

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

CAMILA BARBIERO SIQUEIRA

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO E
POTÁSSIO EM BIOCÁRVÕES**

**ALEGRE-ES
2023**

CAMILA BARBIERO SIQUEIRA

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO E
POTÁSSIO EM BIOCÁRVÕES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Renato Ribeiro
Passos

Coorientador: Dr. Danilo Andrade
Santos

ALEGRE-ES
2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

Sa Siqueira, Camila Barbiero, 1996-
Ácidos orgânicos e solubilização de fósforo e potássio em biocarvões / Camila Barbiero Siqueira. - 2023.
49 f. : il.

Orientador: Renato Ribeiro Passos.
Coorientador: Danilo Andrade Santos.
Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Biochar. 2. Resíduos orgânicos. 3. Macronutrientes. I. Passos, Renato Ribeiro. II. Santos, Danilo Andrade. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 63

CAMILA BARBIERO SIQUEIRA

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO E
POTÁSSIO EM BIOCÁRVÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção do título de Mestre em Agronomia na área de concentração de Solo e Água e Interação com Plantas.

Aprovada em 30 de outubro de 2023

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Danilo Andrade Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Prof. Dr. Diego Lang Burak
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Prof. Dr. Maurício Novaes Souza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo
Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Joelma Barbiero e Cleanto Siqueira, por todos ensinamentos, apoiando minhas escolhas, e torcendo sempre pela minha alegria.

Ao meu irmão Cícero Siqueira por confiar no meu potencial.

Aos familiares, em especial minha prima Natália Barbiero, pelo incentivo acadêmico e apoio emocional fundamental em minha vida.

Aos meus amigos, em especial Danillo Sartório, por dividir tantos momentos da minha trajetória acadêmica, sendo companheiro, confidente e parceiro de trabalho.

Sou muito grata, também, ao meu orientador Dr. Renato Ribeiro Passos e ao coorientador Dr. Danilo Andrade Santos, por toda paciência, apoio e ensinamentos a mim dedicados durante o mestrado.

Não poderia deixar de agradecer ao Laboratório de Solos da UFES-Alegre, em especial aos companheiros de experimento Maria Eduarda Pagotto, Mateus Hastenreiter, Lorena Contarini, e Letícia Camilato, nossa técnica, que proporcionaram momentos compartilhados de aprendizado, descontração e conexões verdadeiras. E a todos outros amigos e colegas presentes no Laboratório pelas trocas valiosas. O caminho ficou mais leve com vocês.

À Universidade Federal do Espírito Santo, em especial, ao programa de Pós-Graduação em Agronomia, pela oportunidade de realização do mestrado, fundamental para minha formação profissional e pessoal.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, que me concedeu a bolsa de auxílio aos estudos.

Ao Laboratório de Engenharia Química 1/CCA/UFES pelo eficiente trabalho e análises realizadas, que contribuíram com o estudo.

Aos meus filhos de quatro patas, Astrid, Eva, Mikasa, Eren, Meg, Kevin, Ted (*in memoriam*) e Nego (*in memoriam*), que por muitas vezes foram o conforto que eu mais precisava, a alegria no meu dia a dia. Minha eterna gratidão.

Por fim, a todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho, e aos que dedicaram um tempo para lê-lo, meu muito obrigada.

RESUMO

O biocarvão é considerado uma ferramenta no processo de transformação de resíduos em potenciais condicionadores de solo. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) interagindo com o biocarvão têm a capacidade de solubilizar nutrientes presentes nos materiais carbonizados, impactando no enriquecimento do solo e consequente diminuição do uso de fertilizantes químicos pela reciclagem de resíduos orgânicos. O presente trabalho visou avaliar os conteúdos de P e K total e disponível em biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) produzidos sob duas temperaturas de pirólise, 350 e 600 °C, bem como a solubilização do teor inorgânico desses biocarvões a partir da adição de AOBPM. O experimento foi conduzido em laboratório sob delineamento inteiramente casualizado, com três repetições por tratamento, e três ácidos orgânicos P.A (acético, oxálico e cítrico), em seis diferentes concentrações (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mmol/L). Teores disponíveis de P e K foram determinados por extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível e fotometria de chama, respectivamente, teores totais de P e K por meio de digestão nitroperclórica, e análise de difração de raios X dos biocarvões. Houve diferença de solubilização do teor inorgânico a partir da temperatura de pirólise para os dois materiais, sendo que o biocarvão de PC apresentou maiores teores de P disponíveis em relação ao P total na temperatura de pirólise de 350 °C, e maiores teores de K disponível em relação ao K total na temperatura de pirólise de 600 °C. Para o biocarvão de CE maiores teores foram encontrados na temperatura de pirólise de 600 °C. A presença de ácidos orgânicos interagindo com biocarvões pode ocasionar aumento na disponibilidade de nutrientes, como o P e o K, com incremento na solubilização em todos os ácidos e todas as doses acima de 0,5 mmol/L. Não foi verificado em nossas observações efeito diferencial de solubilização em função do tipo de ácido orgânico. A temperatura de pirólise e matéria-prima do biocarvão interferem na disponibilidade de nutrientes presentes nos materiais, sendo o teor inorgânico melhor solubilizado na temperatura de pirólise de 350 °C para PC, e 600 °C para CE. Mecanismos de solubilização de teor inorgânico nos biocarvões devem ser estimulados a fim de melhor aproveitar o papel fonte de nutrientes de fósforo e potássio em biocarvões, ainda que estes materiais não sejam aplicados ao solo com o objetivo principal de funcionarem como veículo para adubação.

Palavras-chave: Biochar, resíduos orgânicos, teor inorgânico.

ABSTRACT

Biochar is considered a tool in the process of transforming waste into potential soil conditioners. Low molecular weight organic acids (AOBPM) interacting with biochar have the ability to solubilize nutrients present in carbonized materials, impacting soil enrichment and consequently reducing the use of chemical fertilizers by updating organic waste. The present work aims to evaluate the total and available P and K contents in coffee straw (PC) and eucalyptus bark (EC) biochars produced under two pyrolysis temperatures, 350 and 600 °C, as well as the solubilization of the inorganic content of these biochars from the addition of AOBPM. The was conducted in the laboratory under a completely randomized experimental design, with three replications per treatment, and three P.A organic acids (acetic, oxalic and citric), in six different concentrations (0; 0.5; 1.0; 1.5; 2 .0 and 2.5 mmol/L). The available P and K contents were determined by extract via colorimetry in a UV-visible spectrophotometer and flame photometry, respectively, total P and K contents through nitroperchloric digestion, and X-ray diffraction analysis of the biochars. There was a difference in solubilization of the inorganic content based on the pyrolysis temperature for the two materials, with PC biochar having higher levels of available P in relation to total P at the pyrolysis temperature of 350 °C, and higher levels of available K in relation to the total K at the pyrolysis temperature of 600 °C. For EC biochar, higher levels were found at a pyrolysis temperature of 600 °C. The presence of organic acids interacting with biochars can cause an increase in the availability of nutrients, such as P and K, with an increase in solubilization in all acids and all doses above 0.5 mmol/L. In our observations, no differential solubilization effect was observed depending on the type of organic acid. The pyrolysis temperature and biochar raw material interferes with the availability of nutrients present in the materials, with the inorganic content being better solubilized at a pyrolysis temperature of 350 °C for PC, and 600 °C for CE. Mechanisms for solubilizing inorganic content in biochars must be stimulated in order to better take advantage of the nutrient source role of phosphorus and potassium in biochars, even if these materials are not applied to the soil with the main objective of functioning as a vehicle for fertilization.

Key-word: Biochar, organic waste, inorganic content.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores elementares de C, H, N e O e relações C/N, H/C e O/C dos biocarvão de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE), produzidos a 350 °C e 600 °C.....	15
Tabela 2 - Solubilidade dos minerais presentes nos biocarvões.....	19
Tabela 3 - Teores totais e disponíveis em P ₂ O ₅ e K ₂ O dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) produzidos sob diferentes temperaturas de pirólise (350 °C e 600 °C).	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator de Pirolise Lenta, Modelo SPPT V60.	15
Figura 2 - Teores médios de P_2O_5 , equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético nos biocarvões de palha de café nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.	23
Figura 3 - Teores médios de P_2O_5 , equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético nos b nos biocarvões de casca de eucalipto nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.....	24
Figura 4 - Percentual de P solubilizado por ácido orgânico e insolubilizado em relação ao P total, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de palha de café pirolisados a 350 e 600°C.....	26
Figura 5 - Percentual de P solubilizado por ácido orgânico e insolubilizado em relação ao P total, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600 °C.....	27
Figura 6 - Percentual de P_2O_5 solubilizado por ácido orgânico em relação ao P disponível, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de palha de café a 350 e 600 °C.	29
Figura 7 - Percentual de P_2O_5 solubilizado por ácido orgânico em relação ao P disponível, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de casca de eucalipto a 350 e 600 °C.....	30
Figura 8 – Teores médios de K_2O (kg/Mg), equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético (mmol/L) para palha de café (PC) nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.....	32
Figura 9 - Porcentagem de K_2O solubilizado em relação ao disponível em diferentes concentrações de ácido oxálico, acético e cítrico (mmol/L) para palha de café (PC) nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.	34
Figura 10 – Minerais em biocarvão de PC350 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).....	42

Figura 11 - Minerais em biocarvão de PC600 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).....	43
Figura 12 - Minerais em biocarvão de CE350 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).....	44
Figura 13 - Minerais em biocarvão de CE600 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).....	45

SUMÁRIO

1	Introdução	8
2	Revisão de literatura	10
2.1	Biocarvão	10
2.2	Ácidos Orgânicos	11
2.3	Fósforo	12
2.4	Potássio	13
3	Material e métodos	14
3.1	Delineamento experimental	14
3.2	Produção e preparo dos biocarvões.....	14
3.3	Caracterização dos biocarvões: Teores disponíveis e totais dos elementos químicos: 15	
3.3.1	Teores disponíveis de P.....	16
3.3.2	Teores disponíveis de K.....	16
3.3.3	Teores totais de P e K	16
3.4	Solubilização de P e K dos biocarvões partir de AOBPM.....	17
3.5	Análise de difração de raios X.....	15
3.6	Análise estatística.....	17
4	Resultados e discussão.....	18
4.1	Caracterização dos biocarvões quanto aos teores totais e disponíveis de P e K.....	19
4.2	Fósforo solubilizado por ácidos orgânicos.....	21
4.3	Potássio solubilizado por ácidos orgânicos.....	31
5	Conclusões.....	34
6	Referências	36
7	Anexos.....	42

1 INTRODUÇÃO

A baixa disponibilidade de nutrientes em solos altamente intemperizados é um dos principais fatores limitantes para a produção de culturas. Para fornecer um estado nutricional equilibrado às plantas, são aplicados fertilizantes inorgânicos derivados principalmente de recursos não renováveis (LANA, 2009; YUAN et al., 2018). No entanto, materiais residuais ricos em nutrientes podem ser usados como fonte de nutrientes para a produção vegetal, tais como os biocarvões, considerado como uma estratégia para melhorar a fertilidade do solo, bem como mitigar mudanças climáticas, concentrando o carbono em forma estável (LEHMANN et al., 2011; NOVOTNY et al., 2012).

