Al^{3+} é reduzida ou anulada, também favorecendo a atividade microbiana (JIEN; WANG, 2013; LUO et al., 2013). Chen et al. (2020) demonstraram que o biocarvão pode aumentar a atividade enzimática do solo, como urease, fosfatase, catalase e sacarase, contribuindo assim para maior ciclagem de nutrientes no solo, e consequentemente aumentando a disponibilidade de nutrientes para as plantas e microrganismos.

2.3.2 Sequestro de C

Tendo em vista os potenciais benefícios que a aplicação de biocarvão pode promover aos solos, adicionalmente também possui potencial de mitigação de emissões de gases promotores de “efeito estufa”, como CO_2 , CH_4 e NO_x (WOOLF et al., 2010; XIE et al., 2013) e aumento do estoque de C orgânico do solo (COS) (MAJUMDER et al., 2019; XIE et al., 2013).

Apesar da desaceleração das emissões de CO_2 dos últimos anos, os dados são ainda preocupantes, estima-se que em 2019 foram emitidos aproximadamente 34,2 bilhões de toneladas em todo o mundo (BP, 2020). Ou seja, a retirada de CO_2 da atmosfera assume importância estratégica juntamente com a redução da emissão. De acordo com Woolf et al. (2010), o biocarvão pode reduzir, anualmente, até 12% de CO_2 equivalente emitidos pelas atividades antropogênicas, evidenciando o potencial de reduzir a taxa líquida de C na atmosfera. Comparada às práticas agrícolas conservacionistas que visam o sequestro de C e

aumento do seu estoque no solo, o biocarvão pode aumentar 39% de COS, enquanto o plantio direto e culturas de cobertura apenas 5% e 6%, respectivamente (BAI et al., 2019).

O potencial de sequestro de C pelo biocarvão está ligado a sua longa permanência no solo, a característica recalcitrante lhe confere resistência a degradação, em contraste com o C da biomassa original que é facilmente degradado, retornando rapidamente para atmosfera aquele C assimilado pela fotossíntese (JEFFERY et al., 2011; WOOLF et al., 2010). Ainda, o uso de biocarvão pode reduzir a emissão de CH₄, em até 71% (BI et al., 2019). Quando aplicado ao solo, o biocarvão tem a capacidade de alterar a dinâmica do N, atuando no processo de desnitrificação a partir da imobilização de nitrato (NO³⁻), resultando na redução da emissão de óxido nitroso (N₂O) em até 90% dependendo da classe do solo (CAYUELA et al., 2013), e também a volatilização de amônia (NH₃) por processo de adsorção em até 0,6 mg g⁻¹ C, dependendo da matéria prima e condições de pirólise (CLOUGH et al., 2013). A diminuição da volatilização da NH₃ do solo é vantajosa também por aumentar a disponibilidade de N para plantas e microrganismos (ANDERSON et al., 2011; TOOSI et al., 2012).

Diante do exposto anteriormente conclui-se que aplicação de biocarvão surge como uma estratégia sustentável de manejo de resíduos, com grandes potenciais na mitigação de emissão de gases de efeito estufa e melhoria em atributos químicos, físicos ou biológicos dos solos. Adicionalmente, com o desenvolvimento de mais pesquisas, foram descobertas muitas outras potencialidades de uso do biocarvão, dentre elas a remediação de solos e águas com poluentes orgânicos e inorgânicos (BEESLEY et al., 2010; MCLENNON et al., 2020). Essas novas potencialidades do biocarvão serão abordadas posteriormente.

2.4 Potencialidade de uso de biocarvões como adsorvente de contaminantes

A produção de alimentos, juntamente com a urbanização e industrialização, desperta preocupações ambientais quanto à eliminação de poluentes gerados por essas incessantes atividades, em volumes cada vez maiores, conforme o crescimento populacional. Metais pesados, corantes, produtos farmacêuticos e agroquímicos são os principais contaminantes ambientais, que exigem métodos eficazes para a mitigação dos efeitos dos mesmos (ISSAKA et al., 2022).

Existem diversas tecnologias de remediação de ambientes contaminados, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre as tecnologias estão algumas importantes como filtração, tecnologia de membrana, precipitação química, fotólise, degradação fotocatalítica, tratamento hidrotérmico, degradação microbiana, fitorremediação e adsorção

(WANG; CHEN, 2009; YAO et al., 2021). Grande parte das tecnologias apresenta alguma limitação técnica ou econômica, geralmente associada ao custo elevado, alto gasto de energia, complexidade do método, morosidade e geração de produtos tóxicos resultando em poluição secundária (XIANG et al., 2020; YAO et al., 2021).

Em contrapartida, a adsorção é uma técnica que tem se destacado devido ao baixo custo, simplicidade do método, maior eficácia de remoção e ambientalmente correto (CHENG et al., 2021; YU et al., 2017). O biocarvão é considerado um adsorvente bastante promissor por ser mais barato e eficaz que os demais materiais adsorventes e, além disso, é produzido a partir de recursos renováveis (AHMED et al., 2015), os quais são resíduos orgânicos. Esse material possui capacidade de remover poluentes orgânicos e inorgânicos de água e solo, isso graças às suas características físico-químicas, principalmente relacionadas ao grande volume de poros, elevada área superficial específica (ASE) e abundância de grupamentos funcionais (CHEN et al., 2018), propriedades que determinam o seu desempenho de adsorção.

Inúmeros estudos têm demonstrado o uso de biocarvão na remediação de diferentes poluentes, como metais pesados (O'CONNOR et al., 2018; QI et al., 2022; ZHANG et al., 2021), corantes (GOKULAN et al., 2019; SHARMA et al., 2019; WANG et al., 2021), antibióticos (HAMADEEN; ELKHATIB, 2022; ZHANG et al., 2021; ZHAO et al., 2022), pesticidas (BATTOOL et al., 2022; GONG et al., 2021; YOU et al., 2021), nitrato (HAN et al., 2021; WEI et al., 2018; XUE et al., 2016) e fosfato (LI et al., 2022; PINTO et al., 2019; ZHANG; GAO, 2013). No geral, as pesquisas relatam a necessidade de modificar ou ativar o biocarvão com intuito de aumentar o efeito de adsorção, pois a capacidade adsorvente é bastante baixa dependendo do poluente ou adsorbato. Com isso, diversas técnicas de modificação vêm sendo desenvolvidas buscando melhorar as propriedades de superfície do biocarvão, tornando esse material competitivo com técnicas caras de remediação de ambientes contaminados.

As técnicas de modificação ou ativação permitem alterar a ASE, a distribuição de tamanho dos poros e os grupamentos funcionais presentes na superfície do biocarvão (CHENG et al., 2021). Ou seja, sabendo que as características das matérias primas e as condições de pirólise são os principais fatores que determinam as propriedades físico-químicas dos biocarvões, pode-se projetar um biocarvão com propriedades ideais para remoção de um poluente específico ou para outro tipo de aplicação, com base nas técnicas de produção e modificação.

2.5 Modificação com dopagem metálica *versus* capacidade adsortiva de biocarvões

Existem inúmeras técnicas de modificação de biocarvão e estão divididas em quatro categorias principais, sendo elas modificações químicas, físicas, magnéticas e impregnação com sorventes minerais (RAJAPAKSHA et al., 2016). Normalmente, as modificações buscam aumentar a capacidade do biocarvão em adsorver elementos aniônicos (SIZMUR et al., 2017), pois, no geral, os biocarvões possuem predominância de grupamentos carboxílicos e fenólicos, tipicamente de elevada acidez, o que confere a este material caráter aniônico, portanto com baixo potencial de adsorver ânions (JUNG et al., 2015; NOVAIS et al., 2018).

A dopagem ou impregnação metálica é uma técnica de modificação química que consiste na adição de cátions metálicos à matéria prima. Durante a pirólise, os metais participam como catalisadores iônicos nas reações de carbonização da biomassa (COLLARD et al., 2012; WILLIAMS; HORNE, 1994), resultando em aumento da ASE, maior volume e distribuição de poros, aumento de grupos funcionais e alteração do perfil de cargas de superfície do biocarvão, passando a apresentar caráter catiônico. De acordo com Ren et al. (2015), durante as reações de pirólise, os metais precipitam na superfície do biocarvão, criando sítios de adsorção de ânions como os fosfatos.

Devido à alta afinidade com os íons fosfato, os metais Al, Fe, Ca e Mg são os principais cátions usados na dopagem de biocarvões, com o objetivo de promover o aumento da adsorção de P. Diversas pesquisas relatam o aumento da capacidade adsortiva de P por diferentes biocarvões modificados com dopagem, algumas como a de Zheng et al. (2020), onde os autores verificaram que a adsorção de P por biocarvão de palha de trigo produzido à 600°C foi de 1,64 mg g⁻¹ e, após dopagem com Al, a capacidade de adsorção passou a ser de 82,78 mg g⁻¹, enquanto no estudo de Wu et al. (2020), biocarvão de palha de arroz produzido à 600°C apresentou adsorção de 16,4 mg g⁻¹ e, posterior dopagem com Fe, a capacidade elevou-se para 32,6 mg g⁻¹. Saadat et al. (2018) relataram que em biocarvão de lodo de esgoto, produzido à 600°C, não houve adsorção de P, porém quando dopado com Ca, apresentou capacidade de adsorção de 153,85 mg g⁻¹, assim como no trabalho de Pinto et al. (2019) após dopagem com Mg, o biocarvão de cenoura produzido à 400°C passou a ter capacidade de adsorção igual à 138,01 mg g⁻¹.

Há muita variação na capacidade de adsorção entre biocarvões dopados, devido a influência de inúmeros fatores relacionados às condições de produção do biocarvão e de adsorção. A matéria prima e temperatura de pirólise são os principais fatores, pois determinam as propriedades físico-químicas relacionadas a função adsorvente desse material,

como já mencionados. Na modificação, a propriedade química do metal dopante, a concentração do metal na solução, volume da solução e quantidade de biomassa tratada também influenciam a capacidade adsortiva (PINTO et al., 2019). Ademais, condições durante o processo de adsorção, como temperatura, pH da solução, tempo de contato, dose do adsorvente, tamanho de partícula e íons coexistentes, são outros fatores que também interferem no potencial adsortivo do biocarvão (ABBAS et al., 2018; BARQUILHA; BRAGA, 2021).

Os inúmeros fatores envolvidos na capacidade de adsorção de biocarvões e a característica química do adsorbato são responsáveis por diferentes mecanismos de adsorção. No caso do P, os principais mecanismos de adsorção em biocarvões dopados são ligação de hidrogênio, interação eletrostática, ponte catiônica, troca iônica, troca de ligantes, complexação da esfera externa, complexação da esfera interna e precipitação química (ALMANASSRA et al., 2021). O mecanismo em que o P é adsorvido no biocarvão e as condições do meio, principalmente o pH, determinam a sua dessorção ou liberação. Essas interações têm possibilitado a utilização de biocarvões enriquecidos com P como fertilizantes fosfatados com tecnologia de liberação lenta.

2.6 Potencialidade de uso de biocarvões associados às tecnologias de fertilizantes

Em solos de regiões tropicais e subtropicais, altamente intemperizados, o P possui dinâmica bastante complexa, por ser alvo de vários processos sortivos nas argilas. Os fertilizantes fosfatados de alta solubilidade, na presença de água, liberam imediatamente P para o solo, favorecendo sua rápida imobilização pelos oxidróxidos de Fe e Al, devido à elevada afinidade que estes elementos possuem pelo P, resultando em alta fixação no solo e baixa disponibilidade para as plantas (LUSTOSA FILHO et al., 2020). Estima-se que 80 à 90% do P aplicado fica retido no solo (DUHAN et al., 2017), por isso as adubações são realizadas em doses cada vez maiores visando altas produtividades agrícolas.

A baixa eficiência da adubação fosfatada gera preocupações quanto à sustentabilidade ambiental, tanto em relação a exploração de rochas fosfáticas como recurso finito (e pouco existentes na superfície terrestre), como também o acúmulo de P nos ambientes, o qual possui alto potencial poluidor de corpos d'água. Diante disso, tecnologias de fertilizantes vêm sendo desenvolvidas para tornar o uso do P mais eficiente na agricultura. Dentre as diversas tecnologias disponíveis, os fertilizantes de liberação lenta vêm ganhando destaque. Esse tipo de fertilizante, em comparação aos convencionais, possui baixa taxa de liberação de nutrientes

no solo, prolongando a disponibilidade para absorção pelas plantas e diminuindo a perda para o ambiente (WANG et al., 2022).

As propriedades do biocarvão, como abundância de grupamentos funcionais, elevada porosidade e ASE, o torna também excelente matriz para a fabricação de fertilizantes mais complexos e eficientes (MARCÍNCZYK; OLESZCZUK, 2022a). Várias pesquisas têm relatado o potencial uso de biocarvões como fontes de liberação lenta de P (CADAVID et al., 2021; CHEN et al., 2018; LIU et al., 2019; LUO et al., 2021; LUSTOSA FILHO et al., 2020; NOVAIS et al., 2018). Fontes de liberação lenta à base de biocarvão apresentam liberação de nutrientes duas a quatro vezes mais lenta em comparação aos fertilizantes convencionais (MARCÍNCZYK; OLESZCZUK, 2022b).

A liberação lenta está relacionada aos diferentes mecanismos em que o P pode se adsorver nos biocarvões. Ligações mais fracas, como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, são facilmente reversíveis e estão associadas às formas prontamente disponíveis de P, enquanto a precipitação química e complexação, por exemplo, estão relacionadas às ligações mais fortes, ou seja, formas de P menos solúveis, que se tornam disponíveis em longo prazo (ALMANASSRA et al., 2021). Assim, os tipos de interações do P com o biocarvão são responsáveis pela sua liberação gradual, podendo alcançar longos períodos de liberação, ou seja, podendo fornecer P até para cultivos seguintes. Portanto, o biocarvão é um material promissor para a elevação da eficiência de adubações fosfatadas, configurando como uma estratégia em busca de sustentabilidade agrícola.

2.7 Eficiência agronômica de biocarvões como fertilizantes fosfatados

Diante dos potenciais do biocarvão como condicionar de solo e capacidade adsortiva pós-modificação, vêm crescendo o interesse quanto ao uso de biocarvões na recuperação de P de ambientes contaminados e a sua reutilização na agricultura como fonte fosfatada. No trabalho de Chen et al. (2018), foi utilizado biocarvão de esterco bovino, modificado com $MgCl_2$ e enriquecido com P (17% P_2O_5), na germinação e crescimento de alface (60 dias) em vaso, adubando um solo ácido com 2% de biocarvão. O material promoveu a elevação do pH, carbono orgânico e umidade do solo, com aumento significativo do teor de P disponível, de 2,62 mg Kg^{-1} para 27,65 mg Kg^{-1} , indicando aumento da fertilidade do solo, o que resultou em maior taxa de germinação (62% para 83%), altura de planta (12,87 cm para 16,50 cm), peso fresco (7,05 g para 16,77g) e peso seco (0,74 g para 1,05 g) de plantas de alface.

Pinto (2018) comparou biocarvão de cenoura modificado com MgCl_2 e carregado com P (24% P_2O_5) com o fertilizante de referência superfosfato triplo (ST) (45% P_2O_5), no cultivo de milho em vaso (26 dias), aplicados nas doses de P iguais à 150, 300 e 600 mg dm^{-1} . O solo adubado com biocarvão apresentou maior pH, com aumento proporcional à dose, porém o teor de P disponível, massa seca da parte aérea (mMS), conteúdo de P acumulado e a taxa de recuperação de P pelas plantas não apresentaram diferença significativa entre as duas fontes nas doses aplicadas, revelando que a liberação de P pelas fontes foi semelhante, ou seja, apresentaram mesma eficiência agrônômica quanto ao suprimento de P às plantas. Adicionalmente, o biocarvão tem potencial superior ao ST na melhoria das condições químicas e físicas do solo.

No trabalho de Lustosa Filho et al. (2017), biocarvão de cama de frango foi utilizado como base para a produção de fertilizantes fosfatados, numa mistura com ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfato monoamônico (MAP) e ST, na proporção biocarvão/fonte de 1:0,5 (m/m), e ainda com e sem impregnação com MgO . Os fertilizantes (38%, 31% e 29% P_2O_5 , respectivamente) foram usados no cultivo de milho em vaso (40 dias), aplicados na dose de P igual à 200 mg dm^{-1} , e como controle utilizou-se ST (45% P_2O_5). Os fertilizantes à base de biocarvão promoveram a elevação do pH do solo, com maiores valores quando impregnados com Mg, devido à maior alcalinidade. Por outro lado, as mesmas fontes tiveram menor teor de P disponível comparados ao controle (ST), por esse motivo, o conteúdo de P em planta e mMS também foram menores. Os autores afirmam que a baixa solubilidade em água levou à liberação lenta de P por essas fontes e, apesar de terem promovido menor crescimento do milho comparado ao controle (fonte altamente solúvel), a perda de P para o solo por fixação é menor, tornando a adubação fosfatada mais eficiente. Além disso, por sinergismo, a impregnação com MgO aumentou a eficiência de uso de P pelas plantas.

Os mesmos fertilizantes à base de biocarvão e controle (ST), discutidos anteriormente, foram aplicados no cultivo de capim Marandu (três ciclos de 40 dias) com cinco doses de P (25, 50, 100, 150 e 200 mg kg^{-1}) (LUSTOSA FILHO et al., 2020). A absorção de P pelas plantas adubadas com as fontes à base de biocarvão seguiu modelo linear, tanto para doses como para os ciclos de cultivo, diferente do controle, que a partir do segundo ciclo foi melhor descrito pelo modelo quadrático. Este comportamento indica que o ST, com liberação rápida de P, disponibiliza maior teor logo no primeiro cultivo, porém diminui nos cultivos seguintes, enquanto as demais fontes mantêm a disponibilidade, confirmando a liberação lenta de P, o que demonstra melhor eficiência de uso do P, por reduzir às perdas por fixação no solo e por manter o fornecimento de P em vários estágios de desenvolvimento vegetal.

O uso de biocarvão como fertilizante fosfatado teve sucesso também na germinação e crescimento inicial de sementes de gramíneas (VENI et al., 2017; YAO et al., 2013) e no crescimento de azevém (LIU et al., 2017), couve chinesa (LI et al., 2018) e arroz (WU et al., 2019). Essas investigações demonstram a potencial alternativa de substituição de fertilizantes convencionais (ou minerais, por exemplo), ou como base para produção dos mesmos, tornando-se mais eficientes as adubações fosfatadas, principalmente em solos de regiões tropicais.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Z.; ALI, S.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I. E.; MALIK, A.; RIAZ, M. A.; SHAHID, M. R.; REHMAN, M. Z. U.; AL-WABEL, M. I. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 11, n. 16, p. 1-23, 2018. DOI: 10.1007/s12517-018-3790-1.
- ABEL, S.; PETERS, A.; TRINKS, S.; SCHONSKY, H.; FACKLAM, M.; WESSOLEK, G. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. **Geoderma**, v. 202–203, p. 183–191, 2013. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.03.003.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 112–126, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
- ALMANASSRA, I. W.; MCKAY, G.; KOCHKODAN, V.; ATIEH, M. A.; AL-ANSARI, T. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128211 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128211.
- ANDERSON, C. R.; CONDRON, L. M.; CLOUGH, T. J.; FIERIS, M.; STEWART, A.; HILL, R. A.; SHERLOCK, R. R. Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus. **Pedobiologia**, v. 54, n. 5–6, p. 309–320, 2011. DOI: 10.1016/j.pedobi.2011.07.005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019**. 2019. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/panorama/>. Acesso em: 28 abr. 2020.
- BAI, X.; HUANG, Y.; REN, W.; COYNE, M.; JACINTHE, P. A.; TAO, B.; HUI, D.; YANG, J.; MATOCHA, C. Responses of soil carbon sequestration to climate-smart agriculture practices: A meta-analysis. **Global Change Biology**, v. 25, n. 8, p. 2591–2606, 2019. DOI: 10.1111/gcb.14658.
- BARONTI, S.; VACCARI, F. P.; MIGLIETTA, F.; CALZOLARI, C.; LUGATO, E.; ORLANDINI, S.; PINI, R.; ZULIAN, C.; GENESIO, L. Impact of biochar application on plant water relations in *Vitis vinifera* (L.). **European Journal of Agronomy**, v. 53, p. 38–44, 2014. DOI: 10.1016/j.eja.2013.11.003.
- BARQUILHA, C. E. R.; BRAGA, M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100728, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100728.
- BATOOL, S.; SHAH, A. A.; BAKAR, A. F. A.; MAAH, M. J.; BAKAR, N. K. A. Removal of organochlorine pesticides using zerovalent iron supported on biochar nanocomposite from *Nephelium lappaceum* (Rambutan) fruit peel waste. **Chemosphere**, v. 289, p. 133011, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133011.
- BEESELEY, L.; JIMÉNEZ, E. M.; EYLES, J. L. G. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 6, p. 2282–2287, 2010. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.02.003.

BI, Y.; CAI, S.; WANG, Y.; XIA, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Assessing the viability of soil successive straw biochar amendment based on a five-year column trial with six different soils: Views from crop production, carbon sequestration and net ecosystem economic benefits. **Journal of Environmental Management**, v. 245, p. 173–186, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.03.051.

CADAVID, C.; ROMERO, J. H.; TORRES, M.; AGUDELO, E. B.; LÓPEZ, J. E. Evaluation of a biochar-based slow-release p fertilizer to improve spinacia oleracea p use, yield, and nutritional quality. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 21, n. 4, p. 2980–2992, 2021. DOI: 10.1007/s42729-021-00583-0.

CAI, R.; WANG, X.; JI, X.; PENG, B.; TAN, C.; HUANG, X. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 212–219, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.047.

CAYUELA, M. L.; MONEDERO, M. A. S.; ROIG, A.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Biochar and denitrification in soils: When, how much and why does biochar reduce N₂O emissions? **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-7, 2013. DOI: 10.1038/srep01732.

CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v. 8, n. 3, p. 559–568, 1998. DOI: 10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2.

CHEN, H.; YANG, X.; WANG, H.; SARKAR, B.; SHAHEEN, S. M.; GIELEN, G.; BOLAN, N.; GUO, J.; CHE, L.; SUN, H.; RINKLEBE, J. Animal carcass-and wood-derived biochars improved nutrient bioavailability, enzyme activity, and plant growth in metal-phthalic acid ester co-contaminated soils: A trial for reclamation and improvement of degraded soils. **Journal of environmental management**, v. 261, p. 110246, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110246.

CHEN, Q.; QIN, J.; SUN, P.; CHENG, Z.; SHEN, G. 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**, v. 172, p. 2009–2018, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.11.224.

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M. H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 6, p. 1598–1610, 2008. DOI: 10.1016/j.gca.2008.01.010.

CHENG, N.; WANG, B.; WU, P.; LEE, X.; XING, Y.; CHEN, M.; GAO, B. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v. 273, p. 116448, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116448.

CHIHOU, S.; CHRISTAKI, U.; CHELGHAM, S.; AMARA, R.; RAMDANE, Z.; ZEBBOUDJ, A.; RACHIK, S.; BRETON, E. Coastal eutrophication as a potential driver of functional homogenization of copepod species assemblages in the Mediterranean Sea. **Ecological Indicators**, v. 115, p. 106338, 2020. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106388.

CLOUGH, T.; CONDRON, L.; KAMMANN, C.; MÜLLER, C. A review of biochar and soil nitrogen dynamics. **Agronomy**, v. 3, n. 2, p. 275–293, 2013. DOI:

10.3390/agronomy3020275.

COLLARD, F. X.; BLIN, J.; BENSAXHRIA, A.; VALETTE, J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 213–226, 2012. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.02.009.

COOPER, J.; GREENBERG, I.; LUDWIG, B.; HIPPICH, L.; FISCHER, D.; GLASER, B.; KAISER, M. Effect of biochar and compost on soil properties and organic matter in aggregate size fractions under field conditions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 295, p. 106882, 2020. DOI: 10.1016/j.agee.2020.106882.

COSTA, I. M.; DIAS, M. F. Evolution on the solid urban waste management in Brazil: A portrait of the Northeast Region. **Energy Reports**, v. 6, p. 878–884, 2020. DOI: 10.1016/j.egyr.2019.11.033.

DAI, Y.; ZHENG, H.; JIANG, Z.; XING, B. Combined effects of biochar properties and soil conditions on plant growth: A meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136635, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136635.

DASH, S.; BORAH, S. S.; KALAMDHAD, A. S. Study of the limnology of wetlands through a one-dimensional model for assessing the eutrophication levels induced by various pollution sources. **Ecological Modelling**, v. 416, p. 108907, 2020. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2019.108907.

DOMBROWSKI, U.; WAGNER, T. Mental strain as field of action in the 4th industrial revolution. **Procedia CIRP**, v. 17, p. 100–105, 2014. DOI: 10.1016/j.procir.2014.01.077.

DU, Z. L.; ZHAO, J. K.; WANG, Y. D.; ZHANG, Q. Z. Biochar addition drives soil aggregation and carbon sequestration in aggregate fractions from an intensive agricultural system. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 3, p. 581–589, 2017. DOI: 10.1007/s11368-015-1349-2.

DUHAN, J. S.; KUMAR, R.; KUMAR, N.; KAUR, P.; NEHRA, K.; DUHAN, S. Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture. **Biotechnology Reports**, v. 15, p. 11–23, 2017. DOI: 10.1016/j.btre.2017.03.002.

DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. **Biochar production potential in Ghana - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3539–3551, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.05.010.

FALCÃO, N. P. S.; CLEMENT, C. R.; TSAI, S. M.; COMERFORD, N. B. Pedology, fertility, and biology of central amazonian dark earths. **Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision**, p. 213–228, 2009. DOI: 10.1007/978-1-4020-9031-8_11.

FARKAS, É.; FEIGL, V.; GRUIZ, K.; VASZITA, E.; KERTÉSZ, I. F.; TOLNER, M.; KERÉKES, I.; PUSZTAI, É.; KARI, A.; UZINGER, N.; RÉKÁSI, M.; KIRCHKESZNER, C.; MOLNÁR, M. Long-term effects of grain husk and paper fibre sludge biochar on acidic and calcareous sandy soils – A scale-up field experiment applying a complex monitoring toolkit. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 138988, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138988.

FIORI, M. G. S.; SCHOENHALS, M.; FOLLADOR, F. A. C. Análise da evolução tempo-

eficiência de duas composições de resíduos agroindustriais no processo de com postagem aeróbia. **Engenharia Ambiental**, v. 5, n. 3, p. 178–191, 2008.

GÁMIZ, B.; VELARDE, P.; SPOKAS, K. A.; CELIS, R.; COX, L. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. **Geoderma**, v. 337, p. 341–349, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.09.033.

GISI, S.; PETTA, L.; WENDLAND, C. History and technology of Terra Preta sanitation. **Sustainability (Switzerland)**, v. 6, n. 3, p. 1328–1345, 2014. DOI: 10.3390/su6031328.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: A model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 362, n. 1478, p. 187–196, 2007. DOI: 10.1098/rstb.2006.1978.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39–51, 2012. DOI: 10.1016/j.gca.2010.11.029.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001. DOI: 10.1007/s001140000193.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, n. 4, p. 219–230, 2002. DOI: 10.1007/s00374-002-0466-4.

GOKULAN, R.; AVINASH, A.; PRABHU, G. Ganesh; JEGAN, J. Remediation of remazol dyes by biochar derived from *Caulerpa scalpelliformis* - An eco-friendly approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103297, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103297.

GONG, W.; BARRETT, H.; HU, Y.; HAN, J.; WANG, F.; WANG, W.; ZHOU, S.; QU, H. Application of biochar: An approach to attenuate the pollution of the chiral pesticide fipronil and its metabolites in leachate from activated sludge. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 149, p. 936–945, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.03.044.

GROSSMAN, J. M.; O’NEILL, B. E.; TSAI, S. M.; LIANG, B.; NEVES, E.; LEHMANN, J.; THIES, J. E. Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy. **Microbial Ecology**, v. 60, n. 1, p. 192–205, 2010. DOI: 10.1007/s00248-010-9689-3.

HAMADEEN, H. M.; ELKHATIB, E. A. New nanostructured activated biochar for effective removal of antibiotic ciprofloxacin from wastewater: Adsorption dynamics and mechanisms. **Environmental Research**, v. 210, p. 112929, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112929.

HAN, E. Y.; KIM, B. K.; KIM, H. B.; KIM, J. G.; LEE, J. Y.; BAEK, K. Reduction of nitrate using biochar synthesized by Co-Pyrolyzing sawdust and iron oxide. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118028, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118028.

HOORNWEG, D; BHADA-TATA, P. **What a waste: a global review of solid waste management**. World Bank, Washington, DC, [S. l.], 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10986/17388>. Acesso em: 29 abr. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/residuos/politica-nacional-de-residuos-solidos-pnrs>. Acesso em: 09 dez. 2022.

ISSAKA, E.; FAPOHUNDA, F. O.; AMU-DARKO, J. N. O.; YEBOAH, L.; YAKUBU, S.; VARJANI, S.; ALI, N.; BILAL, M. Biochar-based composites for remediation of polluted wastewater and soil environments: Challenges and prospects. **Chemosphere**, v. 297, p. 134163, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134163.

JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F. G. A.; VELDE, M. V. D.; BASTOS, A. C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 144, n. 1, p. 175–187, 2011. DOI: 10.1016/j.agee.2011.08.015.

JIANG, J.; YUAN, M.; XU, R.; BISH, D. L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 139–147, 2015. DOI: 10.1016/j.still.2014.10.009.

JIEN, S. H.; WANG, C. S. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, v. 110, p. 225–233, 2013. DOI: 10.1016/j.catena.2013.06.021.

JOSEPH, S. D.; ARBESTAIN, M. C.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C. H.; HOOK, J.; ZWIETEN, L. V.; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B. P.; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; SMERNIK, R. J.; AMONETTE, J. E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, n. 6–7, p. 501–515, 2010. DOI: 10.1071/SR10009.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; HWANG, M. J.; KIM, K.; AHN, K. H. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 603–610, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.068.

KAZA, S.; YAO, L.; BHADA-TATA, P. B.; WOERDEN, F. V. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. World Bank Publications, 2018. DOI: 10.1596/978-1-4648-1329-0.

KHANDELWAL, H.; DHAR, H.; THALLA, A. K.; KUMAR, S. Application of life cycle assessment in municipal solid waste management: A worldwide critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 630–654, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.233.

KOBETIČOVÁ, K.; ČERNÝ, R. Terrestrial eutrophication of building materials and buildings: An emerging topic in environmental studies. **Science of the Total Environment**, v. 689, p. 1316–1328, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.423.

LASHARI, M. S.; LIU, Y.; LI, L.; PAN, W.; FU, J.; PAN, G.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; ZHANG, X.; YU, X. Effects of amendment of biochar-manure compost in conjunction with pyroligneous solution on soil quality and wheat yield of a salt-stressed cropland from Central China Great Plain. **Field Crops Research**, v. 144, p. 113–118, 2013. DOI: 10.1016/j.fcr.2012.11.015.

LAURENT, A.; BAKAS, I.; CLAVREUL, J.; BERNSTAD, A.; NIERO, M.; GENTIL, E.;

- HAUSCHILD, M. Z.; CHRISTENSEN, T. H. Review of LCA studies of solid waste management systems - Part I: Lessons learned and perspectives. **Waste Management**, v. 34, n. 3, p. 573–588, 2014. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.045.
- LEHMANN, J.; KUZYAKOV, Y.; PAN, G.; OK, Y. S. Biochars and the plant-soil interface. **Plant and Soil**, v. 395, n. 1–2, p. 1–5, 2015. DOI: 10.1007/s11104-015-2658-3.
- LEHMANN, J.; LIANG, B.; SOLOMON, D.; LEROTIC, M.; LUIZÃO, F.; KINYANGI, J.; SCHÄFER, T.; WIRICK, S.; JACOBSEN, C. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 1, p. 1–12, 2005. DOI: 10.1029/2004GB002435.
- LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.04.022.
- LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; HENRIQUE, I. N.; BARROS, A. J. M. Bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos: aspectos quantitativos. **Revista Tecnológica**, v. 18, n. 2, p. 90–96, 2014.
- LI, H.; CUI, S.; TAN, Y.; PENG, Y.; GAO, X.; YANG, X.; MA, Y.; HE, X.; FAN, B.; YANG, S.; CHEN, Q. Synergistic effects of ball-milled biochar-supported exfoliated LDHs on phosphate adsorption: Insights into role of fine biochar support. **Environmental Pollution**, v. 294, p. 118592, 2022. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118592.
- LI, R.; WANG, J. J.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K.; DU, D.; DANG, P.; HUANG, Q.; ZHANG, Y.; WANG, L. Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasibility in phosphorus recycling. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 526–536, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.092.
- LI, R.; WANG, J. J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; LAHORI, A. H.; MAHAR, A. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 209–214, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.125.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES, E. G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 5, p. 1719–1730, 2006. DOI: 10.2136/sssaj2005.0383.
- LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**, v. 110, n. 1–2, p. 1–17, 2002. DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00141-6.
- LIU, X.; SHEN, F.; QI, X. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 694–702, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.
- LIU, Z.; HE, T.; CAO, T.; YANG, T.; MENG, J.; CHEN, W. Effects of biochar application

on nitrogen leaching, ammonia volatilization and nitrogen use efficiency in two distinct soils. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 17, n. 2, p. 515–528, 2017. DOI: 10.4067/S0718-95162017005000037.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BOLAN, N. S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847–907, 2014. DOI: 10.1080/10643389.2012.741311.

LUO, W.; QIAN, L.; LIU, W.; ZHANG, X.; WANG, Q.; JIANG, H.; CHENG, B.; MA, H.; WU, Z. A potential Mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients. **Science of the Total Environment**, v. 768, p. 144454, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144454.

LUO, Y.; DURENKAMP, M.; DE NOBILI, M.; LIN, Q.; DEVONSHIRE, B. J.; BROOKES, P. C. Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350 °C or 700 °C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p. 513–523, 2013. DOI: 10.1016/j.soilbio.2012.10.033.

LUSTOSA FILHO, J. F.; PENIDO, E. S.; CASTRO, P. P.; SILVA, C. A.; MELO, L. C. A. Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 10, p. 9043–9052, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01935.

LUSTOSA FILHO, J. F.; CARNEIRO, J. S. S.; BARBOSA, C.F.; LIMA, K. P.; LEITE, A. A.; MELO, L. C.A. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136028, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136028.

MAJUMDER, S.; NEOGI, S.; DUTTA, T.; POWEL, M. A.; BANIK, P. The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. **Journal of Environmental Management**, v. 250, p. 109466, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109466.

MARCIŃCZYK, M.; OK, Y. S.; OLESZCZUK, P. From waste to fertilizer: Nutrient recovery from wastewater by pristine and engineered biochars. **Chemosphere**, v. 306, p. 135310, 2022. a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135310.

MARCIŃCZYK, M.; OLESZCZUK, P. Biochar and engineered biochar as slow- and controlled-release fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, v. 339, p. 130685, 2022. b. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130685.

MCLENNON, E.; SOLOMON, J. K. Q.; NEUPANE, D.; DAVISON, J. Biochar and nitrogen application rates effect on phosphorus removal from a mixed grass sward irrigated with reclaimed wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 137012, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137012.

MOSA, A.; EL-GHAMRY, A.; TOLBA, M. Biochar-supported natural zeolite composite for recovery and reuse of aqueous phosphate and humate: Batch sorption–desorption and bioassay investigations. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 100807, 2020. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100807.

MOURA, I.; OLIVEIRA, F. C. Environmental management system: solid waste management in a HEI of Teresina-PI. **Brazilian Journal of Business**, v. 2, n. 1, p. 296-316, 2020. DOI: 10.34140.

MUNIR, M. T.; MANSOURI, S. S.; UDUGAMA, I. A.; BAROUTIAN, S.; GERNAEY, K. V.; YOUNG, B. R. Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 64–75, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.07.039.

NEUMANN, T.; SCHERNEWSKI, G. Eutrophication in the Baltic Sea and shifts in nitrogen fixation analyzed with a 3D ecosystem model. **Journal of Marine Systems**, v. 74, n. 1–2, p. 592–602, 2008. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2008.05.003.

NEVES, E. G.; PETERSEN, J. B.; BARTONE, R. N.; HECKENBERGER, M. J. The timing of Terra Preta formation in the Central Amazon: Archaeological data from three sites. **Amazonian Dark Earths: Explorations in Space and Time**, p. 125–134, 2004. DOI: 10.1007/978-3-662-05683-7_9.