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

Neste sentido, biocarvões podem também atuar como fonte de nutrientes, cujos conteúdos presentes nestes materiais são variáveis em quantidade e qualidade em função do material orgânico que lhe deu origem e dos parâmetros do processo de produção (BRIDGWATER, 2008; IPPOLITO et al. 2015). No que se refere à qualidade do conteúdo de nutrientes presentes nos biocarvões, estes podem também apresentar variado grau de solubilidade em função da substância formada após o processo de carbonização, variando desde um conteúdo que pode ser facilmente solubilizado em água até outras porções com diferentes graus de recalcitrância (WANG et al., 2016; XU et al., 2016).

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

Ácidos orgânicos são naturalmente presentes no solo, fundamentalmente para solos em que há atividades de organismos vivos. Estes ácidos podem inicialmente ser divididos em dois grupos, a saber, ácidos orgânicos de alto peso molecular e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM's). Os AOBPM's consistem em uma fração altamente ativa, de rápida ciclagem e estão presentes na solução do solo como resultado das exsudações das raízes das plantas, da atividade microbiana, bem como da decomposição da matéria orgânica do solo (ADELEKE, et al., 2017). São também variáveis quanto ao potencial efeito sobre a solubilização de fósforo e potássio, em função do tipo e número de grupamentos funcionais, pH da solução, além da concentração dos mesmos na solução do solo.

Geralmente, as principais fontes de ácidos orgânicos no solo são as exsudações das raízes das plantas e a decomposição microbiana, bem como a matéria orgânica (ADELEKE et al., 2017). Tem sido demonstrado que algumas raízes de plantas dicotiledôneas, e especialmente plantas não micorrízicas, como o tremoço-branco (*Lupinus albus*) mas não o tremoço-azul (*L. angustifolia*), e colza (*Brassica napus*), são capazes de liberar grandes quantidades de ácidos orgânicos na rizosfera em resposta à deficiência de P, enquanto outras plantas dicotiledôneas (por exemplo erva-rinçã *Sisymbrium officinale*) e gramináceas (trigo, milho) não parecem expressar a característica (JONES, 1998). Outras espécies exsudam ácidos como málico e cítrico, por exemplo, sendo triticales (*Triticosecale wittmack*), aveia (*Avena sativa*), rabanete (*Raphanus sativus*) e centeio (*Secale cereale*) (MA et al, 2000.; LI et al., 2000).

Dada à baixa disponibilidade de nutrientes em solos intemperizados, bem como a importância da adoção de técnicas de manejo sustentável na agricultura, produtos como o biocarvão são considerados ferramentas fundamentais no processo de transformação de resíduos em potenciais condicionadores de solo (CARVALHO et al., 2013). Além disso, os AOBPM's interagindo com o biocarvão têm a capacidade de solubilizar nutrientes presentes nos materiais carbonizados (LIU et al., 2017), impactando no enriquecimento do solo e conseqüente diminuição do uso de fertilizantes químicos pela reciclagem de resíduos orgânicos.

Com isso, o presente trabalho visou avaliar os conteúdos de P e K total e disponível em biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos sob duas temperaturas de pirólise, 350 e 600 °C, bem como a solubilização de nutrientes desses biocarvões a partir da adição de ácidos orgânicos (acético, oxálico e cítrico).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Biocarvão

As atividades antrópicas e os processos de modernização agrícolas são responsáveis por impactos ambientais negativos, gerados por práticas inadequadas de manejo do solo e de culturas, que acarretam em destruição de florestas, perda de biodiversidade genética, erosão dos solos, contaminação dos recursos naturais e dos alimentos (BALSAN, 2006).

Diante de tendências globais em prol da sustentabilidade, pesquisas acerca de práticas alternativas com foco na melhoria do solo ganham visibilidade, como é o caso do biocarvão, potenciais condicionadores de solo, podendo gerar benefícios ambientais e econômicos (CARVALHO, et al., 2013; TAN et al., 2015).

O biocarvão é biomassa carbonizada, proveniente da queima de material vegetal, realizada em ambiente controlado, com pouco ou nenhum oxigênio e temperatura abaixo de 700°C (KOOKANA et al., 2011; LEHMANN; JOSEPH, 2015). Como resultado da aplicação de biocarvão ao solo, pode-se encontrar melhoria das propriedades biológicas e físico-químicas do solo, elevando a disponibilidade de nutrientes no meio e aumento de produtividade das culturas. Além de promover o estoque de carbono no solo, a melhoria da eficiência do uso de recursos, e atuar como mitigador para os gases de efeito estufa (GEE) (SOHI, et al., 2010; KOOKANA et al., 2011; PETTER; MADARI, 2012; IBI, 2015).

Este material, que vem sendo reconhecido como tecnologia emergente, pode ser obtido através de diversos materiais orgânicos, comumente resíduos de atividades agrícolas, como restos de poda, serragem, esterco, lodos, entre outros, se tornando uma importante ferramenta de direcionamento de resíduos em excesso. Segundo a International Biochar Initiative (IBI, 2015), aproximadamente 80% de todos os resíduos agrícolas e florestais possam ser convertidos em biocarvão para uso como condicionadores de solo e para a produção de energia até 2050 (LORENZ; LAL, 2014; TAN et al., 2015).

O processo de formação do biocarvão leva ao aumento da porosidade do material a partir do rearranjo dos átomos de carbono, ocasionando na melhoria das propriedades químicas, aumento na capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes. Ainda, sua estrutura física tem capacidade de fornecer refúgio para organismos benéficos do solo, como fungos e bactérias (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010).

2.2 Ácidos Orgânicos

A literatura documenta também o papel dos ácidos orgânicos na solubilização de nutrientes no solo. Geralmente, um ambiente ácido pode aumentar significativamente a solubilidade dos minerais (CHEN et al. 2006; LI et al., 2016; WANG et al., 2018). Ácidos orgânicos são naturalmente presentes no solo, fundamentalmente para solos em que há atividades de organismos vivos. Estes ácidos podem inicialmente ser divididos em dois grupos, a saber, ácidos orgânicos de alto peso molecular e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM's). Os AOBPM's consistem em uma fração altamente ativa, de rápida ciclagem e estão presentes na solução do solo como resultado das exsudações das raízes das plantas, da atividade microbiana, bem como da decomposição da matéria orgânica do solo (ADELEKE et al., 2017). São também variáveis quanto ao potencial efeito sobre a solubilização de fosfatos, em função do tipo e número de grupamentos funcionais, pH da solução, além da concentração dos mesmos na solução do solo.

Entre os microrganismos, bactérias, fungos e espécies de líquens, produzem quantidades significativas de AO's no solo. Da mesma forma, a matéria orgânica decomposta também contribui para altas concentrações de AO's que enriquecem o ambiente do solo (ADELEKE et al. 2017). Chen et al. (2006) afirmaram que as bactérias solubilizadoras de fosfato P liberam AOBPM's para solubilizar o fósforo. JONES (1998) também relatou que bactérias rizosféricas e raízes de plantas liberam grandes quantidades de ácidos orgânicos, especialmente em condições de nutrientes limitados, por exemplo, malato e citrato parecem ser os componentes primários liberados pelas raízes sob deficiência de P. Além disso, a co-incubação de biocarvão e bactérias solubilizadoras de fosfato pode promover a degradação de contaminantes orgânicos (por exemplo, o herbicida atrazina), onde o biocarvão aumenta o teor de P total e biodisponível do solo (TAO et al., 2020).

Os ânions carboxil e hidroxil de ácidos orgânicos quelam cátions ou reduzem o pH para liberar P. Esses ânions de ácidos orgânicos podem, portanto, solubilizar P de superfícies minerais por troca de ligantes ou por dissolução promovida por ligantes (OBURGER et al., 2011; ALORI et al., 2017). No caso do biocarvão, o efeito de AOBPM's na liberação de P é dominado pela estrutura molecular de AOBPM's, o grau de dissociação de AOBPM's e a razão estequiométrica do elemento mineral do biocarvão

(ZHANG et al. 2021). No entanto, as informações sobre o papel dos AOBPM's na liberação de P de biocarvão ainda são limitadas.

O AOBPM são moléculas reativas, responsáveis por incontáveis funções no solo. Grande parte dessas funções estão relacionadas aos ácidos di e tricarbóxicos, como por exemplo os ácidos oxálico, cítrico e málico. Contudo, ácidos monocarbóxicos como ácido acético, fórmico, láctico, estejam presentes na solução do solo em concentrações mais elevadas, até 100 mmol/L (STROBEL, 2001; JONES et al., 2003)

De acordo com Guppy, et al. (2005), a eficiência da adsorção de P tem relação direta com a concentração de ácidos no solo e com os grupos carbóxicos, caracterizados pela presença do grupo funcional (COOH), a carboxila, na seguinte ordem: tricarbóxicos > dicarbóxicos > monocarbóxicos. O ácido acético (C₂H₄O₂) pertence ao grupo dos monocarbóxicos, ácido oxálico (C₂H₂O₄) ao grupo dos dicarbóxicos, e ácido cítrico (C₆H₈O₇) ao grupo dos tricarbóxicos.

Estudos de Ivanova et al. (2006) e Paul et al. (2021) destacaram o ácido cítrico como ácido orgânico mais eficiente na extração de P, além de incremento de mais de 34% na solubilização do P em solos florestais a partir da adição do ácido cítrico (WEI, et al., 2010).

2.3 Fósforo

O fósforo (P) é um dos nutrientes mais cruciais para o crescimento das plantas. No entanto, em escala global, aproximadamente 30-40% dos solos agriculturáveis apresentam teores insuficientes desse nutriente (KIRKBY; JOHNSTON, 2008). Essa escassez de fósforo é um dos principais obstáculos à produção agrícola, e isso se deve em grande parte à sua limitada solubilidade, fixação química e quelação complexa (LI et al., 2016).

Estudos voltados para o aprimoramento da eficiência na adubação fosfatada é de extrema importância, tanto sob perspectivas econômicas quanto ambientais. Principalmente devido ao fato do P ser proveniente em geral de rochas fosfatadas, recursos não renováveis (CORDELL et al., 2009). Além disso, ao adicionar fertilizantes fosfatados solúveis aos solos argilosos contendo óxidos de ferro e alumínio, parcela significativa do P é prontamente adsorvida pelo solo. Essa adsorção inicial representa a primeira etapa na conversão do fósforo na forma disponível para as plantas, conhecida

como P-lábil, em formas não-lábeis, que se fixam ao solo e tornam-se indisponíveis para as plantas (NOVAIS et al., 2007).