NG, E.; PATTI, A. F.; ROSE, M. T.; SCHEFE, C. R.; WILKINSON, K.; CAVAGNARO, T. R. Functional stoichiometry of soil microbial communities after amendment with stabilised organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 76, p. 170-178, 2014. DOI: 10.1016/j.soilbio.2014.05.016.

NOVAIS, S. V.; ZENERO, M. D. O.; BARRETO, M. S. C.; MONTES, C. R.; CERRI, C. E. P. Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 825–835, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.246.

NOVOTNY, E. H.; DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; HAYES, M. H. B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 400–405, 2007. DOI: 10.1021/es060941x.

O'CONNOR, D.; PENG, T.; LI, G.; WANG, S.; DUAN, L.; MULDER, J.; CORNELISSEN, G.; CHENG, Z.; YANG, S.; HOU, D. Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 819–826, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.213.

OGUNTUNDE, P. G.; ABIODUN, B. J.; AJAYI, A. E.; GIESEN, N. V. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 4, p. 591-596, 2008. DOI: 10.1002/jpln.200625185.

PAERL, H. W. Controlling eutrophication along the freshwater-Marine continuum: Dual nutrient (N and P) reductions are essential. **Estuaries and Coasts**, v. 32, n. 4, p. 593–601, 2009. DOI: 10.1007/s12237-009-9158-8.

PINTO, M. C. E.; SILVA, D. D.; GOMES, A. L. A.; SANTOS, R. M. M.; COUTO, R. A. A.; NOVAIS, R. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 36–46, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.012.

PINTO, M. C. E. **Biocarvão proveniente de resíduo de cenoura como adsorvente de**

fósforo em solução aquosa e reuso na agricultura. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/22215/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2020.

PRASAD, R.; SHIVAY, Y. S. Phosphorus × other plant nutrient interactions, reaction products, anion exchange and phosphate fixation in soil and strategies to increase availability of the native and applied p to crop plants-a mini review and critique. **Agricultural Reviews**, p. 1-5, 2021. DOI: 10.18805/ag.r-2028.

PURAKAYASTHA, T. J.; BERA, T.; BHADURI, D.; SARKAR, B.; MANDAL, S.; WADE, P.; KUMARI, S.; BISWAS, S.; MENON, M.; PATHAK, H.; TSANG, D. C. W. A review on biochar modulated soil condition improvements and nutrient dynamics concerning crop yields: Pathways to climate change mitigation and global food security. **Chemosphere**, v. 227, p. 345–365, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.170.

QI, X.; YIN, H.; ZHU, M.; YU, X.; SHAO, P.; DANG, Z. MgO-loaded nitrogen and phosphorus self-doped biochar: High-efficient adsorption of aquatic Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} and its remediation efficiency on heavy metal contaminated soil. **Chemosphere**, v. 294, p. 133733, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133733.

RAJAPAKSHA, A. U.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, M.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276–291, 2016. a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.043.

REN, J.; LI, N.; LI, L.; AN, J. K.; ZHAO, L.; REN, N. Q. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 119–125, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.071.

REYES, E. O; ANEX, R. P. A life cycle impact assessment method for freshwater eutrophication due to the transport of phosphorus from agricultural production. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 474–482, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.255.

RITTL, T. F.; ARTS, B.; KUYPER, T. W. Biochar: An emerging policy arrangement in Brazil? **Environmental Science and Policy**, v. 51, p. 45–55, 2015. DOI: 10.1016/j.envsci.2015.03.010.

RODRIGUEZ, J. A.; LUSTOSA FILHO, J. F.; MELO, L. C. A.; ASSIS, I. R.; OLIVEIRA, T. S. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 104839, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104839.

ROGOVSKA, N.; LAIRD, D. A.; RATHKE, S. J.; KARLEN, D. L. Biochar impact on Midwestern Mollisols and maize nutrient availability. **Geoderma**, v. 230–231, p. 340–347, 2014. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.009.

SAADAT, S.; RAEI, E.; TALEBBEYDOKHTI, N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: Comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters. **Journal of**

Environmental Management, v. 225, p. 75–83, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.037.

SAFIUDDIN, M.; JUMAAT, M. Z.; SALAM, M. A.; ISLAM, M. S.; HASHIM, R. Utilization of solid wastes in construction materials. **International Journal of Physical Sciences**, v. 5, n. 13, p. 1952–1963, 2010.

SAHA, A.; BASAK, B. B.; GAJBHIYE, N. A.; KALARIYA, K. A.; MANIVEL, P. Sustainable fertilization through co-application of biochar and chemical fertilizers improves yield, quality of *Andrographis paniculata* and soil health. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111607, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111607.

SANJRANI, M. A.; ZHOU, B.; ZHAO, H.; ZHENG, Y. P.; WANG, Y.; XIA, S. B. The influence of wetland media in improving the performance of pollutant removal during water treatment: A review. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 17, n. 2, p. 3803–3818, 2019. DOI: 10.15666/aeer/1702_38033818.

SARVAJAYAKESAVALU, S.; LU, Y.; WITHERS, P. J. A.; PAVINATO, P. S.; PAN, G.; CHAREONSUDJAI, P. Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. **Ecosystem Health and Sustainability**, v. 4, n. 2, p. 48–57, 2018. DOI: 10.1080/20964129.2018.1460122.

SHAABAN, M.; ZWIETEN, L. V.; BASHIR, S.; YOUNAS, A.; DELGADO, A. N.; CHHAJRO, M. A.; KUBAR, K. A.; ALI, U.; RANA, M. S.; MEHMOOD, M. A.; HU, R. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 429–440, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.006.

SHARMA, G.; BHOGAL, S.; GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; KUMAR, A.; PATHANIA, D.; MOLA, G. T.; STADLER, F. J. Algal biochar reinforced trimetallic nanocomposite as adsorptional/photocatalyst for remediation of malachite green from aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 499–509, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.070.

SHEN, Q.; HEDLEY, M.; ARBESTAIN, M. C.; KIRSCHBAUM, M. U. F. Can biochar increase the bioavailability of phosphorus? **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 16, n. 2, p. 268–286, 2016. DOI: 10.4067/S0718-95162016005000022.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Esgotamento sanitário**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/saneamento/snis/painel/es>. Acesso em: 19 mai. 2022.

SIZMUR, T.; FRESNO, T.; AKGÜL, G.; FROST, H.; JIMÉNEZ, E. M. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34–47, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.082.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; CAPEL, E. L.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, n. 1, p. 47–82, 2010. DOI: 10.1016/S0065-2113(10)05002-9.

SOMBROEK, W. G. **Amazon Soils**. [S. l.], p. 303, 1966.

STEWART, C.E.; ZHENG, J.; BOTTE, J.; COTRUFO, M. F. Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate

soils. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 153–164, 2013. DOI: 10.1111/gcbb.12001.

SVIRČEV, Z.; DROBAC, D.; TOKODI, N.; MIJOVIĆ, B.; CODD, G. A.; MERILUOTO, J. Toxicology of microcystins with reference to cases of human intoxications and epidemiological investigations of exposures to cyanobacteria and cyanotoxins. **Archives of toxicology**, v. 91, p. 621–650, 2017. DOI: 10.1007/s00204-016-1921-6.

TOOSI, A. T.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and Soil**, v. 350, n. 1–2, p. 57–69, 2012. DOI: 10.1007/s11104-011-0870-3.

VACCARI, F. P.; BARONTI, S.; LUGATO, E.; GENESIO, L.; CASTALDI, S.; FORNASIER, F.; MIGLIETTA, F. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. **European Journal of Agronomy**, v. 34, n. 4, p. 231–238, 2011. DOI: 10.1016/j.eja.2011.01.006.

VELVIZHI, G.; SHANTHAKUMAR, S.; DAS, B.; PUGAZHENDHI, A.; PRIYA, T. S.; ASHOK, B.; NANTHAGOPAL, K.; VIGNESH, R.; KARTHICK, C. Biodegradable and non-biodegradable fraction of municipal solid waste for multifaceted applications through a closed loop integrated refinery platform: Paving a path towards circular economy. **Science of The Total Environment**, p. 138049, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138049.

VENI, D. K.; KANNAN, P.; EDISON, T. N. J. I.; SENTHILKUMAR, A. Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal. **Waste Management**, v. 68, p. 752–759, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.06.032.

WANG, C.; LUO, D.; ZHANG, X.; HUANG, R.; CAO, Y.; LIU, G.; ZHANG, Y.; WANG, H. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 10, p. 100167, 2022. DOI: 10.1016/j.ese.2022.100167.

WANG, C.; SUN, R.; HUANG, R. Highly dispersed iron-doped biochar derived from sawdust for Fenton-like degradation of toxic dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126681, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126681.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.

WEI, A.; MA, J.; CHEN, J.; ZHANG, Y.; SONG, J.; YU, X. Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 595–605, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.127.

WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. The role of metal salts in the pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 4, n. 1, p. 1–13, 1994. DOI: 10.1016/0960-1481(94)90058-2.

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; PERROTT, F. S. A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, n. 5, p. 56, 2010. DOI: 10.1038/ncomms1053.

WU, L.; WEI, C.; ZHANG, S.; WANG, Y.; KUZYAKOV, Y.; DING, X. MgO-modified biochar increases phosphate retention and rice yields in saline-alkaline soil. **Journal of**

Cleaner Production, v. 235, p. 901–909, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.043.

WU, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; DING, X. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. **Environmental Pollution**, v. 261, p. 114223, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114223.

WURTSBAUGH, W. A.; PAERL, H. W.; DODDS, W. K. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 6, n. 5, p. e1373, 2019. DOI: 10.1002/wat2.1373.

XIANG, Y.; YANG, X.; XU, Z.; HU, W.; ZHOU, Y.; WAN, Z.; YANG, Y.; WEI, Y.; YANG, J.; TSANG, D. C. W. Fabrication of sustainable manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of fluoroquinolone antibiotics: Effects and mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136079, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136079.

XIE, Z.; XU, Y.; LIU, G.; LIU, Q.; ZHU, J.; TU, C.; AMONETTE, J. E.; CADISCH, G.; YONG, J. W. H.; HU, S. Impact of biochar application on nitrogen nutrition of rice, greenhouse-gas emissions and soil organic carbon dynamics in two paddy soils of China. **Plant and Soil**, v. 370, n. 1–2, p. 527–540, 2013. DOI: 10.1007/s11104-013-1636-x.

XUE, L.; GAO, B.; WAN, Y.; FANG, J.; WANG, S.; LI, Y.; CARPENA, R. M.; YANG, L. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 312–317, 2016. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.03.021.

YANG, C.; YANG, P.; GENG, J.; YIN, H.; CHEN, K. Sediment internal nutrient loading in the most polluted area of a shallow eutrophic lake (Lake Chaohu, China) and its contribution to lake eutrophication. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114292, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114292.

YAO, B.; LUO, Z.; ZHI, D.; HOU, D.; LUO, L.; DU, S.; ZHOU, Y. Current progress in degradation and removal methods of polybrominated diphenyl ethers from water and soil: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123674, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123674.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8700–8708, 2013. DOI: 10.1021/es4012977.

YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 230–240, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.117.

YIN, Q.; ZHANG, B.; WANG, R.; ZHAO, Z. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26297–26309, 2017. DOI: 10.1007/s11356-017-0338-y.

YOU, X.; SUO, F.; YIN, S.; WANG, X.; ZHENG, H.; FANG, S.; ZHANG, C.; LI, F.; LI, Y. Biochar decreased enantioselective uptake of chiral pesticide metalaxyl by lettuce and shifted bacterial community in agricultural soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 417, p. 126047,

2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126047.

YU, C.; LI, Z.; XU, Z.; YANG, Z. Lake recovery from eutrophication: Quantitative response of trophic states to anthropogenic influences. **Ecological Engineering**, v. 143, p. 105697, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.105697.

YU, Z.; ZHANG, C.; ZHENG, Z.; HU, L.; LI, X.; YANG, Z.; MA, C.; ZENG, G. Enhancing phosphate adsorption capacity of SDS-based magnetite by surface modification of citric acid. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 413–425, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.163.

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. Ecological Aspects of Soil Organic Matter in Tropical Land Use. **Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings**, p. 187–202, 1990. DOI: 10.2136/1990.humicsubstances.c8.

ZHANG, C.; ZHAI, F.; SHAN, B. Effectively reducing the bioavailability of heavy metals in disturbed sediment with biochar: In-situ remediation. **Environmental Advances**, v. 6, p. 100141, 2021. DOI: 10.1016/j.envadv.2021.100141.

ZHANG, M.; GAO, B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 286–292, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.077.

ZHANG, Y.; XU, M.; LIU, X. WANG, M.; ZHAO, J.; LI, S.; YIN, M. Regulation of biochar mediated catalytic degradation of quinolone antibiotics: Important role of environmentally persistent free radicals. **Bioresource Technology**, v. 326, p. 124780, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124780.

ZHAO, J.; GAO, Q.; LIU, Q.; FU, G. Lake eutrophication recovery trajectories: Some recent findings and challenges ahead. **Ecological Indicators**, v. 110, p. 105878, 2020. DOI: 10.1016/j.ecolind.2019.105878.

ZHAO, M.; MA, X.; LIAO, X.; CHENG, S.; LIU, Q.; WANG, H.; ZHENG, H.; LI, X.; LUO, X.; ZHAO, J.; LI, F.; XING, B. Characteristics of algae-derived biochars and their sorption and remediation performance for sulfamethoxazole in marine environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133092, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133092.

ZHENG, Q.; YANG, L.; SONG, D.; ZHANG, S.; WU, H.; LI, S.; WANG, X. High adsorption capacity of Mg–Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil. **Chemosphere**, v. 259, p. 127469, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127469.

CAPÍTULO 2

Sorção de fósforo por biocarvões modificados e eficiência como fertilizantes fosfatados

RESUMO

ANJOS, R. A. R. Capítulo 2. Sorção de fósforo por biocarvões modificados e eficiência como fertilizantes fosfatados. *In: Sorção de fósforo por biocarvão de resíduo de tabaco dopado com cátions e eficiência como fertilizante*. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. p. 47-85.¹

A baixa eficiência da adubação fosfatada, especialmente em condições tropicais úmidas, devido as altas taxas de fixação de P em solos muito intemperizados, associada com o elevado potencial poluidor de ambientes aquáticos que esse elemento possui, torna altamente desejável o desenvolvimento de tecnologias capazes de recuperar o P de ambientes eutrofizados ou de águas residuais e reutilizá-lo na agricultura, ou aumentar a eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados. Nesse contexto, biocarvões modificados com dopagem metálica surge como uma potencial alternativa. Portanto, o objetivo deste estudo foi conhecer a capacidade, mecanismos e estruturas na sorção de P por biocarvões dopados com cátions ácidos (Al^{3+} e Fe^{3+}) e básicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), além de posterior avaliação de desempenho agronômico dos produtos resultantes. Os biocarvões foram sintetizados a partir do resíduo de tabaco em cinco temperaturas de pirólise (350, 400, 450, 500 e 550 °C), com quatro cátions dopadores (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ausência de cátions (controle), perfazendo um esquema fatorial 5 x 5, distribuindo-se em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Com os biocarvões selecionados, nomeados como biocarvão puro (B), biocarvão modificado com Al^{3+} (BAI) e biocarvão modificado com Mg^{2+} (BMg), realizou-se a caracterização físico-química e estudos de sorção de P. Ainda, os biocarvões modificado com Al^{3+} enriquecido com P (BAI-P) e modificado com Mg^{2+} enriquecido com P (BMg-P) foram utilizados como fertilizantes fosfatados no cultivo sucessivo milho-soja, comparando-os com a fonte de referência superfosfato triplo (ST), cujo experimento consistiu em três fontes (BAI, BMg e ST), duas doses do nutriente (50 e 200 mg dm^{-3} P), mais um tratamento controle (sem adição de P), distribuindo-se em delineamento de blocos casualizados, com quatro repetições. Os materiais BAI e BMg apresentaram capacidades máximas de sorção de P iguais à 222,22 mg g^{-1} e 20,62 mg g^{-1} , respectivamente, conforme a isoterma de Langmuir, a qual, juntamente com a cinética de sorção de pseudo-segunda ordem, foram os modelos que descreveram satisfatoriamente a sorção de P nos biocarvões. Com a modificação, houve a formação de compostos de Al^{3+} ou Mg^{2+} na superfície dos materiais, os quais funcionaram como sítios de sorção de P. Adicionalmente, no BMg houve a precipitação de P associado ao Mg em formas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 e KMgPO_4 . A fonte fosfatada BMg-P apresentou solubilidade de P em água, citrato neutro mais água e ácido cítrico maior comparada a da fonte BAI-P. Quanto a eficiência agronômica, BMg-P foi equiparável à fonte solúvel ST no cultivo sucessivo milho-soja, mas com característica de liberação lenta de P. Portanto, o BMg-P possui potencial para ser utilizado na confecção de filtros visando o tratamentos de efluentes contaminados com P e reutilização como fertilizante fosfatado de elevada eficiência agronômica.

Palavras-chave: cátions; fosfatos; recuperação; reutilização; agricultura.

¹ Orientador: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-orientador: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

ABSTRACT

ANJOS, R. A. R. Chapter 2. Source of phosphorus by modified biochars and efficiency as phosphate fertilizers. *In: Phosphorus sorption by biochar from cation-doped tobacco residue and efficiency as a fertilizer*. Thesis (Doctorate in Agronomy/Phytotechny) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2022. p. 47-85.¹

The low efficiency of phosphate fertilization, especially in humid tropical conditions, due to the high rates of P fixation in very weathered soils, associated with the high polluting potential of aquatic environments that this element has, makes the development of technologies capable of recovering P from eutrophic environments or wastewater and reuse it in agriculture, or increase the agronomic efficiency of phosphate fertilizers. In this context, biochar modified with metal doping appears as a potential alternative. Therefore, the objective of this study was to know the capacity, mechanisms and structures of P sorption by biochars doped with acidic (Al^{3+} and Fe^{3+}) and basic (Ca^{2+} and Mg^{2+}) cations, in addition to further evaluation of the agronomic performance of the resulting products. Biochars were synthesized from tobacco residue at five pyrolysis temperatures (350, 400, 450, 500 and 550 °C), with four doping cations (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+}) and absence of cations (control), making up a 5 x 5 factorial design, distributed in a completely randomized design, with three replications. With the selected biochars, named as pure biochar (B), biochar modified with Al^{3+} (BAI) and biochar modified with Mg^{2+} (BMg), physicochemical characterization and P sorption studies were carried out. Al^{3+} enriched with P (BAI-P) and modified with Mg^{2+} enriched with P (BMg-P) were used as phosphate fertilizers in the successive corn-soybean cultivation, comparing them with the reference source triple superphosphate (ST), whose experiment consisted in three sources (BAI, BMg and ST), two nutrient doses (50 and 200 mg dm⁻³ P), plus a control treatment (without addition of P), distributed in a randomized block design, with four replications. The BAI and BMg materials showed maximum P sorption capacities equal to 222.22 mg g⁻¹ and 20.62 mg g⁻¹, respectively, according to the Langmuir isotherm, which, together with the pseudo-sorption kinetics second order, were the models that satisfactorily described the P sorption in the biochars. With the modification, there was the formation of Al^{3+} or Mg^{2+} compounds on the surface of the materials, which functioned as P sorption sites. Additionally, in BMg there was precipitation of P associated with Mg in forms of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 and KMgPO_4 . The BMg-P phosphate source showed higher P solubility in water, neutral citrate plus water and citric acid compared to the BAI-P source. As for agronomic efficiency, BMg-P was comparable to the soluble source ST in the successive cultivation of corn-soybean, but with the characteristic of slow release of P. Therefore, BMg-P has the potential to be used in the manufacture of filters aimed at treating effluents contaminated with P and reused as a highly efficient phosphate fertilizer.