Uma das estratégias para mitigar esse problema envolve a incorporação de matéria orgânica no solo (MOS). Compostos de baixo peso molecular resultantes da decomposição da MOS, como os ácidos orgânicos, e os exsudatos radiculares possuem o potencial de reduzir a adsorção do fósforo pelos óxidos de ferro e alumínio, competindo pelos locais de

Outra estratégia eficaz para reduzir a adsorção dos íons fosfatos pelo solo é a sua combinação com o biocarvão (DELUCA et al., 2009). O biocarvão apresenta uma estrutura diversificada, porosa e contém vários grupos funcionais. Quando incorporado ao solo tem o potencial de proteger o fósforo contra uma imediata adsorção pelos óxidos de ferro e alumínio, promovendo assim, uma liberação mais gradual, o que facilita a absorção pelas plantas, podendo servir também como fonte de P para as mesmas (DELUCA et al., 2009; DAI et al., 2016).

2.4 Potássio

O potássio (K) está presente no solo em quatro formas distintas, em solução, trocável, não trocável, e como componente estrutural. Sendo as duas primeiras prontamente disponíveis para as plantas e as demais formas constituindo a reserva de K no solo. Essas reservas são compostas, principalmente, por minerais primários (BILIAS et al., 2023). Nas regiões tropicais, com predomínio de Latossolos e Argissolos, geralmente apresenta baixa reserva de K (FARIA et al., 2012).

O Brasil, sendo um dos maiores produtores mundiais de alimentos, é o segundo maior consumidor de fertilizantes a base de K no mundo. Porém cerca de 90% desse K é importado, fazendo com que gere uma grande dependência de países exportadores (OLIVEIRA et al., 2019). Levando em conta todas essas considerações, é necessário o desenvolvimento de novas técnicas de produção de fontes K.

Uma ótima estratégia é a reutilização de resíduos, sendo o biocarvão uma opção. Estudos mostram que sua aplicação melhora os atributos químicos, físicos e biológicos do solo. Pode resultar em diversos benefícios como o aumento da capacidade de troca de cátions, pH e a capacidade de retenção de água, diminuição da densidade do solo e micro-habitat para microrganismos benéficos (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

Com relação especificamente ao K, o biocarvão reduz as perdas por lixiviação, pelo aumento de cargas no solo que servem de sítio de ligação para os mesmos (LI et al., 2014). Em segundo plano, os biocarvões podem atuar como fonte de nutrientes, dependendo da matéria prima, podendo ser potencializados a partir da ação de ácidos orgânicos, em especial ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LIU et al., 2017; PAUL et al., 2021).

Existem inúmeras matérias primas com potencial para produção de biocarvões. A palha de café é uma delas, visto que é conhecidamente rica em K, e é um resíduo em abundância. O Espírito Santo é o maior produtor de café conilon e o segundo maior produtor de café do Brasil, podendo gerar de 50 a 60 kg de palha a cada saca de café beneficiada (MATIELLO et al., 2008; CONAB, 2012). O uso deste resíduo *in natura* é proibido nas lavouras do estado do ES conforme a portaria nº 23-R, de 2 de dezembro de 2003 (IDAF, 2003), bem como sua queima, proibida nos horários de 17h às 8h conforme a Instrução Normativa Nº 003, de 31 de janeiro de 2014 (IDAF, 2014). Com isso, a destinação correta da palha de café, e seu beneficiamento, tornaram-se uma questão de grande importância.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Delineamento experimental

Ensaio de solubilização foram conduzidos no Laboratório de Física do Solo do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Alegre, sob delineamento inteiramente casualizado, com três repetições por tratamento. Foram utilizados três ácidos orgânicos P.A (acético, oxálico e cítrico), em seis diferentes concentrações: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mmol/L, para avaliar o efeito na solubilização do conteúdo potássico e fosfatado presentes em biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) produzidos a 350 e 600 °C.

3.2 Produção e preparo dos biocarvões

Para produção dos biocarvões foram utilizadas palha de café e casca de eucalipto *in natura*, que passaram por processo de carbonização em reator de pirólise lenta (Figura 01) nas temperaturas 350 e 600 °C, com tempo de residência na temperatura final de 60 min. A pirólise foi conduzida em reator metálico do modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 12°C min⁻¹. Após a pirólise, os biocarvões de palha de café e casca de

eucalipto foram levemente macerados com o intuito de facilitar a passagem pelo conjunto de peneiras, bem como aumentar o rendimento do intervalo granulométrico de interesse (menor que 2 mm).



Figura 1 - Reator de Pirólise Lenta, Modelo SPPT V60.

Após o término do processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. O material carbonizado foi caracterizado quanto às concentrações de C, H, N e O, em analisador elementar (Tabela 1).

Tabela 1 - Teores elementares de C, H, N e O e relações C/N, H/C e O/C dos biocarvão de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE), produzidos a 350 °C e 600 °C.

Biocarvão	Teor elementar (%)				C/N	H/C	O/C
	C	H	N	O			
PC							
350 °C	59,87	4,57	2,54	33,02	23,57	0,08	0,55
600 °C	76,66	2,17	2,44	18,73	31,42	0,03	0,24
Biocarvão	Teor elementar (%)				C/N	H/C	O/C
	C	H	N	O			
CE							
350 °C	54,99	3,12	0,60	41,28	107,01	0,68	0,56
600 °C	65,05	1,44	0,51	34,37	149,80	0,26	0,38

Determinados em Analisador Perkin Elmer Serie II 2400; O (%) =100-C-H-N

Fonte: SANTOS, 2020.

3.3 Caracterização dos biocarvões: Minerais, teores disponíveis e totais dos elementos químicos:

3.3.1 Análise de difração de raios X

Os minerais presentes nos biocarvões foram determinados por análise de difração (CXRD) de raios-X usando um difratômetro Philip PW-3020 com um monocromador de

feixe difratado de grafite (CuK α , 50 kV, 20 mA). Os biocarvões moídos (tamanho < 0,05 mm) foram digitalizados de 4 a 65 2θ , usando um tamanho de passo de 0,02 2θ e uma velocidade de varredura de 0,04 2θ s $^{-1}$.

3.3.2 Teores disponíveis de P

A determinação do P disponível foi feita a partir da adição de 35 mL de solução de ácido fórmico a 2%, com concentração correspondente a 90 mmol/L, em 0,35 g de amostra de biocarvão seco ao ar (moída e passada em peneira de 2mm) em tubo de centrífuga cônico tipo falcon (50 mL). Em seguida, após aguardar 10 minutos para o umedecimento dos materiais, foram agitados por 30 minutos em temperatura ambiente, em seguida a suspensão passou por filtragem em filtro de papel Whatman n° 42(SINGH et al., 2017). Posteriormente foi realizada a determinação da concentração de P no extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível (PROFERT-MG, 2005).

3.3.3 Teores disponíveis de K

Para a quantificação dos teores de K disponíveis nos biocarvões, inicialmente foi realizada a pesagem de 1g de amostra de biocarvão seca ao ar (moída e passada em peneira de 2mm) em tubo de centrífuga cônico tipo falcon (50 mL), e posterior adição de 20 mL de solução de HCl 1M. A solução foi agitada por 2h a 150 rpm, deixando repousar por 16h. Após esse processo, a suspensão foi filtrada por meio de filtro de papel Whatman n° 42 (SINGH et al., 2017). A medição da concentração de K foi feita por fotometria de (PROFERT-MG, 2005).

3.3.4 Teores totais de P e K

A determinação de P e K totais foram feitas por digestão ácida, para garantir a decomposição do carbono pirolítico, utilizando 2,0 g do biocarvão de palha de café e casca de eucalipto nas duas temperaturas de pirólise (350 e 600 °C). Inicialmente as amostras foram colocadas em tubo de digestão e aquecidas em bloco digestor à temperatura de 450 °C durante 8 horas. Após esse tempo, em temperatura ambiente, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico 70%, aquecendo à 120 °C até a redução parcial do volume. Posteriormente foi adicionado 4 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 1 mL de ácido nítrico 70%, aquecendo à 120 °C até a redução parcial do volume (SINGH et al., 2017). As amostras foram diluídas em 50 mL de água deionizada, agitadas por 30 minutos

em temperatura ambiente, seguida de determinação de P total no extrato via colorimetria em espectrofotômetro UV-visível e determinação de K total por fotometria de chama (PROFERT-MG, 2005).

Os teores de P e K totais foram convertidos para equivalentes de P_2O_5 e K_2O , respectivamente, ambos expressos em kg/Mg.

3.4 Solubilização de P e K dos biocarvões partir de AOBPM

Para a avaliação da solubilização de P e K dos biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos em duas temperaturas de pirólise (350 e 600 °C) a partir de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) foi adotado o seguinte procedimento:

Os AOBPM's usados como solubilizadores de P e K dos biocarvões estudados foram: ácidos acético, oxálico e cítrico P.A. Para cada ácido foram preparadas soluções nas concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mmol/L. Foram adicionados 40 mL da solução extratora em 0,15 g de biocarvões, com três repetições por tratamento. Os ácidos foram avaliados separadamente. As soluções ácidas sem biocarvão foram incluídas como branco (adaptado de PAUL et al., 2021).

As amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos analíticos estabelecidos para a caracterização descritos nos itens 3.3.1 e 3.3.2 e seguindo a metodologia de Singh et al., (2017).

Os dados foram submetidos a cálculos, sendo: percentual de solubilização = $(\text{teor solubilizado})/(\text{teor total}) \times 100$; percentual de insolubilizado = $(\text{teor total} - \text{teor solubilizado})/(\text{teor total}) \times 100$; percentual solubilizado em relação ao disponível = $(\text{teor solubilizado})/(\text{teor disponível}) \times 100$.

3.5 Análise estatística

Para explorar diferenças ou igualdades estatísticas entre as concentrações, os dados foram submetidos à análise de variância para o conjunto de dados de cada ácido orgânico separadamente. Quando observados valores significativos para o teste F os dados foram submetidos a testes de diferenças entre médias pelo Teste de Dunnet, tendo como valor de referência a concentração sem ácido orgânico (concentração de 0 mmol/L). Em seguida, a fim de estudar a relação entre as concentrações dos ácidos orgânicos e a solubilização do conteúdo de fósforo e potássio dos biocarvões, os dados foram

submetidos à análise de regressão. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados com o software R (R Core Team, 2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos biocarvões quanto aos minerais presentes:

Através das análises de difração de raio X (DRX) é possível identificar sais cristalinos (minerais) em biocarvões, e com isso auxiliar nas explicações para a alta variação solubilidade de elementos nutrientes em materiais carbonizados. Resultados são apresentados nas Figuras 10, 11, 12 e 13 em anexo, no quais se observam os materiais (PC350, PC600, CE350 e CE600), sem solubilização (material puro), com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos orgânicos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).

Há uma variação da ocorrência de minerais de acordo com a matéria-prima, sendo o conteúdo mineral inorgânico presente na biomassa aprimorado durante a decomposição térmica de formação do biocarvão, com perda de compostos voláteis (GRIERSON et al., 2011; PRAKONGKEP et al., 2015).

Biocarvões, no geral contém grandes quantidades de C amorfo em sua estrutura, apresentando também minerais como kalicinita (KHCO_3), halita (NaCl), silvita (KCl), arquerita (KH_2PO_4), quartzo (SiO_2), arcarita (K_2SO_4), calcita (CaCO_3), dolomita (CaMgCO_3), entre outros.