Keywords: cations; phosphates; recovery; reuse; agriculture.

¹ Advisor: Prof. Dr. Beno Wendling (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. José Geraldo Mageste (UFU)

¹ Co-advisor: Prof. Dr. Wedisson Oliveira Santos (UFU)

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente com destacada importância no crescimento e produção vegetal por participar de importantes processos metabólicos como fotossíntese, respiração e transferência de energia e ser constituinte essencial de ATP, ácidos nucleicos e enzimas (KUMAR et al., 2021; TAIZ; ZEIGER, 2009). Em regiões tropicais, o P é um dos nutrientes mais limitantes em cultivos agrícolas, devido à baixa mobilidade e disponibilidade de suas formas solúveis (NOVAIS; SMYTH, 1999). Isso está relacionado ao fato de que os solos destas regiões serem caracterizados por avançado grau de intemperismo, tipicamente ricos em óxidos e hidróxidos de Fe e Al, os quais possuem alta afinidade pelo P que, ao interagirem por processos de sorção, tornam o P insolúvel.

A baixa eficiência da adubação fosfatada traz críticas internacionais à agricultura brasileira em termos de sustentabilidade no uso de um recurso finito (NOVAIS et al., 2018a; ROY et al., 2016). Adicionalmente, o enriquecimento de ambientes aquáticos com P pode promover problemas ambientais, incluindo a eutrofização de recursos hídricos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias capazes de recuperar P de ambientes contaminados e viabilizar sua reutilização como fertilizantes mais eficientes são altamente desejáveis (NOVAIS et al., 2018a; PINTO et al., 2019b).

Biocarvão é um material multifuncional com inúmeras aplicações energéticas e ambientais (RAJAPAKSHA et al., 2016), com vantagens quando utilizado no solo, no tocante às melhorias em atributos químicos, físicos e biológicos. São materiais produzidos a partir da pirólise de resíduos orgânicos de diferentes origens. A transformação de resíduos em biocarvões é uma medida de redução de passivos ambientais, além de posterior reaproveitamento agrícola e/ou ambiental destes produtos, contribuindo com o desenvolvimento sustentável.

A indústria do tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) gera, anualmente, a cerca de 907.184 toneladas de resíduo no mundo (Organização Mundial da Saúde, 2022). No processamento de tabaco para a fabricação de cigarros, aproximadamente 20% torna-se resíduo (AGNIESZKA et al., 2009). Apesar da possibilidade de utilizar-se o resíduo como fertilizante, seu uso é limitado devido à presença de altas concentrações de nicotina (CARDOSO; ATAÍDE, 2013). De acordo com Agnieszka et al. (2009), se o teor de nicotina ultrapassar 500 mg Kg⁻¹ de peso seco, o resíduo é classificado como tóxico, representando uma ameaça ambiental quando não tratado adequadamente. Nesse contexto, a transformação em biocarvão surge como uma

alternativa de gerenciamento deste resíduo, além da obtenção de um produto com alto valor agregado.

O biocarvão possui propriedades como abundância de grupamentos funcionais, alta porosidade e área superficial específica (ASE), as quais são responsáveis pela sua elevada capacidade adsorvente. Geralmente apresentam predominância de grupamentos carboxílicos e fenólicos, tipicamente de elevada acidez, o que confere a este material caráter aniônico, portanto com baixo potencial de adsorver ânions, como os fosfatos (JUNG et al., 2015, NOVAIS et al., 2018a).

Tratamentos de biocarvões com metais catiônicos, conhecidos como dopagem, permitem alterar os grupos funcionais e, conseqüentemente, o perfil de cargas superficiais dos materiais, o volume de poros e área superficial, tornando-os capazes de adsorver ânions (NOVAIS et al., 2018). Diante disso, estudos têm revelado o potencial de uso destes materiais como poderosos adsorventes de fosfatos, possibilitando além de recuperar P de águas contaminadas (CUI et al., 2016; NOVAIS et al., 2018a; TAKAYA et al., 2016), reutilizá-los como fertilizantes fosfatados, de eficiência agrônômica equiparável às fontes tradicionais, solúveis em água (NOVAIS et al., 2018a). As dopagens de biocarvões têm sido realizadas com diferentes cátions, incluindo Al e Fe (HAN et al., 2021; WU et al., 2020) e Ca e Mg (JUNG; AHN, 2016; NOVAIS et al., 2018a).

O uso de biocarvão de tabaco é oportuno no viés de recuperação e reutilização de P, visto que há escassez de pesquisas nesse contexto. Poucos trabalhos trazem abordagens mais aprofundadas sobre os grupamentos formados com diferentes cátions nos biocarvões. Também há grande carência de informações para o pleno entendimento das interações entre estes novos grupamentos com ânions, como fosfatos e o desenvolvimento dos produtos finais como fertilizantes.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade, mecanismos e estruturas na sorção de P por biocarvão de resíduo de tabaco dopado com cátions ácidos (Al^{3+} e Fe^{3+}) e básicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), além de posterior avaliação de performance agrônômica dos produtos resultantes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Resíduo de tabaco foi a matéria prima utilizada para a produção dos biocarvões. Trata-se de um subproduto da produção de cigarro, chamado pó de fumo, gerado em elevada quantidade por uma indústria localizada na cidade de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. Antes da síntese dos biocarvões, o material foi moído em moinho tipo Willey e peneirado (20-60 mesh) e, em seguida, seco em estufa de circulação forçada de ar ($60 \pm 5^\circ\text{C}$) até atingir estabilidade de massa.

2.1 Síntese dos biocarvões

Amostras do resíduo foram submetidas ao pré-tratamento com soluções sub saturadas com os cátions Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , cuja concentração dos sais foi igual a 50 g L^{-1} . Para isso, foram preparadas amostras de 50 g de tabaco que ficaram imersas em béqueres contendo 500 mL das seguintes soluções: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($445,63 \text{ g L}^{-1}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($242,25 \text{ g L}^{-1}$), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($183,76 \text{ g L}^{-1}$) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($416,67 \text{ g L}^{-1}$), com proporção m/v de 1:10, respectivamente. Para o tratamento controle, o resíduo foi imerso em água deionizada. As soluções contendo o material ficaram em repouso durante 2 h e, posteriormente, foram filtradas e secas em estufa ($70 \pm 5^\circ\text{C}$) até atingir estabilidade de massa e, em seguida, moídas em almofariz e peneiradas (20-60 mesh) novamente.

Após este pré-tratamento, os materiais foram colocados em cadinhos (3 cadinhos/tratamento) no interior do reator de pirólise e submetidos a pirólise lenta, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir a temperatura ótima de cada material, permanecendo por 4 h. As temperaturas ótimas foram determinadas em estudos preliminares, nos quais investigou-se o efeito da temperatura (entre 350 e 550°C) na sorção (adsorção e precipitação) máxima de P (item 2.4) pelos biocarvões modificados com diferentes cátions, concluindo-se que os tratamentos com Al^{3+} e Mg^{2+} apresentaram capacidade de sorção consideravelmente superior comparados a dos cátions Fe^{3+} e Ca^{2+} e, por isso, esses últimos tratamentos foram eliminados das etapas seguintes da pesquisa. Quanto ao efeito da temperatura, concluiu-se que a sorção máxima de P para o controle foi a 468°C , 442°C para o biocarvão modificado com Al^{3+} e 460°C para o biocarvão modificado com Mg^{2+} .

Os biocarvões produzidos foram então lavados com água deionizada 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). Para efeito de análise estatística, a

distribuição dos tratamentos foi considerada como inteiramente casualizada, perfazendo um esquema fatorial 5 x 5, que consistiu em cinco temperaturas (350, 400, 450, 500 e 550 °C), quatro cátions dopadores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+}) e um tratamento controle (sem adição de cátions). A síntese dos biocarvões foi baseada no trabalho de Pinto et al. (2019a), porém com algumas alterações em função da infraestrutura laboratorial disponível.

Os materiais selecionados foram nomeados como biocarvão puro (B), biocarvão modificado com Al^{3+} (BAI) e biocarvão modificado com Mg^{2+} (BMg).

2.2 Enriquecimento dos biocarvões com P

Os biocarvões foram enriquecidos baseado na capacidade máxima de sorção de P (CMSP) encontrada para cada material através da isoterma de Langmuir, igual a 20,62 mg g^{-1} para o BAI e 222,22 mg g^{-1} para o BMg. Soluções de enriquecimento foram preparadas a partir da dissolução de KH_2PO_4 em água deionizada, com concentração de P que possibilitasse forcecer o dobro da CMSP dos materiais, para garantir a máxima sorção. No caso do B, como não foi submetido aos experimentos de sorção, o enriquecimento foi feito com solução na mesma concentração de P usada para o BAI.

Foram preparados frascos Erlenmeyers (250 mL) contendo 3 g de biocarvão e 150 mL de solução de P em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} conforme tratamento, os quais foram mantidos sob agitação (160 rpm) em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, as amostras foram filtradas e lavadas com água deionizada na proporção m/v de 1:50, com intuito de retirar o excesso de P não sorvido. Por fim, os biocarvões enriquecidos foram secos em estufa, moídos e novamente passados em peneira (70 mesh). Os materiais foram identificados como biocarvão puro enriquecido com P (B-P), biocarvão modificado com Al^{3+} enriquecido com P (BAI-P) e biocarvão modificado com Mg^{2+} enriquecido com P (BMg-P). Os biocarvões sem e com enriquecimento tiveram suas propriedades avaliadas conforme descrito nos itens a seguir.

2.3 Caracterização dos biocarvões

A morfologia e a composição elementar da superfície dos biocarvões foram avaliadas a partir de imagens tridimensionais e mapas químicos gerados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS), respectivamente. A princípio, as amostras passaram por um processo de metalização com ouro, pelo metalizador

Leica (modelo SCD050) para, posteriormente, serem analisadas em microscópio Tescan (modelo VEGA 3 LMU), aplicando-se uma voltagem de aceleração de 10 kV.

A determinação das fases minerais presentes nos biocarvões foi obtida a partir de difratometria de raios X (DRX). A análise foi realizada no equipamento Shimadzu (modelo XRD6000), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), velocidade de varredura reduzida com passo de $0,01^\circ$ a cada 2 s, no intervalo de varredura (2θ) de 4 a 80° . Utilizando-se a equação de Bragg ($n\lambda = 2.d.\sin\theta$) foram calculadas as distâncias entre os planos atômicos de espalhamento das fases cristalinas (d) nos materiais e com base no banco de dados da American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) identificaram-se as fases.

A identificação de grupamentos funcionais foi realizada utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a partir da medição do comprimento de onda e a intensidade da absorção de luz infravermelha pelas amostras. Essa análise foi realizada em espectrômetro Shimadzu (modelo IR PRESTIGE-21). Utilizaram-se comprimentos de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . A identificação das bandas de absorção e as atribuições de grupos funcionais foram realizadas conforme relatado pela literatura para biocarvões com e sem modificação química.

2.4 Avaliação da sorção de P

A princípio foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} P em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a partir da dissolução de KH_2PO_4 em água deionizada. Essa solução foi utilizada para fazer diluições para os experimentos de cinética e isotermas de sorção (itens 2.4.1 e 2.4.2, respectivamente). Nesses experimentos, a determinação da concentração de P em solução foi realizada a partir da leitura das amostras em espectrofotômetro de absorção molecular (725 nm) (modelo UV-330G), utilizando procedimento de preparo do extrato de leitura segundo Braga e Defelipo (1974). Com base nessa concentração em equilíbrio, a quantidade de P sorvida pelos biocarvões foi calculada conforme Equação 1.

$$q_e = (C_0 - C_e).V / m \quad (\text{Eq.1})$$

Em que, q_e é a quantidade de P sorvida por g de biocarvão (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial de P (mg L^{-1}), C_e é a concentração de P no equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume do solvente (L) e m é a massa da amostra de biocarvão (g).

Em estudo preliminar, verificou-se que a capacidade de sorção de P pelos biocarvões modificados era superior ao biocarvão puro, como já esperado. Portanto, o biocarvão puro foi utilizado apenas na caracterização físico-química, para facilitar o entendimento sobre as alterações promovidas pela modificação com dopagem que elevam a capacidade sorativa de P desse material.

2.4.1 Cinética de sorção

Para o estudo da cinética de sorção foram preparadas soluções em tubos de ensaios de centrífuga do tipo falcon (50 mL), contendo 0,05 g de biocarvão e 40 mL de solução 60 mg L⁻¹ P, mantendo-os sob agitação (160 rpm) em temperatura ambiente, em triplicata. Aliquotas (0,2 mL) dos filtrados foram tomadas nos intervalos de 0,5; 1; 2; 4; 8; 12; 24; 48 e 96 h para a dosagem do P remanescente no sobrenadante. Como a sorção de 100% do P pelo BMg ocorreu em menos de 1 h, repetiu-se esse experimento coletando-se as alíquotas em intervalos de tempo menores (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 e 120 min).

A cinética de sorção foi investigada adotando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (HO et al., 2002) (Equação 2) e de pseudo-segunda ordem (PSO) (HO; MCKAY, 1999) (Equação 3), em suas formas não lineares.

$$PPO = q_1 \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$PSO = t / ((1 / (K_2 \cdot (q_2)^2)) + (t / q_2)) \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo, K_1 e K_2 as constantes relacionadas à taxa de sorção de PPO e PSO, respectivamente (h⁻¹); q_1 e q_2 , as quantidades de P sorvidas por g de biocarvão no equilíbrio (mg g⁻¹) no respectivo tempo t (mg g⁻¹).

2.4.2 Isotermas de sorção

No preparo dos ensaios para a construção das isotermas foi adicionado em tubos tipo falcon 0,05 g de biocarvão em 40 mL de solução contendo P, em triplicata. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de P (0; 10; 20; 40; 60; 80; 110; 140; 170 e 200 mg L⁻¹). Os tubos foram mantidos sob agitação (160 rpm) em temperatura ambiente por 24 h, conforme o tempo de equilíbrio encontrado na cinética de sorção. Após repouso (16 h),

alíquotas (0,2 mL) do sobrenadante foram colhidas para a determinação da concentração de P. Também, houve a necessidade de repetir esse experimento com o BMg por não ter-se atingido a Capacidade Máxima de Sorção de P (CMSP) com as concentrações iniciais. Portanto, novas concentrações de P foram estabelecidas (0; 40; 80; 120; 160; 200; 240; 280; 320 e 360 mg L⁻¹). Para descrever a sorção de P pelos biocarvões foram escolhidos os modelos de isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918) (Equação 4) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906) (Equação 5) em suas formas lineares.

$$q_e = CMSP.K_L.C_e / 1 + K_L.C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde, q_e é a quantidade de P sorvida por g de biocarvão (mg g⁻¹), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L⁻¹), $CMSP$ é a capacidade máxima de sorção de P (mg g⁻¹), K_L e K_F são as constantes de Langmuir e de Freundlich, respectivamente (mg L⁻¹), e n é a constante relacionada à intensidade da sorção.

2.5 Caracterização de teores solúveis de P das fontes fosfatadas

Os biocarvões modificados e enriquecidos com P foram usados como fontes fosfatadas e comparados com uma fonte solúvel de referência, o superfosfato triplo (ST). O ST também foi moído e peneirado para ter a mesma granulometria dos biocarvões. As fontes foram submetidas às extrações de P em água (H₂O), citrato neutro de amônio mais água (CNA) e ácido cítrico 2% (AC), em triplicata. A quantificação do P extraído de cada método foi realizada em espectrofotômetro de absorção molecular (400 nm). Com os dados das leituras calculou-se o teor solúvel de P de cada extrator e o teor total.

2.5.1 Extrações de P em água (H₂O), citrato neutro de amônio mais água (CNA+H₂O) e ácido cítrico 2% (AC)

Para extração de P em H₂O preparou-se um conjunto de balão volumétrico (200 mL), funil e papel filtro (filtração média) contendo 0,2 g de amostra. As amostras foram lavadas com pequenas porções sucessivas de água deionizada até completar o volume do balão. Na

extração em CNA+ H₂O, utilizaram-se frascos béqueres (100 mL) contendo 0,5 g de amostra e 25 mL de solução de CNA, os quais foram cobertos com vidro relógio e levados para chapa aquecedora, para fervura suave por 10 min. Por fim, os extratos foram transferidos para balão volumétrico (200 mL), completados com água deionizada e filtrados para determinação da concentração de P. A extração em AC consistiu no preparo de frascos Erlenmeyers (125 mL) contendo 0,25g de amostra e 25 mL de solução de AC 2%. Durante 30 min as amostras foram agitadas (35 rpm) e, em seguida, filtradas (filtragem média) para leitura. As extrações foram baseadas nas metodologias propostas por Brasil (2017) para fertilizantes fosfatados.

2.5.2 Fósforo total

As fontes fosfatadas foram submetidas à extração ácida para a determinação do P total, em triplicata. A extração de P dos biocarvões foi realizada por digestão úmida quente, utilizando tubos de digestão contendo 0,2 g de amostra e 5 mL HNO₃ + 2 mL HClO₄ (ENDERS; LEHMANN, 2012). Após digestão (clareamento dos extratos), cerca de 4 h a 210°C em bloco digestor, os extratos foram transferidos para balões volumétricos (500 mL) e completados com água deionizada. No caso do ST, a extração de P foi realizada por digestão úmida fria, utilizando tubos falcon contendo 0,2 g de amostra e 30 mL HNO₃ 2,5 mols L⁻¹, mantendo-os sob agitação (90 rpm) por 1 h (BALLOTIN et al., 2021). Em seguida, os extratos foram também transferidos para balões (500 mL) e completados com água deionizada. Com os dados das leituras em espectrofotômetro foi calculado o teor total de P de cada fonte.