Minerais pouco solúveis permanecem nos biocarvões mesmo após a solubilização com ácidos, nas duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L), como por exemplo a dolomita e calcita, presentes nos dois materiais (PC e CE) (Tabela 2).

Tabela 2 - Solubilidade dos minerais presentes nos biocarvões

> Solubilidade	Sigla	g/cm ³
Halita (NaCl)	Hal	0,35
Silvita (KCl)	Syl	0,33
Kalicinita (KHCO ₃)	Kal	0,32
Arquerita (KH ₂ PO ₄)	Arch	0,22
Quartzo (SiO ₂)	Qua	0,12
Arcanita (K ₂ SO ₄)	Arc	0,11
Calcita (CaCO ₃)	Cal	pouco solúvel/insolúvel
Dolomita (CaMgCO ₃)	Dol	pouco solúvel/insolúvel

Estudo de Prakongkep et al. (2014) constaram que biocarvões de modo geral, apresentam fosfato monopotássico (KH₂PO₄) em quantidade significativa, forma de P com elevada solubilidade e disponibilidade, aumentando assim os teores tanto de K quanto de P no solo.

Dados do DRX apresentam menos conteúdo mineral no biocarvão PC600 (Figura 11-anexo) quando comparado ao PC350 (Figura 10-anexo), sugerindo que grande parte do conteúdo presente foi solubilizado pelos ácidos. Para o material CE, ambas as temperaturas de pirólise (350 e 600 °C) apresentaram picos de diversos minerais, sugerindo maiores quantidades de conteúdo passível de solubilização.

4.2 Caracterização dos biocarvões quanto aos teores totais e disponíveis de P e K

O teor total de nutrientes em biocarvões varia muito, dependendo em grande parte da composição elementar da matéria-prima e das condições de pirólise (CHAN; XU, 2009; CAMPS-ARBESTAIN et al., 2015; IPPOLITO et al., 2015). Contudo, o conhecimento da quantidade de nutrientes disponíveis nos materiais é importante para sua contribuição na fertilidade do solo.

Houve diferença de solubilização em função da temperatura de produção dos biocarvões, em que biocarvões de menor temperatura (350 °C) resultaram em maior teor solubilizado de fosfatos do que biocarvões de maior temperatura (600 °C) para o material PC. Dado que os teores totais de P₂O₅ presentes nos biocarvões apresentaram valores muito semelhantes entre os biocarvões de PC350 (8,18 kg/Mg) e PC600 (8,21 kg/Mg) e entre biocarvões de CE350 (4,31 kg/Mg) e CE600 (4,15 kg/Mg) (Tabela 3), confirma-se que a solubilização do conteúdo fosfatado dos biocarvões PC350 é mais efetiva que dos

biocarvões de PC600, cujos percentuais solubilizados em relação ao teor total apresentaram valores correspondentes de até 72% do teor total de P_2O_5 em biocarvões de PC350 contra 47% de máxima solubilização em biocarvões de PC600. Fato este que se difere no material CE, apresentando uma menor disponibilidade de nutrientes em relação ao teor total no material CE350 (14,8%) quando comparado ao material CE600 (31,8%).

Tabela 3 - Teores totais e disponíveis em P_2O_5 e K_2O dos biocarvões de palha de café (PC) e casca de eucalipto (CE) produzidos sob diferentes temperaturas de pirólise (350 °C e 600 °C).

Biocarvão	Teores Totais	
	P_2O_5 kg/Mg	K_2O kg/Mg
PC		
350 °C	8,17 ± 0,8	113,87 ± 12,13
600 °C	8,20 ± 1,01	110,39 ± 14,88
CE		
350 °C	4,31 ± 0,08	11,63 ± 0,10
600 °C	4,15 ± 0,03	9,47 ± 0,16
Biocarvão	Teores Disponíveis	
	P_2O_5 kg/Mg	K_2O kg/Mg
PC		
350 °C	5,89 ± 0,09	63,23 ± 3,25
600 °C	3,91 ± 0,13	67,53 ± 1,33
CE		
350 °C	0,64 ± 0,03	8,21 ± 1,14
600 °C	1,32 ± 0,01	7,77 ± 0,08

Média (n = 3) ± desvio padrão

Isso aponta uma boa disponibilidade de nutrientes, principalmente para o material PC que, para ambos teores de P_2O_5 e K_2O e ambas as temperaturas de pirólise (350 e 600 °C), obtiveram valores entre 55% e 72% de disponibilidade, e valores entre 14,8% e 82% de disponibilidade para CE, aferidos a partir da adição do ácido fórmico e ácido clorídrico para a caracterização dos materiais (Tabela 3).

Ainda sobre os teores disponíveis de P_2O_5 e K_2O , foram encontrados valores elevados de K em relação ao P, com destaque para o material PC, cujos teores disponíveis foram 63,23 kg/Mg para PC350 e 67,53 kg/Mg para PC600, superiores ao biocarvão CE, com valores 8,21 kg/Mg para CE350 e 7,77 kg/Mg para CE600. A matéria-prima exerce influência sobre a quantidade de nutrientes presentes nos biocarvões, visto que a palha de café *in natura* é rica nesse elemento, sendo o K o terceiro nutriente mais acumulado no

cafeeiro (BRAGANÇA; LANI; PREZOTTI, 2007), e maiores teores de K serem verificados em biocarvões resultantes de resíduos de culturas agrícolas (ZHAO et al., 2013).

Grupos funcionais, como carboxila e fenol, têm a capacidade de serem ionizados, exercendo influência direta na geração de cargas no solo. A estabilidade e recalcitrância do biocarvão, quando incorporado ao solo, pode contribuir a longo prazo para a retenção de água e íons no solo, visto sua estrutura aromática policíclica (GLASER et al., 2001; FIGUEREDO et al., 2017).

Alvarenga et al. (2023), em estudo com biocarvão de palha de café produzidos em duas temperaturas de pirólise (350 e 600°C), relatam maiores teores de K disponível em solos que receberem biocarvão produzido a 600 °C, enfatizando que o aumento da temperatura de pirólise afeta a concentração daqueles nutrientes que já estão naturalmente presentes em altas concentrações na matéria-prima, como é o caso da palha de café.

Em estudos de Barbosa (2016) e Silva (2017), esses autores relatam maior incremento de K a partir da adição de biocarvão de PC, em especial o produzido na temperatura de 600 °C quando comparada à temperatura de 350 °C, sendo este material considerado uma fonte alternativa de fertilizante potássico, em especial em lavouras cafeeiras, que necessitam de altas quantidades de K.

Os teores disponíveis de P_2O_5 e K_2O dos biocarvões de CE e PC podem contribuir para incrementar os nutrientes ao solo de maneira secundária, não como objetivo principal, visto que os valores de nutrientes disponíveis são osciláveis (CHAN; XU, 2009; CAMPS-ARBESTAIN et al., 2015; IPPOLITO et al., 2015).

Esses efeitos podem ser atribuídos à variabilidade na composição das diferentes biomassas, e pelas características resultantes da temperatura de pirólise. Esses fatores são responsáveis pela geração de materiais altamente heterogêneos, o que torna desafiante a padronização de sua aplicação no solo e a avaliação de seus potenciais (ZHAO, et al., 2013). Vale ressaltar que muitos desses resultados são influenciados não apenas pela natureza do biocarvão utilizado, mas também pelas particularidades das culturas e das características dos solos envolvidos (BARBOSA, 2016).

4.3 Fósforo solubilizado por ácidos orgânicos

É possível observar através dos dados obtidos, incrementos da solubilização do conteúdo fosfatado presente nos biocarvões em função da ação dos ácidos orgânicos a

partir da concentração de 0,5 mmol/L em ambos biocarvões, inclusive com diferenças estatísticas quando comparados com o tratamento controle que continha apenas água (Figuras 2 e 3).

Foram ainda observados ajustes de regressão quadrática da solubilização dos conteúdos fosfatados em função das concentrações dos ácidos para o biocarvão de PC. Pelo menos um ajuste de regressão linear de coeficiente angular positivo foi verificado para a solubilização do conteúdo fosfatado em PC600 em função das concentrações de ácido acético (Figura 2).

Já para o material CE, foram observados ajustes de regressão quadrática na temperatura de 600 °C e linear na temperatura de 350 °C da solubilização dos conteúdos fosfatados em função das concentrações dos ácidos (Figura 3). À medida que a temperatura de pirólise aumenta, os materiais adquirem uma natureza carbonácea e perdem uma porção dos elementos hidrogênio (H) e oxigênio (O). Consequentemente, as razões elementares H/C e O/C diminuem, formando estruturas mais resistentes (TAG et al., 2016). Com o aumento da temperatura final, as razões O/C e H/C diminuem, ao mesmo tempo em que o grau de aromaticidade aumenta. Esse aumento na aromaticidade está relacionado à resistência do material, e consequentemente, à sua estabilidade (KIM et al., 2012).

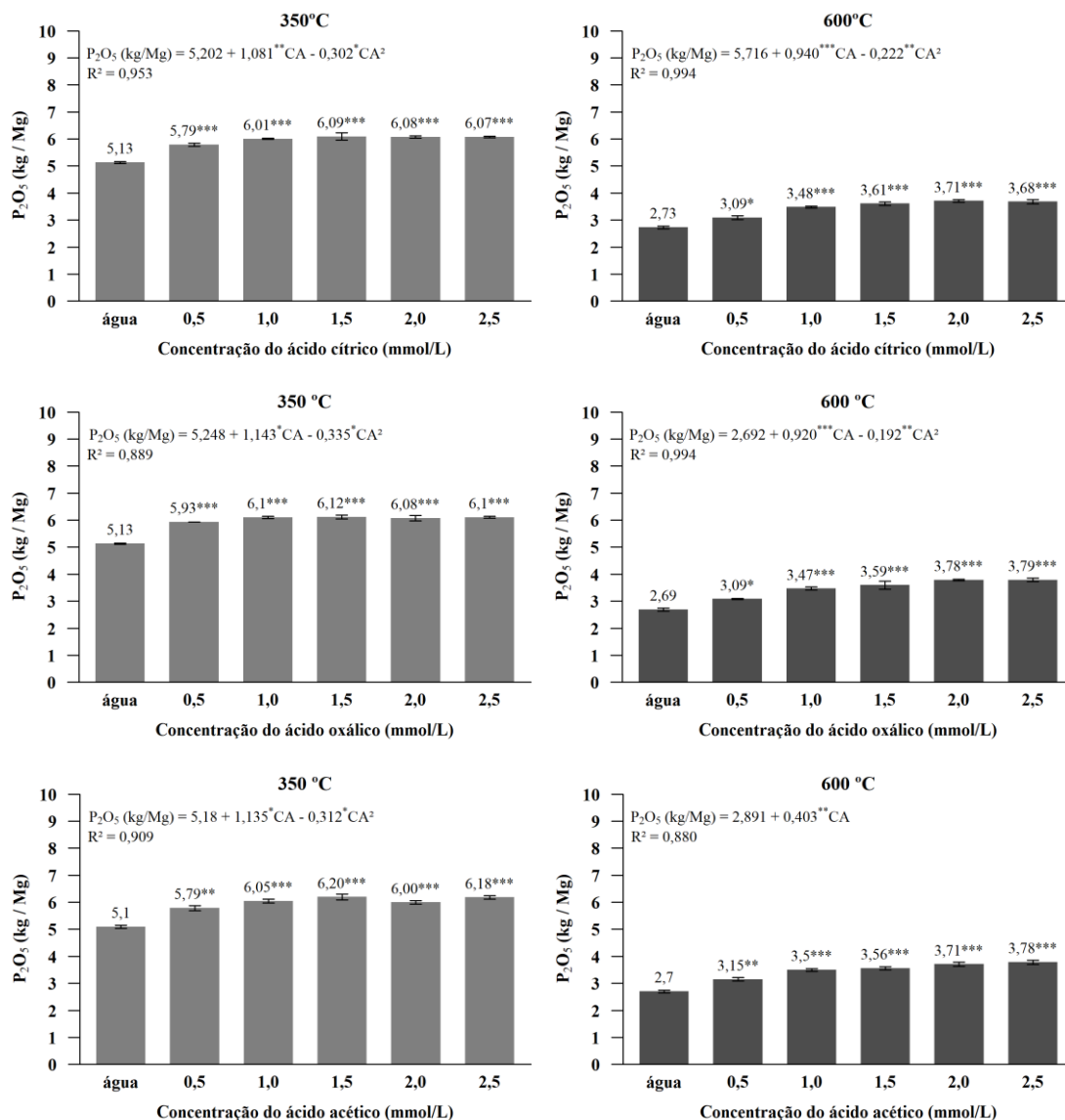


Figura 2 - Teores médios de P₂O₅, equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético nos biocarvões de palha de café nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.

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

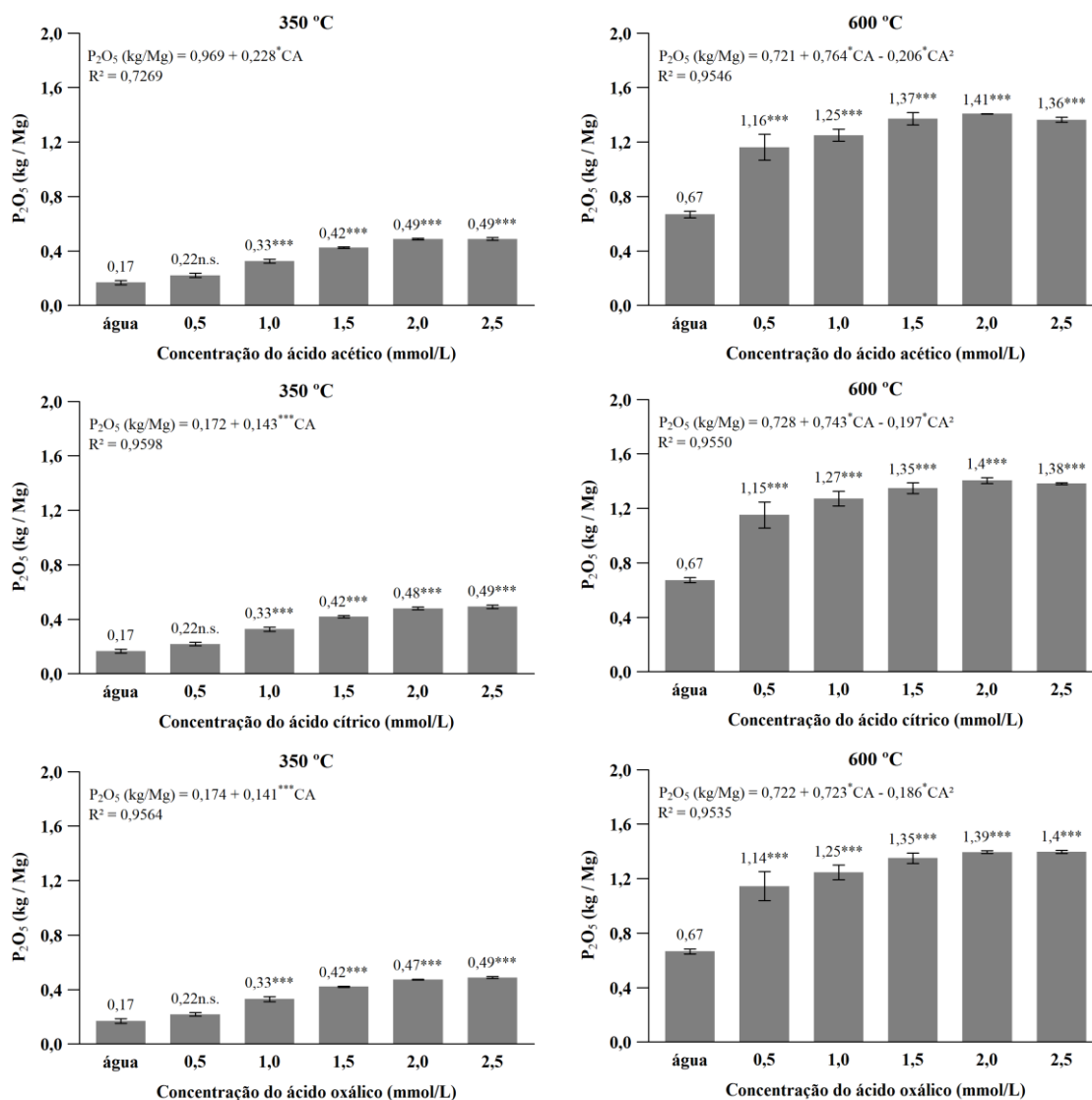


Figura 3 - Teores médios de P_2O_5 , equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético nos biocharvões de casca de eucalipto nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C. * significativo a 5%; ** significativo a 1%; *** significativo a 0,1% via teste de Dunnet.

Zhang et al. (2020) apontam que diferentes fatores podem influenciar a solubilização do conteúdo fosfatado de biocharvões por efeito de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, tais como a proporção de metais bi e trivalentes presentes nos biocharvões em relação ao conteúdo fosfatado ou as diferentes interações dos grupamentos funcionais presente nos ácidos testados com o conteúdo elementar dos biocharvões. Neste sentido, os autores, ao verificarem menor liberação de fosfatos de biocharvões derivados de serragem de bambu após a determinação do conteúdo fosfatado solubilizado em ácido acético, discutem que ligações de hidrogênio e ligações iônicas intermediadas por metais

polivalentes fazem com que o ácido acético desprotonado se combine com espécies de fosfato dissolvida, tais como HPO_4^{2-} ou HPO_4^- para formar complexos, e o grupo metil (de caráter hidrofóbico) do ácido acético seja exposto fora do complexo com conseqüente redução da solubilidade do fosfato, o que explicaria menor solubilização observada quando comparada com o ácido cítrico, também testado pelos autores.

Contudo, não foi verificado em nossas observações efeito diferencial de solubilização em função do tipo de ácido orgânico, nem mesmo entre o ácido acético e o ácido cítrico. Nossos resultados possivelmente estão também relacionados com a presença de ácido sulfúrico no método de determinação colorimétrica do teor de fosfato. O ácido sulfúrico oxida estruturas orgânicas com conseqüente liberação de íons fosfatos que estejam inicialmente complexados pelos ácidos orgânicos.

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

Ao se verificarem as diferenças entre os teores de P_2O_5 solubilizados entre os biocarvões de PC350 e PC600 é importante notar também que os teores totais de P_2O_5 foram semelhantes entre estes biocarvões ($350\text{ }^\circ\text{C} = 8,18\text{ kg/Mg}$ e $600\text{ }^\circ\text{C} = 8,21\text{ kg/Mg}$), conferindo assim um cenário de nivelamento para fins de comparação dos dados de solubilização obtidos, evidenciando assim que um maior conteúdo fosfatado solubilizado em biocarvões $350\text{ }^\circ\text{C}$ em função dos ácidos orgânicos se dá não necessariamente por uma possível maior concentração de fosfato total por massa de biocarvão nestes biocarvões, mas sim por alterações qualitativas do P_2O_5 solubilizável em função da temperatura de pirólise.

Já nas Figuras 4 e 5 observa-se o potencial de solubilização dos ácidos orgânicos em relação ao P total, demonstrado em percentual de P. Para o biocarvão PC foi aferido maior solubilização nos ácidos cítrico e oxálico na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, e maior solubilização a partir da adição do ácido acético na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4). Já para o biocarvão CE, houve um padrão em relação à temperatura de pirólise, havendo maior conteúdo fosfatado solubilizado na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, independente do ácido e com pouca variação entre as concentrações desses ácidos (Figura 5).

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

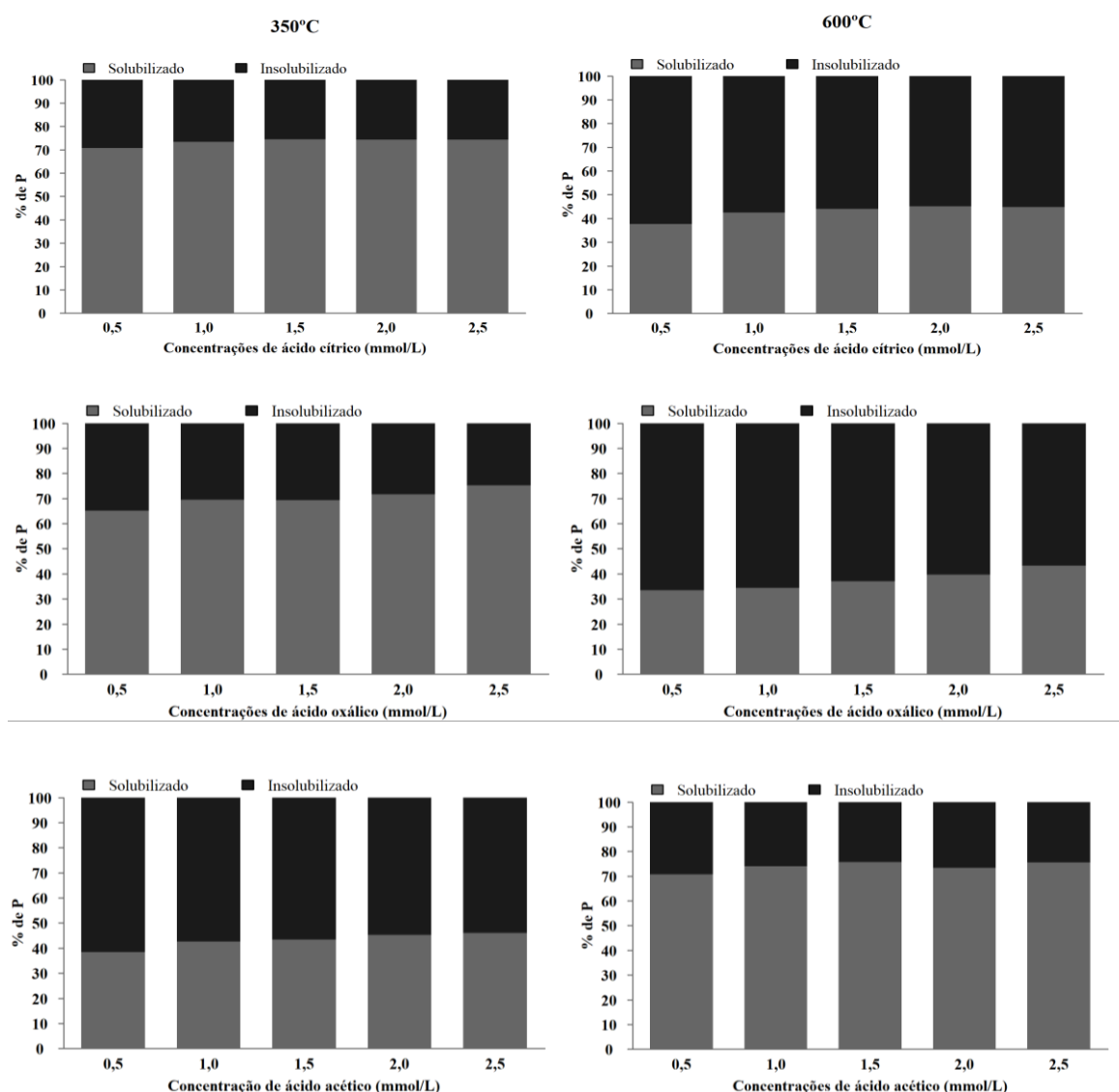


Figura 4 - Percentual de P solubilizado por ácido orgânico e insolubilizado em relação ao P total, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de palha de café pirolisados a 350 e 600°C.