2.5.3 Difusibilidade de P

O experimento consistiu em quatro tratamentos (controle, BA1-P, BMg-P e ST), em triplicata. Foram preparadas placas de Petri (Φ 9 cm) preenchidas com solo corrigido (o mesmo do ensaio agrônômico) e peneirado (20 mesh), umedecido conforme sua capacidade de campo com auxílio de borrifador. Após a homogeneização da umidade, foi feito um buraco no centro de cada placa para a deposição do fertilizante. A profundidade do buraco foi de 6 mm para todas as fontes, porém variou-se o diâmetro, já que a quantidade das amostras foi variável devido a diferença de concentração de P, mantendo-se a mesma de P aplicado (12,35 mg de P). Portanto, o diâmetro do buraco foi de 20 mm para o BA1, 14 mm para o BMg e 7 mm para o ST. Cuidadosamente, os buracos foram fechados após a aplicação dos fertilizantes e as placas foram incubadas em temperatura ambiente, mantendo a umidade inicial ao longo

do experimento. A difusão de P foi avaliada no 1º, 5º, 10º e 20º dia após a aplicação das fontes, conforme o método de Degryse e McLaughlin (2014).

A captura do P foi realizada por meio de papel filtro impregnado com óxido de Fe, colocado minuciosamente na superfície do solo por 30 min. Para o desenvolvimento de cor utilizou-se o verde de malaquita, o qual indica a presença de P com formação de halo esverdeado, representando a zona de difusão do elemento. Os papéis foram secos, escaneados e analisados com o auxílio do software IMAGE-J para determinar a área de difusibilidade.

2.6. Experimento em casa de vegetação

Os biocarvões foram avaliados quanto à capacidade de fornecimento de P às plantas, em experimento com cultivo sucessivo milho (26 d) - soja (23 d), conduzido em vasos sobre bancada em casa de vegetação. Os biocarvões foram comparados ao fertilizante solúvel de referência superfosfato triplo (ST). O experimento foi realizado em delineamento de blocos casualizados, com quatro repetições, sendo três fontes de P (BAI-P, BMg-P e ST), duas doses do nutriente (50 e 200 mg dm⁻³ P), mais um tratamento controle (sem adição de P). A parcela experimental correspondeu à um vaso plástico (1 dm³).

2.6.1. Preparo do solo

O solo, classificado como Latossolo, foi coletado sob vegetação nativa, na camada de 0-20 cm, no município de Uberlândia, Minas Gerais (843 m altitude, 18° 54' 41" S e 48° 15' 44" O). Primeiramente, foi seco ao ar e passado em peneira de 5 mesh para o ensaio agrônomo e de 10 mesh para análise química. Os resultados da análise química consistiram em disponibilidade muito baixa de P (0,0 mg dm⁻¹, extrator Mehlich-1), pH em água igual à 5,6, C orgânico de 2 g kg⁻¹, teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ iguais à 0,2 e 0,0 cmol_c dm⁻³, respectivamente, CTC de 1,42 cmol_c dm⁻³ e saturação por bases de 16%. Assim, baseado nesses resultados, o solo foi colocado em sacos plásticos e corrigido com uma mistura 4/1 CaCO₃/MgCO₃. Os cálculos foram feitos de acordo com o método de saturação por bases, objetivando elevar a saturação por bases para 70% (Alvarez et al., 1999). Posteriormente, o solo foi umedecido à 80% de sua capacidade de campo e incubado por 30 d e, após esse período, foi novamente seco ao ar e homogeneizado.

Os tratamentos foram aplicados no solo corrigido, misturando-os em todo volume de solo correspondente ao tamanho do vaso. Posteriormente, o solo adubado foi transferido para sacos plásticos e colocados em vasos (1 dm^{-1}) devidamente identificados.

2.6.2. Ensaio agronômico

No mesmo dia da adubação realizou-se a semeadura de sete sementes de milho/vaso (híbrido 20A38 VIP3). As plantas menos vigorosas foram eliminadas aos 5 dias após a emergência (DAE), mantendo-se quatro exemplares por vaso. Com o desbaste iniciou-se as fertilizações com os demais nutrientes, através de solução nutritiva aplicada semanalmente, conforme as recomendações de NOVAIS et al. (1991). Aos 26 d após emergência (DAE) foi colhida a parte aérea do milho e, também, amostras de solo das unidades experimentais para análise química. Em seguida, nos mesmos vasos com o solo revolvido, porém sem aplicação das fontes fosfatadas, foi feito o plantio da soja (FOCO IPRO) (sete sementes/vaso) já inoculada. Assim como no milho, realizou-se desbaste (7 DAE), deixando-se 3 plantas/vaso, e fertilizações semanais. Por fim, aos 23 DAE coletou-se a parte aérea da soja e amostras de solo. Em ambos os cultivos, a irrigação foi realizada diariamente, mantendo a umidade próxima à capacidade de campo do solo.

Os materiais vegetais coletados foram lavados com água deionizada e secos em estufa com circulação forçada de ar (65°C), até estabilidade de massa e, então, determinada a massa de matéria seca (mMS). Em seguida, foram triturados em moinho tipo Willey e peneirado (100 mesh). Para a extração de P, amostras de 0,5 g de material moído foram colocadas em tubos de digestão com uma mistura 3/1 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (Miller; Kalra, 1998). Em bloco digestor, as amostras foram digeridas à 160°C até clarearem ($\sim 3 \text{ h}$). Com os extratos foram preparadas soluções para leitura da concentração de P em espectrofotômetro de absorção molecular (725 nm). A partir da determinação de P foi possível calcular o teor de P, conteúdo de P (Equação 6) e taxa de recuperação de P (TRP) (Equação 7) (BARRETO et al., 2018).

$$\text{Conteúdo de P (mg vaso}^{-1}\text{)} = \text{Teor de P (mg g}^{-1}\text{)} \times \text{mMS (g vaso}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

$$\text{TRP} = (P - P_0) \times 100 / P_A \quad (7)$$

Onde, TRP é a taxa de recuperação de P (%), P é a quantidade de P exportado com a aplicação de fertilizante (mg dm^{-3}), P_0 é a quantidade de P exportado sem aplicação de fertilizante (mg dm^{-3}), e P_A é o total de P aplicado via fonte de fósforo (mg dm^{-3}).

Quanto à análise do teor de P disponível nas amostras de solo utilizou-se o método Mehlich-1 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl + $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4). Em Erlenmeyers preparou-se amostras de 5 cm^3 de solo seco ao ar, colocadas em contato com o extrator Mehlich, na proporção solo:solução de 1:10, agitando-os (200 rpm) por 5 min, permanecendo em repouso por 16 h para decantação do solo. A partir dos extratos foram coletadas alíquotas (5 mL) para o preparo das soluções de leitura realizada em espectrofotômetro de absorção molecular (725 nm), determinando-se então o teor de P disponível.

2.7 Análises estatísticas

Os resultados de sorção de P foram submetidos ao ajuste de modelos matemáticos (análise de regressão). Já os dados do ensaio agrônômico foram, primeiramente, submetidos aos testes de normalidade dos resíduos e homogeneidade das variâncias. Para as variáveis que não foram atendidas as pressuposições, os dados originais foram transformados utilizando-se o modelo Box-Cox. Atendidas as pressuposições, realizou-se a análise de variância (ANOVA) e a comparação de médias utilizando-se o teste Scott-Knott. Para todos os testes foi considerado nível de significância de 0,05. Foram adotados os softwares R (R CORE TEAM, 2019) para as análises estatísticas e SigmaPlot para a construção dos gráficos de regressão.

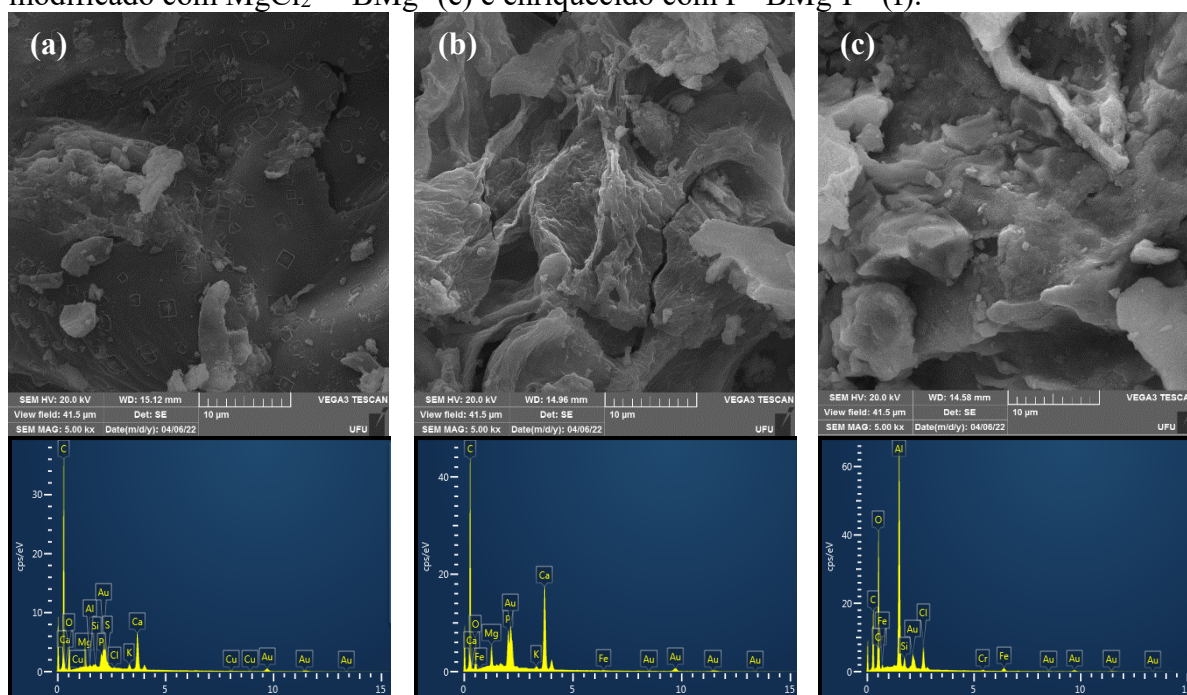
3 RESULTADOS

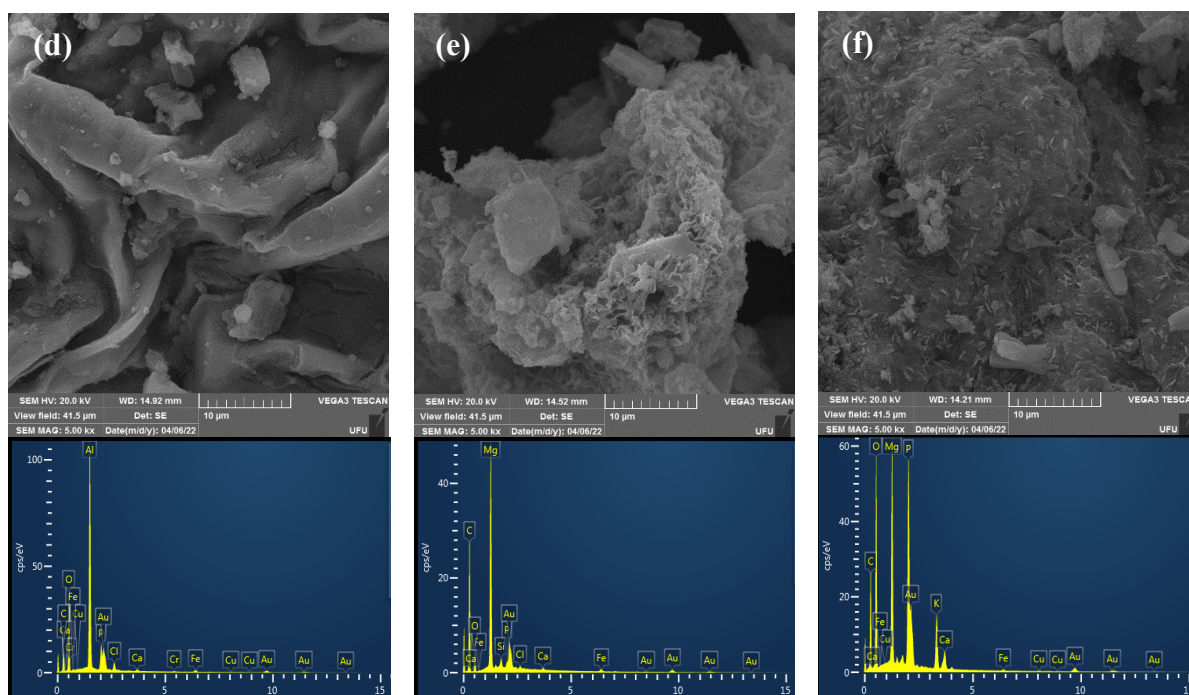
3.1 Caracterização dos biocarvões

3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Os biocarvões, com e sem dopagem metálica, apresentaram em geral, morfologia heterogênea. Nos biocarvões sem dopagem (B e B-P) verificou-se a formação de aglomerados na superfície (Figuras 1a e 1b). Porém com a modificação, pode-se destacar que o BMg apresentou superfície mais irregular comparado aos demais biocarvões (B e BAl), e houve aumento das concentrações dos cátions dopantes (Al ou Mg) que, consequentemente, reduziu a concentração de C, por diluição (Figuras 1c e 1e). No BMg-P foi possível identificar precipitados de fases ricas em P e Mg, os quais foram ausentes no BAl-P (Figuras 1d e 1f).

Figura 1 - Imagens de MEV e a respectiva composição química média da superfície obtida por EDS de amostras de biocarvão puro - “B” (a) ou enriquecido com P - “B-P” (b), biocarvão modificado com AlCl_3 - “BAl” (c) e enriquecido com P - “BAl-P” (d), biocarvão modificado com MgCl_2 - “BMg” (e) e enriquecido com P “BMg-P” (f).

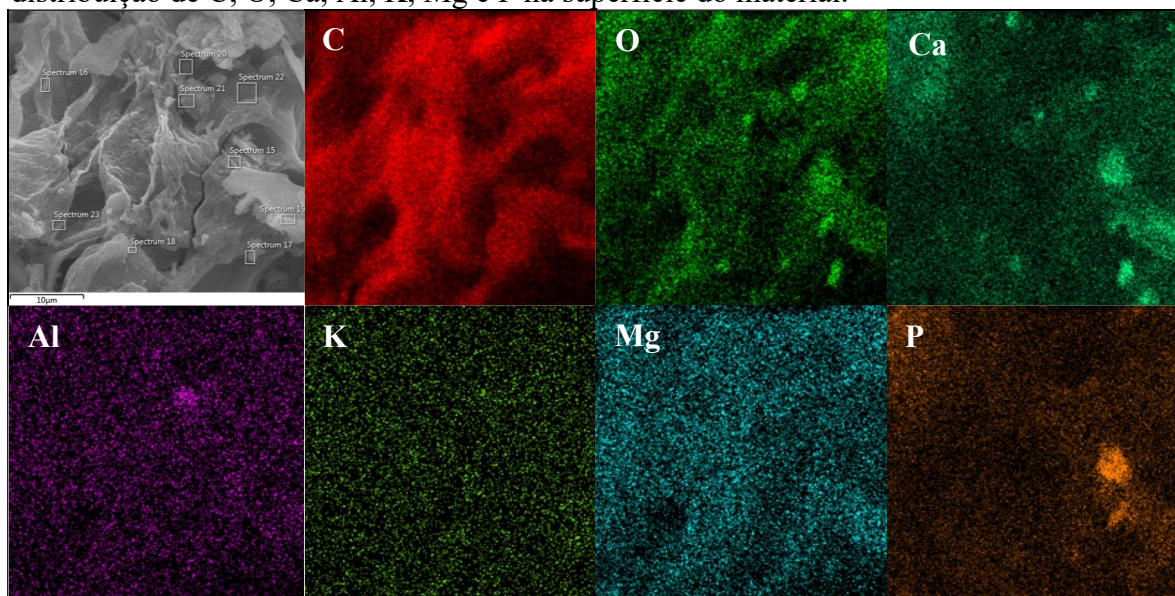




Fonte: A autora (2022).

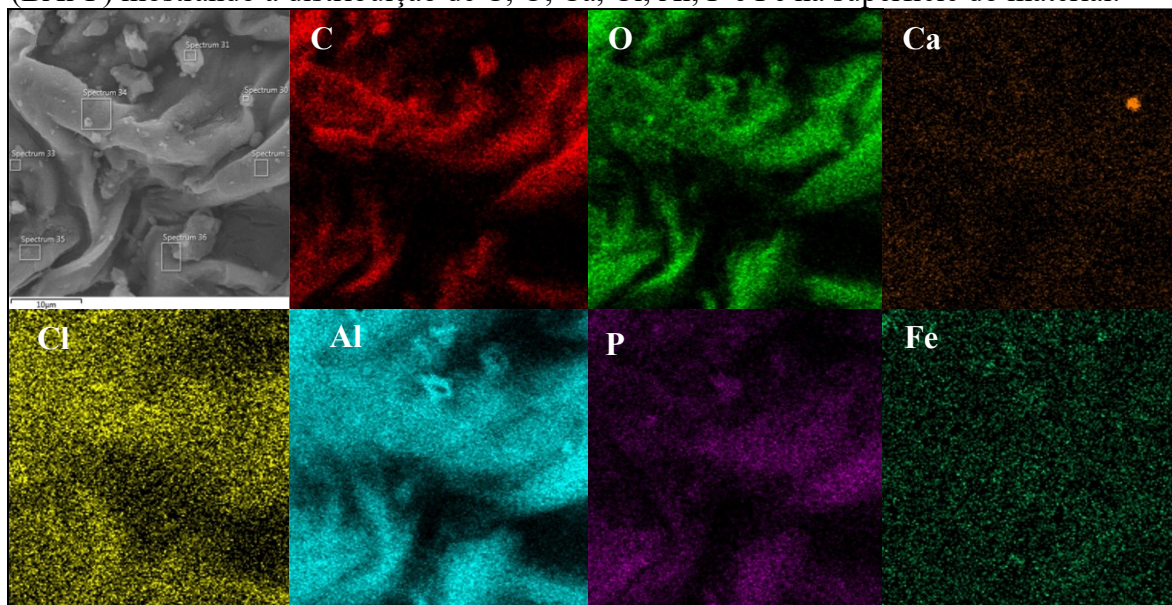
A partir do mapeamento químico foi possível verificar a distribuição de C, O, Ca, Al, Cl, K, Mg e P na superfície dos biocarvões e, o que possibilitou inferir sobre o grau de associação entre esses elementos por co-localização. Os mapas do B-P mostram que C, Al, K e Mg possuem distribuição mais uniforme na superfície, porém P apresentou-se em alguns pontos mais concentrado, os quais coincidiram com Ca e O (Figura 2). Já para o BAl-P, o P encontra-se distribuído homogeneamente na superfície do material, semelhante aos demais elementos químicos, incluindo o Al (Figura 3). Já no BMg-P percebe-se que a distribuição dos elementos químicos foi homogênea na maior parte da superfície do material, porém observou-se ambientes, com aspecto de precipitados, onde as concentrações de P, Mg e O foram elevadas (Figura 4).