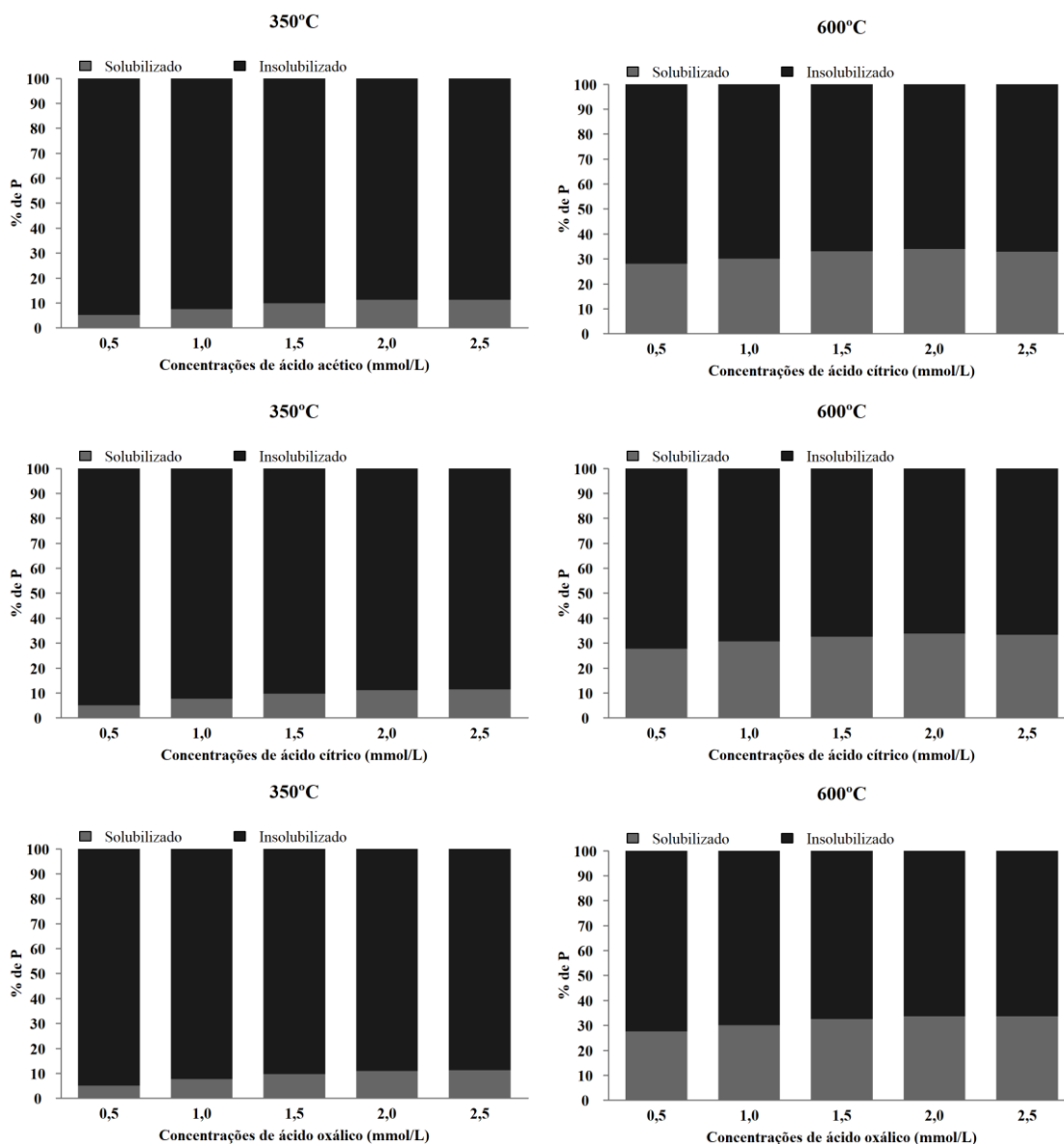


Figura 5 - Percentual de P solubilizado por ácido orgânico e insolubilizado em relação ao P total, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600 °C.

De acordo com os dados obtidos, verificou-se maior solubilização de P_2O_5 , tanto nos biocarvões PC350 quanto nos de PC600, quando comparado à solubilização em água. Quando comparadas as duas temperaturas de pirólise dos biocarvões, nota-se que o biocarvão de 350 °C obteve uma maior solubilização quando comparado ao biocarvão de 600 °C. Diferenças estatísticas foram observadas em todas as doses de todos os ácidos, independente da temperatura de pirólise do biocarvão, quando comparado a solubilização dos ácidos orgânicos com a solubilização em água. Foi observado também que com o aumento das doses de ácidos orgânicos aumenta-se a solubilização de P_2O_5 .

Os valores de P_2O_5 solubilizados pelos ácidos orgânicos, de forma geral, se aproximaram dos valores de fósforo disponível obtidos via extrator ácido fórmico (Tabela 3) sobretudo para as maiores concentrações dos ácidos orgânicos, em que os teores de fosfato solubilizado alcançaram valores correspondentes a mais que 100% do teor de P_2O_5 obtidos via extrator ácido fórmico em biocarvões 350 °C e até 97% do teor de P_2O_5 obtido via extrator ácido fórmico em biocarvões de 600 °C (Figura 6).

A presença de ácidos orgânicos interagindo com biocarvões pode ocasionar em aumento na disponibilidade de nutrientes, como o P e o K (GAHOONIA et al., 2000; ANDRADE et al., 2003). As Figuras 6 e 7 correspondem ao percentual de P_2O_5 solubilizado a partir da adição dos ácidos orgânicos em relação ao P disponível nos biocarvões. No biocarvão de PC, os ácidos orgânicos foram responsáveis por solubilizar mais de 105% (PC350 com ácido acético) quando comparado ao teor disponível, ou seja, maior solubilização do que o aferido a partir do ácido fórmico, demonstrando grande potencial de liberação do conteúdo fosfatado a partir dos ácidos orgânicos (Figura 06).

Situação semelhante na Figura 7, no biocarvão de CE, com solubilização de mais de 106% (CE600 com ácido acético), exceto pela diferença nas temperaturas de pirólise, tendo maior solubilização os materiais CE na temperatura de 600 °C.

O biocarvão de CE demonstra uma notável estabilidade química, resultando em uma capacidade de liberação de elementos químicos reduzida, o que pode representar um benefício significativo para o ambiente, ao permitir a retenção de íons, inclusive em condições ácidas (FIGUEREDO et al., 2017).

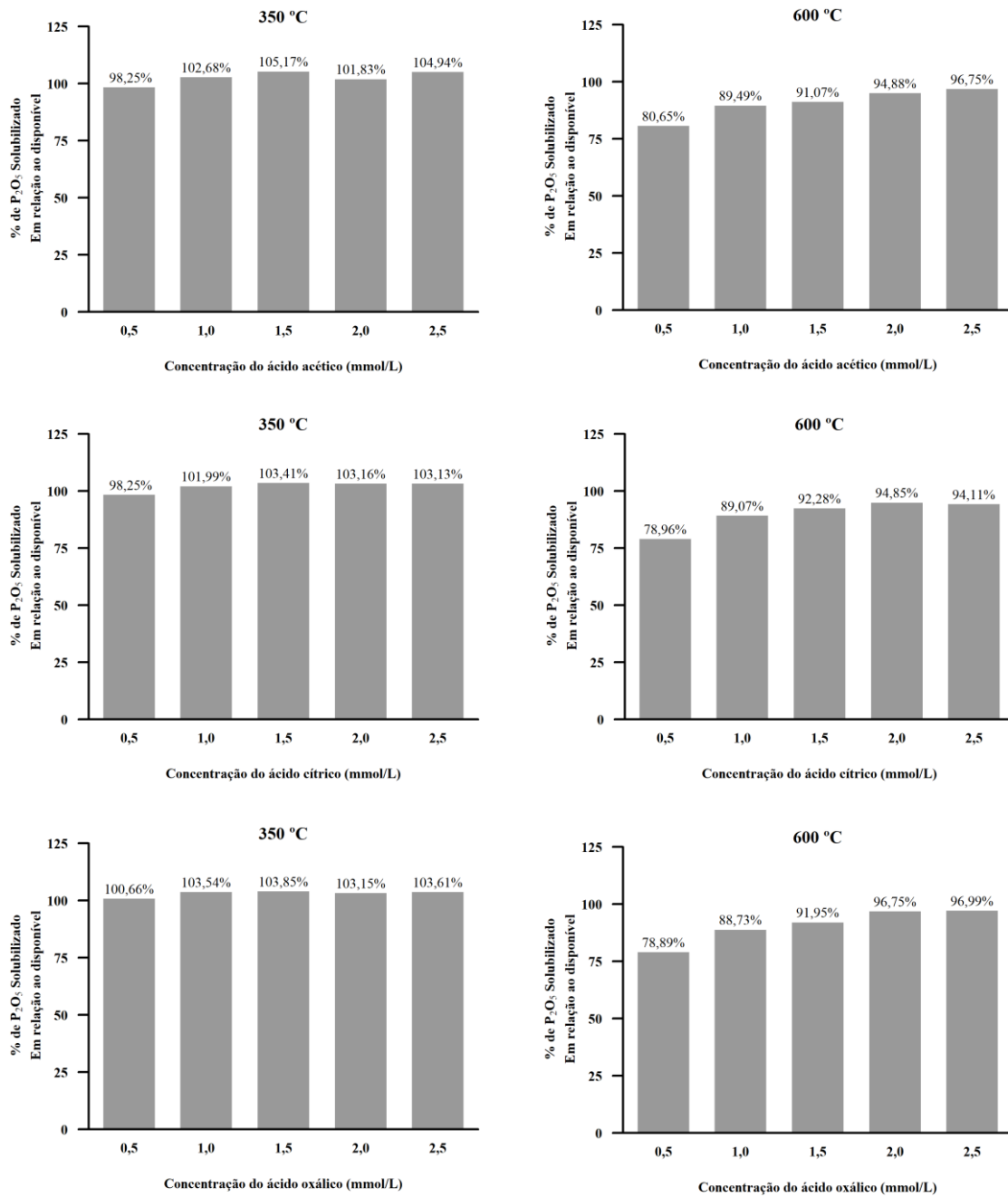


Figura 6 - Percentual de P₂O₅ solubilizado por ácido orgânico em relação ao P disponível, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de palha de café a 350 e 600 °C.

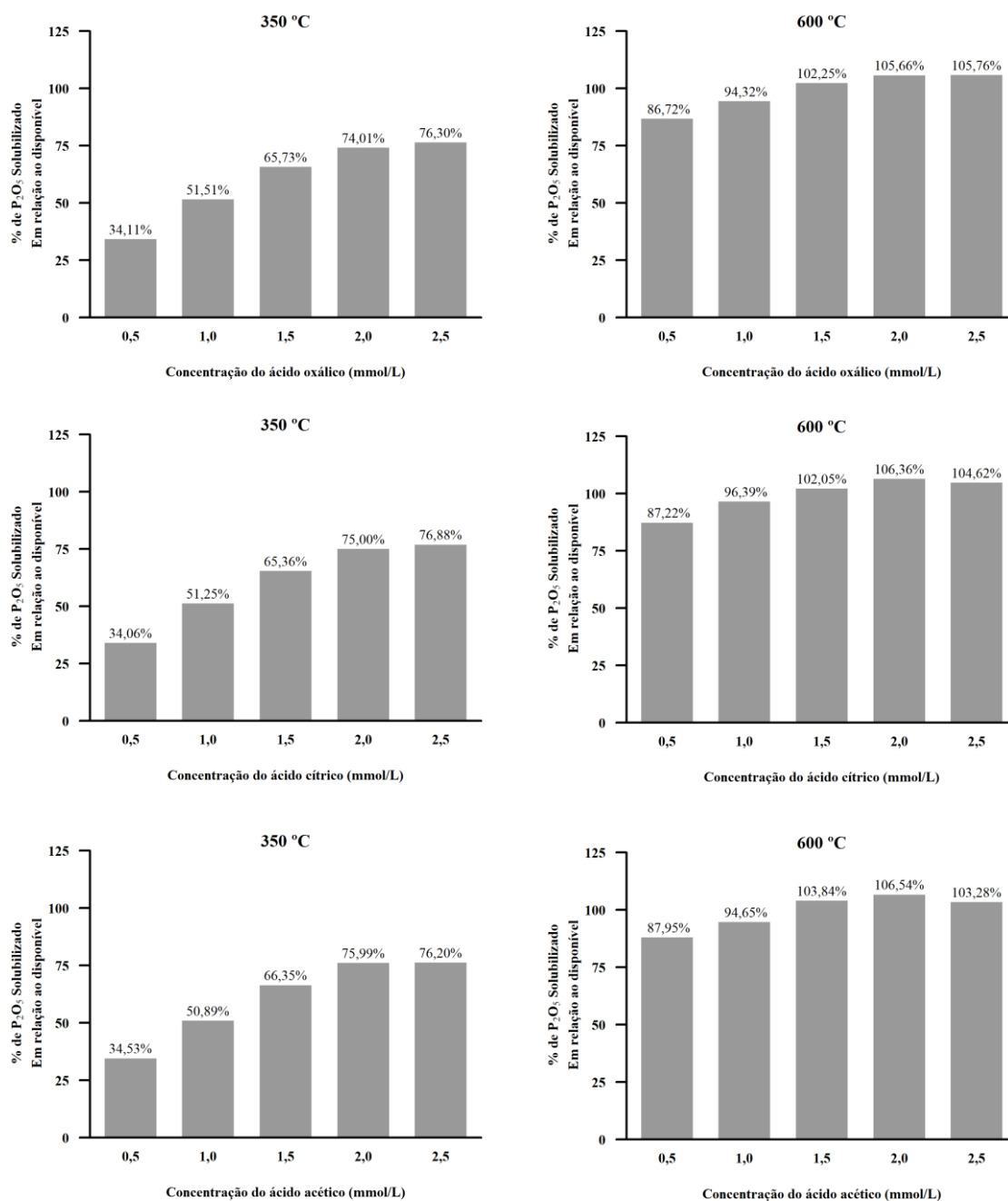


Figura 7 - Percentual de P₂O₅ solubilizado por ácido orgânico em relação ao P disponível, para as diferentes concentrações dos ácidos cítrico, oxálico e acético em biocarvões de casca de eucalipto a 350 e 600 °C.

Paul et al. (2021) e Liu et al. (2017) também observaram diferenças de solubilização de P₂O₅, através de ácidos orgânicos, em função da temperatura de pirólise dos biocarvões. Paul et al. (2021) verificaram uma menor solubilização dos fosfatos da maior para a menor temperatura (320 °C até 620 °C), utilizando biocarvão de lodo de

esgoto. Resultados semelhantes também foram obtidos por Liu et al. (2017) ao testarem a solubilização de fosfatos presentes em biocarvões de resíduos da produção de furfural, onde foi relatado maior solubilização de fosfato em temperatura de 300 °C do que em 600 °C, utilizando como ácido orgânico o ácido cítrico.

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

4.4 Potássio solubilizado por ácidos orgânicos

O efeito de solubilização de K foi diferente entre os ácidos orgânicos testados apenas para o biocarvão produzido com palha de café (Figura 8). Nota-se que houve uma diferença de solubilidade de aproximadamente 15 kg/Mg e 17 kg/Mg de K₂O nas maiores doses dos diferentes ácidos nos biocarvões de 350 e 600 °C respectivamente, evidenciando que o ácido cítrico teve um maior efeito de solubilidade que os demais, chegando a solubilizar 66,06 kg/Mg e 71,86 kg/Mg de K₂O nas maiores doses, enquanto os ácidos oxálico e acético solubilizaram 60,41 kg/Mg e 51,48 kg/Mg nos biocarvões de 350 °C, e 59,74 kg/Mg e 54,91 kg/Mg nos biocarvões de 600 °C. Em relação à água, somente o ácido oxálico, no biocarvão obtido na temperatura de 600 °C, teve uma menor solubilização. Todas as outras doses dos diferentes ácidos tiveram ganho de solubilidade. Ganhos estatísticos foram variados, sendo a dose 2,5 mmol/L a única que obteve ganhos em todos os biocarvões de diferentes temperaturas e diferentes ácidos.

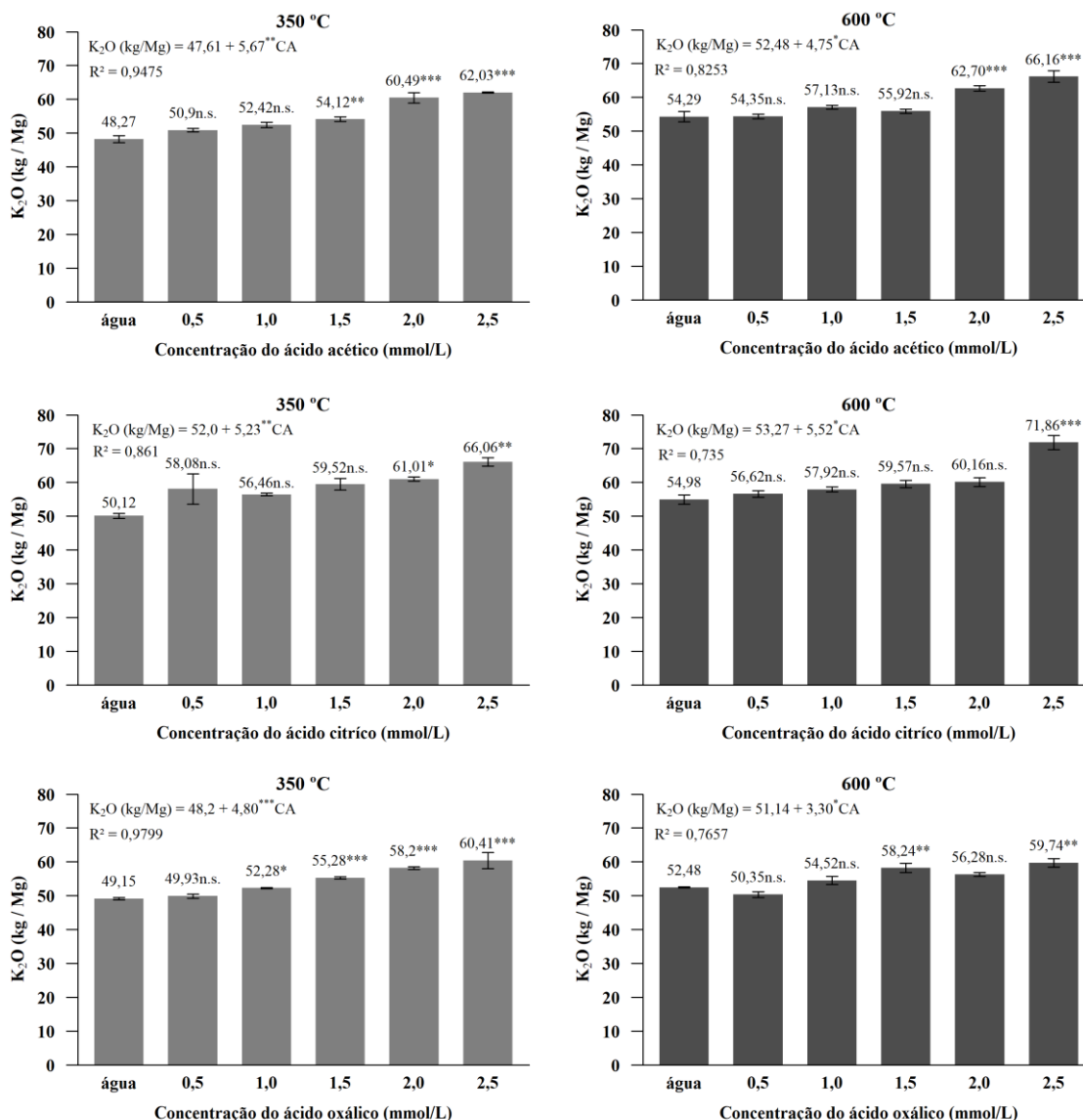


Figura 8 – Teores médios de K_2O (kg/Mg), equações de regressão e significâncias das diferenças entre médias (via teste de Dunnet) das doses do ácido versus a média do tratamento somente com água em função das diferentes doses dos ácidos cítrico, oxálico e acético (mmol/L) para palha de café (PC) nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.