Figura 2 - Mapas químicos do biocarvão puro enriquecido com P (B-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Al, K, Mg e P na superfície do material.



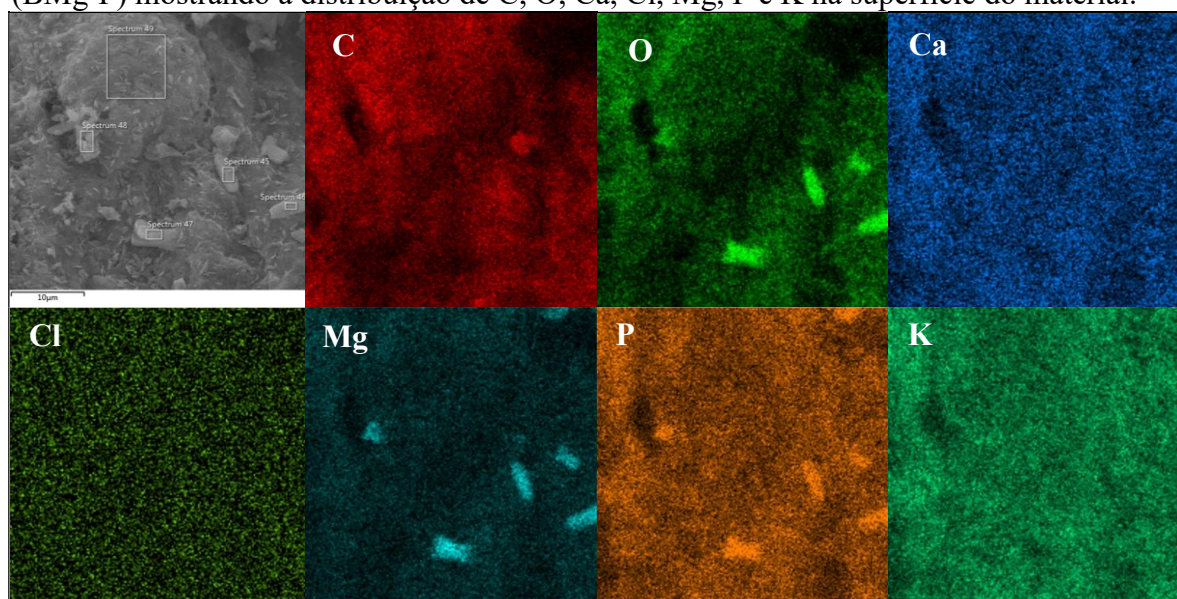
Fonte: A autora (2022).

Figura 3 - Mapas químicos do biocarvão modificado com AlCl_3 e enriquecido com P (BAI-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Cl, Al, P e Fe na superfície do material.



Fonte: A autora (2022).

Figura 4 - Mapas químicos do biocarvão modificado com MgCl_2 e enriquecido com P (BMg-P) mostrando a distribuição de C, O, Ca, Cl, Mg, P e K na superfície do material.

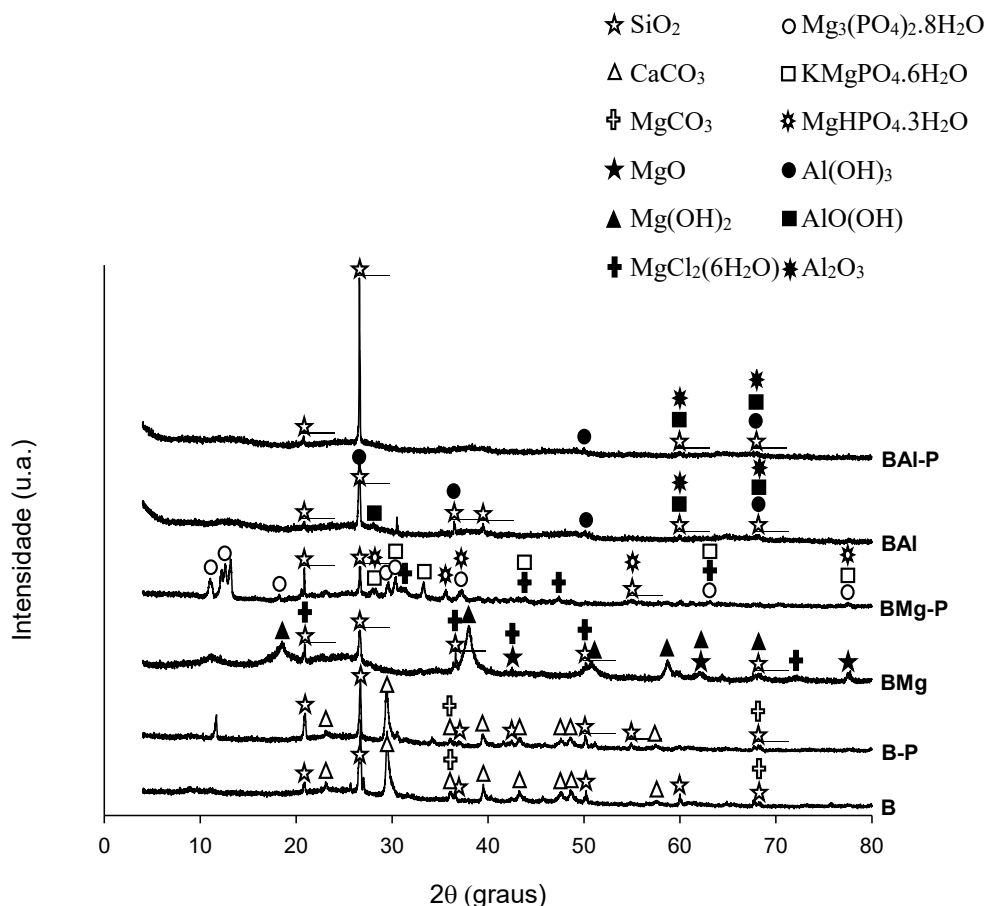


Fonte: A autora (2022).

3.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas revelaram a presença de estrutura cristalina em todos os biocarvões, antes e após enriquecimento com P. Padrões de difração ($20,8$ e $26,6^\circ 2\theta$) indicaram quartzo (SiO_2) como mineral comum em todos os materiais, porém também foram identificados outros picos relacionados ao este mineral, que variaram entre os biocarvões (Figura 5). O conjunto de picos semelhantes apresentado pelo biocarvão puro, antes e após enriquecimento com P (B e B-P), correspondem a calcita (CaCO_3 : $23,0$, $29,4$, $36,0$, $39,4$, $43,2$, $47,6$, $48,6$ e $57,4^\circ 2\theta$) e magnesita (MgCO_3 : $36,0$ e $68,1^\circ 2\theta$).

Figura 5 - Difratomogramas referentes ao biocarvão puro (B) ou enriquecido com P (B-P), biocarvão modificado com MgCl_2 (BMg) e enriquecido com P (BMg-P), biocarvão modificado com AlCl_3 (BAI) e enriquecido com P (BAI-P). $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.



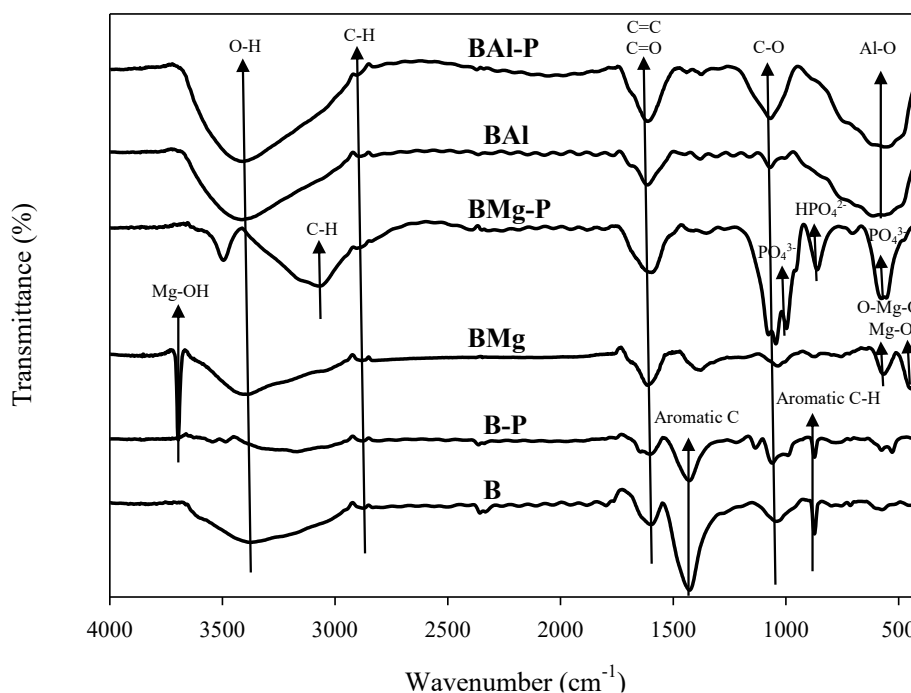
Fonte: A autora (2022).

Os materiais BMg e BMg-P apresentaram fases relacionadas à diferentes compostos de Mg, tais como periclásio (MgO : 42,5, 61,9 e 77,7 $^{\circ}2\theta$), brucita [$(\text{Mg}(\text{OH})_2$: 18,5, 38,0, 50,8, 58,6, 61,9 e 68,1 $^{\circ}2\theta$)] e bischofita [$(\text{MgCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$: 20,8, 36,4, 42,5 e 50,1 $^{\circ}2\theta$)] no biocarvão, antes do enriquecimento com P (BMg). Enquanto no material enriquecido (BMg-P) foram detectados compostos contendo P, além do Mg, exceto a bischofita, com picos característicos da bobierita [$(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$: 11,0, 12,6, 18,2, 29,4, 30,4, 37,2, 63,1 e 77,5 $^{\circ}2\theta$], estruvita ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 27,9, 30,4, 33,3, 43,7, 63,1 e 77,5 $^{\circ}2\theta$) e newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 27,9, 35,5, 37,2, 54,9 e 77,5 $^{\circ}2\theta$). Já no material modificado com Al^{3+} houve a formação dos mesmos compostos de Al antes e após enriquecimento com P (BAI e BAI-P), como gibbsita [$(\text{Al}(\text{OH})_3$: 26,6, 50,1 e 68,1 $^{\circ}2\theta$), boemita [$(\text{AlO}(\text{OH})$: 59,9 e 68,1 $^{\circ}2\theta$)] e corundum [$(\text{Al}_2\text{O}_3$: 59,9 e 68,1 $^{\circ}2\theta$)].

3.1.3 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR mostram bandas de absorção em comum entre os biocarvões, sendo que as largas entre 3.167 e 3.495 cm^{-1} , foram atribuídas ao modo vibracional de ligações O-H do grupo hidroxila e das moléculas de água, enquanto a banda localizada próximo a 2.950 cm^{-1} refere-se ao estiramento vibracional da ligação C-H (Figura 6). As bandas entre 1.597 e 1.645 cm^{-1} , mais intensas, estão associadas ao estiramento de ligações C=O do grupo carbonila de ácidos e ésteres, sendo que este último grupo pode ser confirmado com a banda próxima a 1.070 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C-O. As mesmas bandas de absorção (entre 1.597 e 1.645 cm^{-1}), porém menos intensas, estão associadas ao modo de vibração das ligações C=C. Adicionalmente, a intensidade das bandas em 1.428 cm^{-1} nos biocarvões sem dopagem configura a presença de grupos aromáticos (B e B-P). A identificação das bandas de absorção e as atribuições de grupos funcionais citados anteriormente foram baseadas no trabalho de Pinto et al. (2019b).

Figura 6 - Espectros de FTIR do biocarvão puro (B) e enriquecido com P (B-P), biocarvão modificado com MgCl_2 (BMg) e enriquecido com P (BMg-P), biocarvão modificado com AlCl_3 (BAI) e enriquecido com P (BAI-P).



Fonte: A autora (2022).

Com a modificação dos biocarvões, pela dopagem, houve o surgimento de bandas em

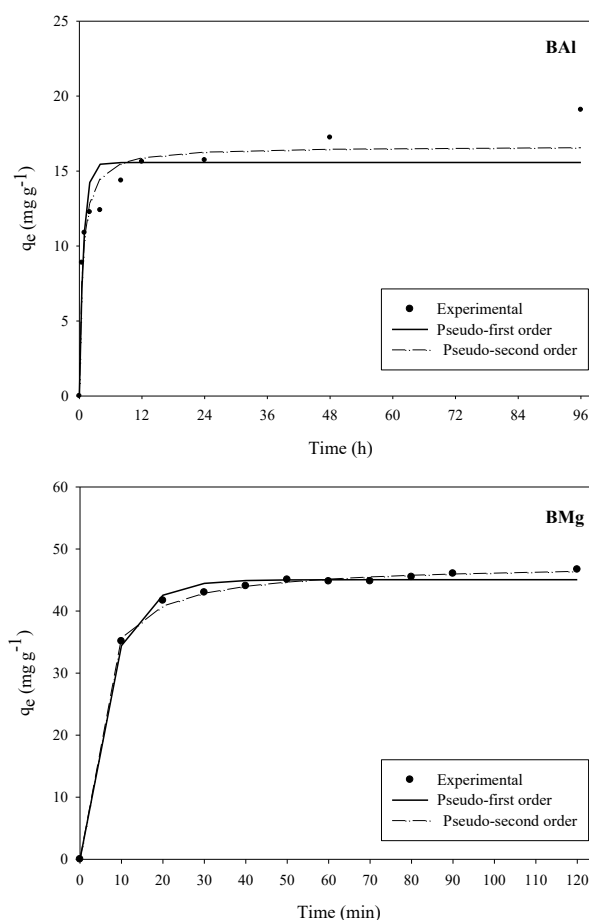
446, 570 e 3.695 cm^{-1} , que foram atribuídas ao modo vibracional das ligações Mg-O, O-Mg-O e Mg-OH no BMg, respectivamente (CUI et al., 2016; DENG et al., 2021; WAN et al., 2012). Enquanto no material BA1, as bandas localizadas próximas à 560 cm^{-1} estão relacionadas a vibração da ligação Al-O (WAN et al., 2012). O enriquecimento dos biocarvões com P levou ao aparecimento de bandas relacionadas à grupos fosfatados apenas no BMg (BMg-P) em 560 e 997 cm^{-1} correspondentes ao modo vibracional de ligações PO_4^{3-} , e em 862 cm^{-1} atribuída às ligações HPO_4^{2-} (IVANETS et al., 2016).

3.2 Estudo de sorção de P

3.2.1 Cinética de sorção

As reações de sorção de P ocorreram em tempos diferentes entre os biocarvões e consistiram em dois estágios (Figura 7). O BA1-P apresentou, no primeiro estágio, maior sorção nas 12 h iniciais, atingindo aproximadamente 82% da capacidade deste material e, posteriormente, no segundo estágio, a sorção seguiu lentamente até atingir o equilíbrio ($\sim 16,66\text{ mg g}^{-1}$) (Tabela 1). Enquanto no BMg-P, cerca de 90% da capacidade de sorção foi saturada logo nos primeiros 20 min, atingindo equilíbrio aos 40 min ($\sim 47,69\text{ mg g}^{-1}$). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem demonstrou melhor ajuste aos dados experimentais para ambos os biocarvões, com R^2 igual a 0.94 e 1.0 para o BA1-P e BMg-P, respectivamente.

Figura 7 - Cinética de sorção de P nos biocarvões tratados com AlCl_3 (BAI-P) e MgCl_2 (BMg-P).



Fonte: A autora (2022).

Tabela 1 - Parâmetros da cinética de sorção de P no BAI-P e BMg-P conforme os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Model	Parameter 1	Parameter 2	R ²
BAI-P			
Pseudo-primeira ordem	$K_1 = 1.23 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$q_1 = 15.57 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.87
Pseudo-segunda ordem	$K_2 = 0.10 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$q_2 = 16.66 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.94
BMg-P			
Pseudo-primeira ordem	$K_1 = 0.14 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$q_1 = 45.05 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.99
Pseudo-segunda ordem	$K_2 = 0.01 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$q_2 = 47.69 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.00

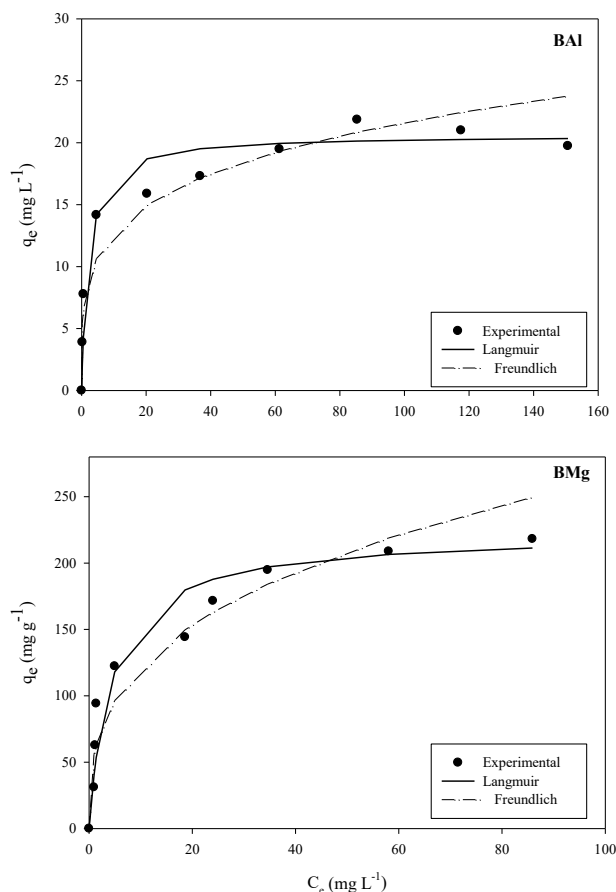
K_1 e K_2 = constantes relacionadas a taxa de sorção; q_1 e q_2 = quantidades de P sorvidas por g de biocarvão no equilíbrio. Fonte: A autora (2022).

3.2.2 Isotermas de sorção

A isoterma de Langmuir foi o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, tanto para o BAI-P como BMg-P, com R^2 igual à 0,99 para ambos (Figura 8). De acordo com o modelo, a capacidade máxima de sorção de P (CMSP) do BAI-P foi de

20,62 mg g⁻¹, enquanto para o BMg-P foi igual à 222,22 mg g⁻¹ (Figura 8). Porém, BAl-P apresentou energia de sorção (K_L) maior (0,48 mg L⁻¹) que o BMg-P (0,23 mg L⁻¹) (Tabela 2).

Figura 8 - Isotermas de sorção de P nos biocarvões tratados com AlCl₃ (BAl-P) e MgCl₂ (BMg-P).



Fonte: A autora (2022).

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de sorção de P no BAl-P e BMg-P conforme os modelos de Langmuir e Freundlich.

Model	Parameter 1	Parameter 2	R ²
BAl-P			
Langmuir	$K_L = 0.48$ (mg L ⁻¹)	$CMAP = 20.62$ (mg g ⁻¹)	0.99
Freundlich	$K_F = 7.49$ (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ L g ⁻¹)	$n = 4.34$	0.90
BMg-P			
Langmuir	$K_L = 0.23$ (mg L ⁻¹)	$CMAP = 222.22$ (mg g ⁻¹)	0.99
Freundlich	$K_F = 56.32$ (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ L g ⁻¹)	$n = 2.99$	0.82

K_L e K_F = constantes de Langmuir e de Freundlich, respectivamente; CMSP = capacidade máxima de sorção de P; n = constante relacionada à intensidade da sorção. Fonte: A autora (2022).

3.3 Caracterização de teores solúveis de P das fontes fosfatadas

O BAl-P, contendo 1,9 %, m/m (dag/kg) de P total, apresentou solubilidade em CNA+H₂O de 53,1% em relação ao teor total, porém a solubilidade foi baixa em água e AC, apenas 0,5 e 3,0%, respectivamente (Tabela 3). Consequentemente, o maior teor de P lixiviado nas extrações sequenciais foi de 50,4%, em CNA+H₂O, e somente 0,2% em água e 2,2% em AC, ou seja, quase a metade da concentração total de P do BAl-P é insolúvel nesses extratores (47,3%).

Tabela 3 - Teores totais e solúveis de P em água (PH₂O), citrato neutro de amônio mais água (PNAC+H₂O) e ácido cítrico 2% (PCA) das fontes fosfatadas.

Source ^a	P CONTENTS				
	P Total	PH ₂ O	PNAC+H ₂ O	PCA	
	% m m ⁻¹		% total		
BAl-P	1.86±0.29 ^b	0.47±0.11	53.10±1.15	3.01±0.14	
BMg-P	8.00±0.52	15.73±0.87	99.47±0.85	98.28±0.92	
ST	20.47±0.32	82.23±2.94	94.82±0.73	85.08±2.84	
	% total	PH ₂ O	PNAC+H ₂ O	PCA	P Insoluble ^c
			% total		%
BAl-P	100	0.15±0.04	50.40±0.42	2.17±0.12	47.28
BMg-P	100	11.26±0.51	87.52±1.24	1.21±0.08	0
ST	100	69.68±10.90	23.89±7.66	0.50±0.19	5.93

^a Fontes fosfatadas: biocarvão modificado com AlCl₃ e enriquecido com P (BAl-P); biocarvão modificado com MgCl₂ e enriquecido com P (BMg-P); superfosfato triplo (ST); ^b Desvio padrão; ^c Teor de P insolúvel obtido pela diferença entre o P-total e as extrações sequenciais em H₂O, CNA+H₂O e AC a partir de uma única amostra para cada fonte. Fonte: A autora (2022).

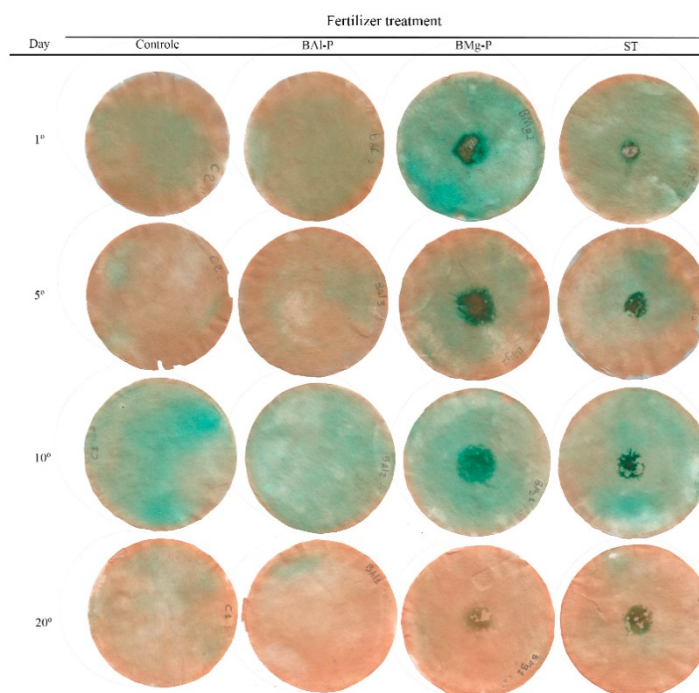
Comparada à fonte BAl-P, o BMg-P apresentou teor total de P superior, igual à 8,0%. Quanto aos teores solúveis, a solubilidade de P foi menor em água (15,7%), por outro lado, extrações feitas em CNA+H₂O e AC demonstraram alta solubilidade, com 99,5 e 98,3% da concentração total, respectivamente. Nas extrações sequenciais, o maior teor de P extraído foi também em CNA+H₂O, igual à 87,5% do total, o restante em água (11,3%) e AC (1,2%), caracterizada então como uma fonte totalmente solúvel.

Já o fertilizante de referência, ST, apresentou elevada solubilidade de P em todos extratores, porém menor quando comparado ao BMg-P em CNA+H₂O (94,8%) e AC (85,1%). Ao contrário das fontes BMg-P e BAl-P, nas extrações sequenciais, a maior extração de P ocorreu em água (69,7%), e apenas 23,9% em CNA+H₂O e 0,5% em AC, com teor insolúvel de aproximadamente 5,9% nos extratores usados.

3.4 Difusibilidade de P

A zona de difusão de P foi visualizada apenas para os fertilizantes BMg-P e ST. Para o BAl-P e tratamento controle (sem adição de P) não foi visível o fenômeno. Observou-se que a difusibilidade de P entre os tratamentos foi diferente ao longo do período de incubação. No BMg-P houve aumento do halo (verde escuro) ao redor do local de deposição do fertilizante até o 10º d após aplicação, com incremento de cerca de 150% de difusibilidade em relação ao 1º d (26%), porém no 20º d ocorreu redução (18%). Já no ST, houve aumento do raio de difusão até o final do período de incubação, com incremento de aproximadamente 397% comparado ao 1º d (1%). A difusibilidade de P do ST foi significativamente superior a do BMg-P, com diferença de 120% no 10º d, a qual aumentou até o final da incubação.

Figura 9 - Difusibilidade de P de fontes fosfatadas no 1º, 5º, 10º e 20º dia após aplicação. Fontes fosfatadas: biocarvão modificado com AlCl_3 e enriquecido com P (BAl-P); biocarvão modificado com MgCl_2 e enriquecido com P (BMg-P); superfosfato triplo (ST).



Fonte: A autora (2022).

3.5 Eficiência agronômica dos fertilizantes

O BMg-P e ST promoveram maior produção de massa de matéria seca (mMS) e maior absorção de P no milho e na soja, nas diferentes doses (50 e 200 mg dm^{-1}) e, logo, os

resultados superiores foram obtidos com a aplicação das fontes em dose maior. Estatisticamente não houve diferença entre BMg-P e ST no rendimento de biomassa e na absorção de P quando aplicados em dose alta nas duas culturas (Tabela 4). Entretanto, na menor dose, o BMg-P promoveu maiores resultados, inclusive superior ao BAl-P aplicado em dose alta. As plantas adubadas com BAl-P apresentaram produção de mMS e absorção de P semelhantes ao tratamento controle, com resultados até mesmo menores quando aplicado em dose baixa, especialmente na cultura do milho.

Tabela 4 - Valores médios de massa de matéria seca da parte aérea (mMS), teor e conteúdo de P, taxa de recuperação e disponibilidade de P ao final do cultivo de cada cultura, em resposta à adubação com fontes fosfatadas aplicadas em duas doses (50 e 200 mg dm⁻³) e ausência de P (controle).

Treatment	Maize	Soybean	Total	Maize	Soybean	Total
	mMS (g pot ⁻¹)			P content (g Kg ⁻¹)		
Control	2.14 c	1.37 b	3.51 c	1.14 b	1.10 a	-
BAl-P-50	2.04 c	1.45 b	3.49 c	1.09 b	1.02 a	-
BMg-P-50	2.28 b	1.72 a	4.00 b	1.13 b	1.06 a	-
ST-50	2.07 c	1.65 a	3.72 b	1.11 b	1.03 a	-
BAl-P-200	2.31 b	1.58 b	3.89 b	1.10 b	1.02 a	-
BMg-P-200	2.70 a	1.85 a	4.55 a	1.39 a	1.05 a	-
ST-P-200	2.96 a	1.87 a	4.82 a	1.18 b	1.08 a	-
	P uptake (mg pot ⁻¹)			P recovery (%)		
Control	2.43 b	1.51 b	3.93 c	-	-	-
BAl-P-50	2.22 c	1.45 b	3.67 c	-0.43 b	-0.12 a	-0.54 b
BMg-P-50	2.56 b	1.83 a	4.39 b	0.26 a	0.65 a	0.91 a
ST-50	2.29 c	1.70 b	4.00 c	-0.27 b	0.40 a	0.13 b
BAl-P-200	2.53 b	1.62 b	4.15 b	0.05 b	0.06 a	0.11 b
BMg-P-200	3.75 a	1.94 a	5.69 a	0.66 a	0.22 a	0.88 a
ST-P-200	3.50 a	2.01 a	5.51 a	0.54 a	0.26 a	0.79 a
	P available (mg dm ⁻³)					
Control	0.13 c	0.05 c	0.09 b ^a			
BAl-P-50	0.97 b	0.56 b	0.41 b			
BMg-P-50	0.70 b	0.66 b	0.04 b			
ST-50	0.93 b	0.82 b	0.11 b			
BAl-P-200	6.82 a	3.87 a	2.95 a			
BMg-P-200	6.09 a	4.71 a	1.38 b			
ST-P-200	7.98 a	4.94 a	3.04 a			

Médias seguidas por letras distintas, nas colunas, indicam diferença significativa conforme o teste Scott-Knott à 5% de probabilidade. ^a Diferença de disponibilidade de P entre os cultivos de milho e soja. Fonte: A autora (2022).

O teor de P da parte aérea não diferenciou os fertilizantes, independentemente da dose, exceto no milho, no qual a dose mais elevada de BMg-P promoveu maior teor de P. Quanto à

taxa de recuperação de P (TRP), as culturas apresentaram valores bastante baixos, principalmente quando adubadas com BAl-P. As adubações com BMg-P e ST em dose alta promoveram maior TRP, com 0,66 e 0,54% pelo milho e 0,22 e 0,26% pela soja, respectivamente. Já na menor dose observou-se maiores TRP pela soja, inclusive maior do que quando aplicados em dose maior, em 0,65 e 0,40%, na mesma ordem. Enquanto no milho, a adubação com BMg-P proporcionou resultado superior, com TRP de 0,26%.

A disponibilidade de P no solo após cada cultivo foi significativamente superior na dose maior, porém sem diferença entre os fertilizantes. O solo adubado com dose maior apresentou em média $6,96 \text{ mg dm}^{-1}$ após o cultivo de milho e $4,51 \text{ mg dm}^{-1}$ após o cultivo da soja. Enquanto na adubação em dose menor, o teor de P disponível médio foi de $0,87 \text{ mg dm}^{-1}$ e $0,68 \text{ mg dm}^{-1}$, respectivamente. No tratamento controle, como esperado, a disponibilidade de P foi expressivamente inferior.

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos biocarvões

Os biocarvões modificados com dopagem metálica possuem superfície mais irregular comparados ao material puro, aspecto que contribui com incremento de área superficial específica (ASE) e porosidade (YIN et al., 2018). Os sais AlCl_3 e MgCl_2 , usados na modificação, atuam como agentes ativadores durante a liberação de água e outros compostos ao longo da pirólise, resultando em materiais com alta área superficial específica (ASE) e porosidade mais desenvolvida (DENG et al., 2021; ZHANG et al., 2012).

Durante a carbonização, os AlCl_3 e MgCl_2 passam por uma sequência de reações como $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{AlO(OH)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgO}$, respectivamente, com a liberação das formas gasosas de HCl e H_2O (LI et al., 2016b). As superfícies dos biocarvões modificados com os respectivos cátions tornam-se carregadas por esses compostos de Al e Mg, podendo ser vistos como pequenas partículas nas imagens de MEV (YIN et al., 2018; ZHANG et al., 2016), principalmente no BMg, os quais funcionam como sítios de sorção. A intensidade dos espectros referentes ao Al, Mg e O dada pelo EDS confirmam a existência desses compostos nos materiais, sendo os MgCl_2 e AlCl_3 seus precursores.

No biocarvão puro (B-P), apesar de baixa, a interação de P foi associada ao Ca proveniente da biomassa, pois é um elemento mineral essencial para o crescimento das plantas (LI et al., 2016a). Enquanto no BMg-P houve interação entre P e Mg na forma de precipitados, atribuídos a formação dos compostos $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 e KMgPO_4 conforme os resultados do DRX. Esses compostos também foram relatados por outros trabalhos (SHIN et al., 2020; YAO et al., 2013; ZHANG et al., 2016).

Os biocarvões apresentaram estrutura cristalina bastante diversificada, tendo apenas o SiO_2 em comum, composto normalmente encontrado nos biocarvões (KIZITO et al., 2017), assim como o CaCO_3 em biocarvões puros (YIN et al., 2018). Como o Ca, Si também é proveniente da biomassa e foram consistentes com os resultados da composição elementar gerada pelo EDS. A partir desses elementos, os minerais SiO_2 e CaCO_3 são formados durante a pirólise.

É amplamente relatado pela literatura a presença de algumas fases como AlOOH , MgO , Mg(OH)_2 e MgCl_2 em biocarvões modificados com Al e Mg (DENG et al., 2021; PINTO et al., 2019b; YIN et al., 2018; ZHENG et al., 2020). Outros compostos, como Al(OH)_3 e Al_2O_3 , apesar de apresentarem sinais fracos de difração em razão da baixa

cristalinidade ou baixa concentração, podem ser comumente encontrados de forma mais dispersa (ZHENG et al., 2020). A composição elementar obtida com o EDS respalda a presença desses minerais identificados nos biocarvões modificados.

Minerais contendo P foram encontrados apenas no BMg-P, em fases como $Mg_3(PO_4)_2$, $MgHPO_4$ e $KMgPO_4$. Isso permite inferir que a sorção de P nesse material não ocorre apenas ligado à superfície, mas também reage com os compostos de Mg formando precipitados, como facilmente visualizados nas imagens de MEV. Zhang et al. (2016) relataram que a principal forma de sorção de fosfato em nanocompósitos de carbono modificado com Mg foi como $Mg_3(PO_4)_2$ e $MgHPO_4$, presentes como nanocristais na superfície do material, o que sugere ter ocorrido neste trabalho.

Os biocarvões apresentaram grupamentos funcionais em comum, tais como carboxílicos, fenólicos, aldeídos e ésteres. A presença de estiramentos C=C (ligações aromáticas) indica que a pirólise da biomassa leva ao processo de aromatização do material, propriedade comum em biocarvões. A modificação catiônica promoveu a formação de bandas de absorção, inclusive com algumas bandas mais intensas, indicando maior abundância de grupamentos nos biocarvões modificados em comparação ao puro (DENG et al., 2021). O aumento da intensidade das bandas significa que mais grupos funcionais contendo O foram formados (CUI et al., 2016; DENG et al., 2021). De fato, bandas de absorção características de oxihidróxidos de Mg e óxidos de Al foram identificadas, corroborando a presença desses compostos no DRX e EDS. O desaparecimento de tais bandas (Mg-OH, O-Mg-O e Mg-O) e o surgimento de picos mais intensos de grupos fosfatados no BMg-P, possivelmente indicam interações entre Mg-OH, O-Mg-O, Mg-O e íons de P, porém ausentes com os compostos de Al no BAl.

4.2 Estudo da sorção de P

A taxa de sorção de P nos biocarvões modificados foi consideravelmente maior no primeiro estágio, etapa em que as reações acontecem predominantemente na superfície do material, onde o P passa a ocupar os sítios de sorção presentes e, conforme diminui os sítios disponíveis e a concentração de P na solução, a sorção torna-se mais lenta, passando a ocorrer no interior dos poros, etapa relacionada ao segundo estágio, seguindo até atingir o tempo de equilíbrio (PINTO et al., 2019b). A rápida sorção no BMg provavelmente esteja relacionada à maior abundância de sítios de sorção disponíveis comparado a do BAl e, por isso, a sorção foi mais acelerada.

O ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais auxilia a compreensão sobre os principais mecanismos de sorção de P nas superfícies dos biocarvões. Visto que pseudo-segunda ordem foi o modelo cinético que apresentou melhor ajuste, significa que a sorção de P ocorreu em monocamada e foi controlada por mecanismos de quimissorção (LALLEY et al., 2016; YIN et al., 2018). O ajuste à isoterma de Langmuir denota também que a sorção de P ocorreu na forma de monocamada na superfície, porém com número limitado de sítios, os quais apresentam mesma energia de sorção (PENG et al., 2019).

Adicionalmente, a isoterma de Langmuir permite prever a CMSP que cada biocarvão possui, ou seja, ponto em que todos os sítios disponíveis estão ocupados com P. O BMg apresentou capacidade quase 11 vezes superior à do BAl em sorver P, provavelmente está relacionada a presença de sítios de sorção disponíveis em número muito maior nesse material, como já comentado. Apesar da CMSP significativamente superior, a energia de sorção no BMg é menor, quase a metade da apresentada pelo BAl, o que significa que a dessorção de P pelo BMg ocorre mais facilmente comparado a do BAl.

4.3 Estudo de liberação (dessorção) de P dos fertilizantes fosfatados

A dessorção ou liberação de P de fertilizantes fosfatados é fortemente influenciada pelo pH do meio, a partir do uso de extratores é possível determinar a velocidade de liberação em função da solubilidade das fontes. A solubilidade muito baixa em água significa que a liberação de P é lenta em curto período de tempo, isso permite considerar o BAl-P como uma fonte de liberação lenta, ao contrário do ST, fonte altamente solúvel em água, com P prontamente disponível, favorecendo a sua fixação em solos ácidos e menor disponibilidade para as plantas (LUSTOSA FILHO et al., 2020).

Por outro lado, o BMg-P apresentou alta solubilidade tanto em condição neutra como ácida, inclusive superior ao ST em ambas condições. Maioria das pesquisas relatam que a condição ácida é mais favorável à liberação de P por diferentes biocarvões modificados com Mg e enriquecidos com P (BRETON et al., 2021; LI et al., 2018; SHIN et al., 2020), porém somente essa condição não foi vista no presente trabalho, pois os teores de P_{CNA+H_2O} e P_{AC} foram semelhantes, possivelmente pode estar relacionado à existência de compostos solúveis na condição neutra, entretanto ausentes em outros biocarvões.

Ademais, BMg-P apresentou baixa solubilidade em água, o que demonstra que esse material possui duas fases de liberação de P, uma mais rápida e outra mais lenta dependendo do pH do meio. A liberação rápida está associada à compostos mais solúveis, cujas ligações

são mais fracas, correspondendo ao P prontamente disponível. De modo contrário, a liberação lenta está relacionada a compostos menos solúveis que apresentam fortes ligações, como as formas $Mg_3(PO_4)_2$, $MgHPO_4$ e $KMgPO_4$ precipitadas no BMg-P, as quais são solúveis em meio ácido (SHIN et al., 2020; YAO et al., 2013).

Diante dos teores solúveis encontrados, pode-se considerar o BMg-P uma potencial fonte de liberação lenta de P, além de fornecer uma pequena fração prontamente disponível, importante para o desenvolvimento inicial das plantas, a maior parte do P sorvido está associado a forma de liberação lenta, podendo então fornecer P por longos períodos. Entretanto, em solos ácidos, pode deixar de apresentar mecanismo de liberação lenta e passar a se comportar como uma fonte solúvel, assim como o ST (BRETON et al., 2021), destacando então a importância da correção do pH do solo. Pois, o pH é um fator determinante na distribuição de P entre os componentes de liberação rápida e lenta (BRETON et al., 2021).

A insolubilidade de P constatada no BA1-P através das extrações sequenciais pode ser associada aos resultados obtidos com a isoterma de Langmuir, cujo material apresentou o dobro de energia de sorção de P comparado ao BMg-P, a qual apresentou-se totalmente solúvel. Segundo Novais et al. (2018b), maior energia de sorção corresponde às ligações mais fortes e, logo, são mais difíceis de serem quebradas para haver a dessorção de P. De acordo com Ren et al. (2015), a forte interação entre adsorbato e adsorvente resulta em baixa dessorção. Então, pode-se inferir que BA1-P apresentou interação muito forte com o P, a ponto de não ter havido liberação deste elemento, como visto no teste colorimétrico de difusibilidade de P. Por outro lado, BMg-P apresentou menor interação e com isso maior dessorção de P, visualizado pela zona de difusão no mesmo teste, assim como no ST.

4.4 Eficiência agronômica dos fertilizantes

Os fertilizantes BMg-P e ST apresentaram, no geral, eficiência agronômica semelhante no cultivo sucessivo de milho-soja. Quando diferiram estatisticamente, o BMg-P demonstrou eficiência superior à fonte solúvel de referência, apesar de apresentar liberação de P mais lenta quando comparados. Pinto et al. (2019b) constataram além de P, também a dessorção de Mg em um teste de lixiviação usando biocarvão de cenoura modificado com Mg e enriquecido com P. O Mg além de fazer parte de vários processos fisiológicos e bioquímicos, desempenha também papel importante na ativação de quase todas as reações que envolvem a transferência de fosfato (FAGERIA, 2001). Logo, o teor Mg disponível pode ser um fator limitante para a absorção de P.

Considerando que em todos os tratamentos havia a mesma concentração inicial de Mg, proveniente da calagem, o provável acréscimo de Mg liberado pela fonte BMg-P favoreceu a absorção de P, compensando então, em termos quantitativos, o teor de P prontamente disponível do ST, claramente visto na dose menor pelas duas culturas. Adicionalmente, diante da importância do Mg no desenvolvimento das plantas, a maior produção de mMS do milho e da soja pode estar também relacionada ao fornecimento deste nutriente, além do P pelo BMg-P. Esse sinergismo entre Mg x P também foi visto por Lustosa Filho et al. (2020), ao adicionarem Mg em fertilizantes fosfatados a base de biocarvão, os autores constataram maior rendimento de mMS de capim Marandu. A partir desses resultados, pode-se concluir que o fornecimento de Mg via fertilizantes fosfatados, neste caso o BMg-P do presente trabalho, promove melhor eficiência de uso do P pelas plantas.

Ao contrário do BMg-P e ST, a adubação com BAl-P gerou resultados agronômicos semelhantes ao tratamento controle (ausência de P), o que já era esperado, diante da ausência de difusão de P no teste colorimétrico. No estudo de dessorção foi comentado sobre a alta energia de sorção e a insolubilidade apresentada pelo BAl-P, essas condições podem estar diretamente relacionadas ao baixo fornecimento de P por essa fonte para as culturas. Contudo, o teor de P disponível no solo foi muito próximo entre os tratamentos nas doses aplicadas, o que não condiz com os resultados anteriormente comentados. Provavelmente superestimou-se o teor de P em função do extrator (Mehlich-1) utilizado para a determinação, portanto inadequado para a condição de estudo. Conforme Schlindwein et al. (2011), esse método de extração consiste na utilização de ácidos fortes, os quais promovem a dissolução de fosfatos de baixa solubilidade, ou seja, extraem o P que não está disponível para as plantas.

Por outro lado, o baixo fornecimento de P talvez não seja a única causa de menor rendimento de mMS e absorção das culturas adubadas com BAl-P, mas pode estar relacionado também aos efeitos nocivos do Al no desenvolvimento vegetal. Apesar de trabalhos relatarem a redução da toxicidade de Al no solo com o uso de biocarvões puros (SHETTY et al., 2021), a modificação com Al pode afetar o crescimento das plantas e a atividade microbiológica do solo devido aos efeitos tóxicos deste elemento e a acidificação do solo (MARCINČZYK et al., 2022). Porém, ainda não há esclarecimentos sobre essas questões, pois na literatura nenhum trabalho foi encontrado utilizando biocarvão modificado com Al e enriquecido com P como fertilizante fosfatado, o que leva à necessidade de mais investigações nessa área.

5 CONCLUSÕES

A modificação do biocarvão com dopagem metálica eleva significativamente a capacidade de sorção de P pelo material;

As temperaturas ótimas de sorção de P para os materiais BAl e BMg são 442°C e 460°C, respectivamente;

O MgCl_2 é o tratamento que promove maior capacidade de sorção de P no biocarvão de tabaco;

A dopagem catiônica altera a estrutura cristalina dos biocarvões e promove o aumento da abundância de grupamentos funcionais presentes na superfície, os quais funcionam como sítios de sorção de P;

A fonte BMg-P apresenta eficiência agrônômica equiparável ao superfosfato triplo no cultivo sucessivo milho-soja, com potencial para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de P;

O material BMg-P possui potencial para ser utilizado na confecção de filtros visando o tratamento de efluentes contaminados com P e a reutilização como fertilizante fosfatado de elevada eficiência agrônômica.

REFERÊNCIAS

- AGNIESZKA, P. C.; OLEJNIK, A.; CYPLIK, P.; DACH, J.; CZARNECKI, Z. The kinetics of nicotine degradation, enzyme activities and genotoxic potential in the characterization of tobacco waste composting. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5037–5044, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.053.
- ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- BALLOTIN, F. C.; SANTOS, W. O.; BARROS, M. V. A.; MATTIELLO, E. M.; MENDONÇA, A. C.; SILVA, R. C. Nitric acid as a cold extractor of total nutrient contents from mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 52, n. 20, p. 2578–2587, 2021. DOI: 10.1080/00103624.2021.1953055.
- BARRETO, M. S. C.; MATTIELLO, E. M.; SANTOS, W. O.; MELO, L. C. A.; VERGÜTZ, L.; NOVAIS, R. F. Agronomic efficiency of phosphate fertilizers produced by the re-use of a metallurgical acid residue. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 1–7, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.075.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, v. 21, n. 113, p. 73–85, 1974.
- BRETON, L. A.; MAHDI, Z.; PRATT, C.; HANANDEH, A. E. Modification of hardwood derived biochar to improve phosphorus adsorption. **Environments - MDPI**, v. 8, n. 5, p. 41, 2021. DOI: 10.3390/environments8050041.
- CARDOSO, C. R.; ATAIDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49-57, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.10.029.
- CUI, X.; DAI, X.; KHAN, K. Y.; LI, T.; YANG, X.; HE, Z. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 1123–1132, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.072.
- DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J. Phosphorus diffusion from fertilizer: visualization, chemical measurements, and modeling. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, n. 3, p. 832–842, 2014. DOI: 10.2136/sssaj2013.07.0293.
- DENG, Y.; LI, M.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; JIANG, K.; TIAN, J.; ZHANG, Y.; NI, F. 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. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105079.
- ENDERS, A.; LEHMANN, J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, n. 7, p. 1042–1052, 2012. DOI: 10.1080/00103624.2012.656167.

FAGERIA, V. D. Nutrient interactions in crop plants. **Journal of Plant Nutrition**, v. 24, n. 8, p. 1269–1290, 2001. DOI: 10.1081/PLN-100106981.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in losungen. **Journal Physical-Chemical**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1906. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723

HAN, E. Y.; KIM, B. K.; KIM, H. B.; KIM, J. G.; LEE, J. Y.; BAEK, K. Reduction of nitrate using biochar synthesized by Co-Pyrolyzing sawdust and iron oxide. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118028, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118028.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999. DOI: 10.1016/S0921-3449(98)00053-6.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002. DOI: 10.1023/A:1021304828010.

IVANETS, A. I.; KITIKOVA, N. V.; SHASHKOVA, I. L.; OLEKSIENKO, O. V.; LEVCHUK, I.; SILLANPÄÄ, M. Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 246–253, 2016. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.01.005.

JUNG, K. W.; AHN, K. H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1029–1032, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.10.008.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; HWANG, M. J.; KIM, K.; AHN, K. H. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl_2 as electrolyte. **Bioresource technology**, v. 198, p. 603–610, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.068.

KIZITO, S.; LUO, H.; WU, S.; AJMAL, Z.; LV, T.; DONG, R. Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 260–267, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.06.057.

KUMAR, S.; KUMAR, S.; MOHAPATRA, T. Interaction Between Macro- and Micro-Nutrients in Plants. **Frontiers in Plant Science**, v. 12, p. 665583, 2021. DOI: 10.3389/fpls.2021.665583.

LALLEY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M.N. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1386–1396, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.114.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LI, R.; WANG, J.J.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K.; DU, D.; DANG, P.; HUANG, Q.;

ZHANG, Y.; WANG, L. Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasibility in phosphorus recycling. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 526–536, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.092.

LI, R.; WANG, J.J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; GASTON, L. A.; LAHORI, A. H.; MAHAR, A. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 121-129, 2016. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.151.

LI, R.; WANG, J.J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; LAHORI, A. H.; MAHAR, A. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 209–214, 2016. b. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.125.

LUSTOSA FILHO, J. F.; CARNEIRO, J. S. S.; BARBOSA, C. F.; LIMA, K. P.; LEITE, A. A.; MELO, L. C. A. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136028, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136028.

MARCIŃCZYK, M.; OK, Y. S.; OLESZCZUK, P. From waste to fertilizer: Nutrient recovery from wastewater by pristine and engineered biochars. **Chemosphere**, v. 306, p. 135310, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135310.

MILLER, R. O.; KALRA, Y. Nitric-perchloric acid wet digestion in an open vessel. **Handbook of reference methods for plant analysis**, p. 57–61, 1998.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**, 2017. p. 220.

NOVAIS, S. V.; ZENERO, M. D. O.; TRONTO, J.; CONZ, R. F.; CERRI, C. E. P. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 36-44, 2018. a. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.088.

NOVAIS, S. V.; ZENERO, M. D. O.; BARRETO, M. S. C.; MONTES, C. R.; CERRI, C. E. P. Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 825–835, 2018. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.246.

NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. Ensaio em ambiente controlado. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W. E.; ARAÚJO, J. D.; LOURENÇO, S. **Método de pesquisa em fertilidade de solos Brasília**: Embrapa-SEA, 1991. p. 189-253.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

PENG, Y.; SUN, Y.; SUN, R.; ZHOU, Y.; TSANG, D. C. W.; CHEN, Q. Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr)oxides-Biochars to maximize phosphate removal via response surface model. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117770, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117770.

PINTO, M. C. E.; SILVA, D. D.; GOMES, A. L. A.; LEITE, V. S. A.; MORAES, A. R. F.;

NOVAIS, R. F.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Film based on magnesium impregnated biochar/cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5620–5627, 2019. a. DOI: 10.1039/c8ra06655h.

PINTO, M. C. E.; SILVA, D. D.; GOMES, A. L. A.; SANTOS, R. M. M.; COUTO, R. A. A.; NOVAIS, R. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 36–46, 2019. b. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.012.

R Core Team. **R: A language and environment for statistical computing**. 2019. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 08 jul. 2022.

REN, J.; LI, N.; LI, L.; AN, J. K.; ZHAO, L.; REN, N. Q. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 119–125, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.071.

RAJAPAKSHA, A. U.; CHEN S. S.; TSANG, D. C.; ZHANG, M.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276–291, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.043.

ROY, E. D.; RICHARDS, P. D.; MARTINELLI LA, C. L. D.; LINS, S. R. M.; VAZQUEZ, F. F.; WILLIG, E.; SPERA, A. S.; VANWEY, L. K.; PORTER, S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. **Nature plants**, v. 2, p. 1–6, 2016. DOI: 10.1038/nplants201643.

SCHLINDWEIN, J. A.; BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Soil phosphorus available for crops and grasses extracted with three soil-test methods in Southern Brazilian soils amended with phosphate rock. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 42, n. 3, p. 283–292, 2011. DOI: 10.1080/00103624.2011.538881.

SHETTY, R.; VIDYA, C. S. N.; PRAKASH, N. B.; LUX, A.; VACULÍK, M. Aluminum toxicity in plants and its possible mitigation in acid soils by biochar: A review. **Science of the Total Environment**, v. 765, p. 142744, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142744.

SHIN, H.; TIWARI, D.; KIM, D. J. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101484, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101484.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2009. 819 p.

TAKAYA, C. A.; FLETCHER, L. A.; SINGH, S.; ANYIKUDE, K. U.; ROSS, A. B. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. **Chemosphere**, v. 145, p. 518–527, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.052.

WAN, D.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J.; LI, S.; ZHANG, J. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 241–247, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.088.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Tobacco: Poisoning our planet**. 2022.

Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240051287>. Acesso em: 06 jan. 2023.

WU, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; DING, X. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. **Environmental Pollution**, v. 261, p. 114223, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114223.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8700–8708, 2013. DOI: 10.1021/es4012977.

YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 230–240, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.117.

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**, v. 210, p. 26–32, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.052.

ZHANG, Y.; GUO, X.; YAO, Y.; WU, F.; ZHANG, C.; LU, J. Synthesis of Mg-decorated carbon nanocomposites from mesocarbon microbeads (mcmb) graphite: application for wastewater treatment. **ACS Omega**, v. 1, n. 3, p. 417–423, 2016. DOI: 10.1021/acsomega.6b00073.

ZHENG, Q.; YANG, L.; SONG, D.; ZHANG, S.; WU, H.; LI, S.; WANG, X. High adsorption capacity of Mg–Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil. **Chemosphere**, v. 259, p. 127469, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127469.

Apêndice A – Análise de variância dos dados do ensaio agronômico

Tabela 5. Análise de variância da massa de matéria seca da parte aérea (mMS), teor e conteúdo de P, taxa de recuperação e disponibilidade de P ao final do cultivo de cada cultura.

Variation source	GL	Means squares				
		mMS (g pot ⁻¹)	P content (g kg ⁻¹)	P uptake (mg pot ⁻¹)	P recovery (%)	P available (mg dm ⁻³)
MAIZE						
Treatments	6	0.4804*	0.0445*	1.4987*	0.6338*	46.6027*
Blocks	3	0.0336 ^{ns}	0.0043 ^{ns}	0.0450 ^{ns}	0.2748 ^{ns}	0.8986 ^{ns}
Residue	18	0.0217	0.0018	0.0297	0.1029	0.7708
C.V. (%)	-	6.26	3.65	6.26	278.09	26.04
P (Shapiro-Wilk)	-	0.1637	0.1941	0.0634 ^a	0.2361	0.0070
P (Levene)	-	0.0863	0.5556	0.1101	0.0996	0.4845
SOYBEAN						
Treatments	6	0.1425*	0.0040 ^{ns}	0.1847*	0.2691 ^{ns}	18.7835*
Blocks	3	0.1073*	0.0013 ^{ns}	0.1358 ^{ns}	0.5974*	0.1155 ^{ns}
Residue	18	0.0324	0.0025	0.0503	0.1643	0.0945
C.V. (%)	-	10.97	4.71	13.01	194.36	13.81
P (Shapiro-Wilk)	-	0.4012	0.9618	0.4294	0.0209	0.0083
P (Levene)	-	0.2935	0.0949	0.7729	0.0037	0.2916

* significativo p<0,05; ^{ns} não significativo pelo teste F; ^a Variável significativa pelo teste Kolmogorov-Smirnov. Fonte: A autora (2022).