Esse efeito de maior solubilização de K em ácido cítrico, acima de 600 °C, comparado aos demais ácidos também foi observado por Paul et al. (2021) e Vause; Heaney; Lin, (2018) ao trabalharem com biocarvão de lodo de esgoto. Liu et al. (2017) também mencionam dados com maior solubilização de K em temperaturas de 600 °C do que em 300 °C, e maior solubilização em relação a água nas duas temperaturas, em ácido cítrico em biocarvões de resíduos de produção de furfural.

O teor total de K_2O foi de 91,72 kg/Mg, enquanto o extrator de K, HCl, conseguiu solubilizar 63,26 kg/Mg no biocarvão de temperatura de 350°C e 67,60 kg/Mg no de 600

°C. Já o ácido cítrico, na maior dose, conseguiu solubilizar 66,06 kg/Mg e 71,86 kg/Mg nos biocarvões de temperatura 350 °C e 600 °C respectivamente, mostrando que com o aumento das doses dos ácidos orgânicos eles tendem a solubilizar mais K.

Os dados de K₂O solubilizado e disponível obtidos via extração com HCl do biocarvão de palha de café são apresentados na Figura 9. Observa-se na temperatura de pirolise de 350 °C que as percentagens foram acima de 80% entre as doses dos ácidos orgânicos avaliados, ultrapassando o valor obtido com a extração por HCl na dose de 2,5 mmol/L para o ácido cítrico. Enquanto que para o biocarvão de 600 °C, além do ácido cítrico isso também foi observado a partir da dose de 2 mmol/L do ácido acético (Figura 9).

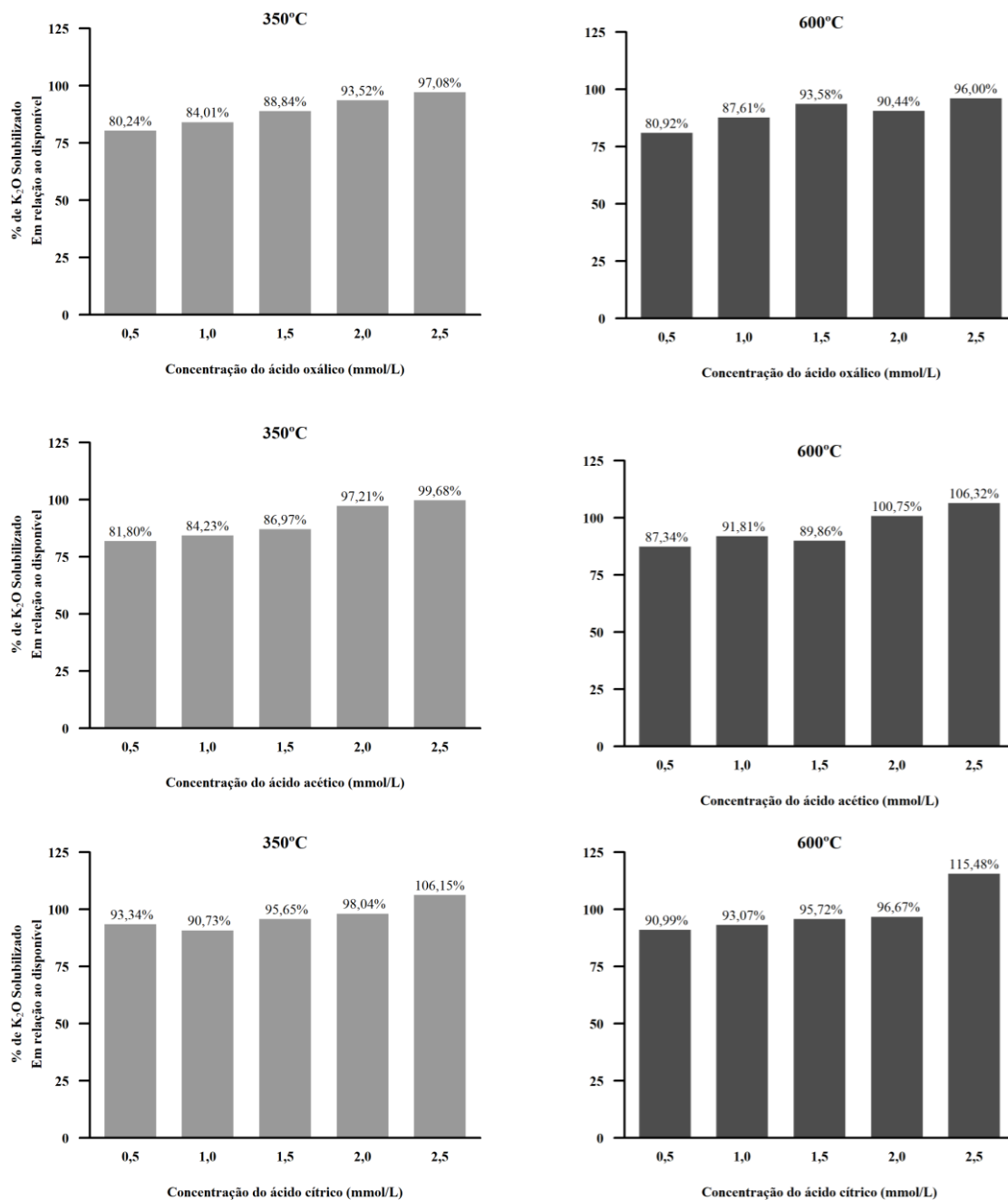


Figura 9 - Porcentagem de K₂O solubilizado em relação ao disponível em diferentes concentrações de ácido oxálico, acético e cítrico (mmol/L) para palha de café (PC) nas temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C.

5 CONCLUSÕES

A temperatura de pirólise e a matéria-prima do biocarvão interferem na disponibilidade de nutrientes presentes nos materiais, sendo o teor inorgânico melhor solubilizado na temperatura de pirólise de 350 °C para PC, e 600 °C para CE.

A presença de ácidos orgânicos interagindo com biocarvões pode ocasionar em aumento na disponibilidade de nutrientes, como o P e o K, tendo incremento na solubilização em todos os ácidos e todas as doses acima de 0,5 mmol/L. Não foi verificado em nossas observações efeito diferencial de solubilização em função do tipo de ácido orgânico.

Mecanismos de solubilização de teor inorgânico nos biocarvões devem ser estimulados a fim de melhor aproveitar o papel fonte de nutrientes de fósforo e potássio em biocarvões, ainda que estes materiais não sejam aplicados ao solo com o objetivo principal de funcionarem como veículo para adubação.

6 REFERÊNCIAS

ADELEKE, R.; NWANGBURUKA, C.; OBOIRIEN, B. Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. **South African Journal of Botany**, v. 108, p. 393–406, 2017.

ALORI, E.; GLICK, B.R.; BABALOLA, O.O. Phosphorus Solubilization and Its Potential for Use in Sustainable Agriculture. **Frontiers in Microbiology**. v. 8, p. 971, 2017.

ALVARENGA, A.C.; PASSOS, R.R.; ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E. de S.; RANGEL, O.J.P.; MOSA, L.L. Chemical attributes of an Oxisol added with conilon coffee straw biochar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.58, e03019, 2023.

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27:1003- 1011, 2003.

ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1–2, p. 1–18, 2010.

BALSAN, Rosane. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. Campo-Território: **Revista de Geografia Agrária**. v. 1, n. 2, p. 123–151, 2006.

BARBOSA, Cristiane Francisca. **Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal. Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre-ES, 2016.

BILIAS, F.; KALDERIS, D.; RICHARDSON, C.; BARBAYIANNIS, N.; GASPARATOS, D. Biochar application as a soil potassium management strategy: A review. **Science of the Total Environment**. v. 858, 2023.

BOLAN, S.; PADHYE, L.P.; MULLIGAN, C.N.; ALONSO, E.R.; SAINT-FORT, R.; JASEMIZAD, T.; WANG, C.; ZHANG, T.; RINKLEBE, J.; WANG, H.; SIDDIQUE, K.H.M.; KIRKHAM, M.B.; BOLAN, N. Surfactant-enhanced mobilization of persistent organic pollutants: Potential for soil and sediment remediation and unintended consequences. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130189, 2023.

BRAGANÇA S.M., PREZOTTI L.C., LANI J.Á. Nutrição do cafeeiro conilon. In: FERRÃO, R. G. et al. (eds) **Café Conilon**. Vitória, Incaper, p.299-327, 2007.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**. Newbury: CPL Press. v.3, p. 223, 2008

CAMPS-ARBESTAIN M., J.E. AMONETTE, B. SINGH, T. WANG, AND H. SCHMIDT. **A Biochar Classification System and Associated Test Methods**. In *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, edited by J Lehmann and S Joseph. 165-194. New York, New York:Routledge. p. 165-193, 2015

CARVALHO, M.T.; MADARI, B.; BASTIAANS, L.; OORT, P.; HEINEMANN, A.; DA SILVA, M.; MAIA, A.; MEINKE, H. Biochar improves fertility of a clay soil in the Brazilian Savannah: Short term effects and impact on rice yield. **Journal of Agriculture and Rural Development in the Tropics and Subtropics**. v. 114, 2013.

CONAB (2012) Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. **Café Safra 2011**, quarta estimativa, 2011.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environment Change**, v.19, n.2, 2009.

CHAN, K.; XU, Z. **Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement**. In: Lehmann, J. and Joseph, S., Eds., *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, p. 67-84, 2009.

CHEN, Y.P.; REKHA, P.D.; ARUN, A.B.; SHEN, F.T.; LAI, W. YOUNG, C.C. Phosphate solubilizing bacteria from subtropical soil and their tricalcium phosphate solubilizing abilities. **Applied Soil Ecology**, v. 34, p. 33– 41, 2006.

DAI, L.; HONG L.; FURONG, T. NENGMIN, Z.; MINGXIONG, H.; GUOQUAN, H. **Biochar: a potential route for recycling of phosphorus in agricultural residues**. *GCB Bioenergy*, v. 8, n. 5, p. 852-858, 2016.

DELUCA, T. H.; GUNDALE, M.J.; MACKENZIE, M.D.; JONES, D. Biochar effects on soil nutrient transformations.. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), **Biochar Effects on Soil Nutrient Transformations**. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, p. 251–270, 2009.

FARIA, A.F.; ÁLVAREZ, V. V. H.; MATTIELLO, E. M.; NEVES, J. L.; DE BARROS, N. F.; DE PAIVA, H. N. Capacidade de suprimento de potássio em solos de Minas Gerais, Brasil. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 2, n. 1, 2012.

FIGUEREDO, N. A. D.; COSTA, L. M. D.; MELO, L. C. A.; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, 2017.

GAHOONIA, T.S.; ASMAR, F.; GIESE, H.; GISSEL-NIELSEN, G.; NIELSEN, N. E. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. **European Journal of Agronomy**, v.12, p.281-289, 2000.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W.; BLAMEY, F.P.C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, v. 43, p. 189-202, 2005.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The Terra Preta phenomenon - a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**. v. 88, p. 37-41, 2001.

GRIERSON S.; STREZOV, V.; SHAH, P. Properties of oil and char derived from slow pyrolysis of *Tetraselmis chui*. **Bioresour Technol**, v. 102, p. 8232–8240, 2011.

IBI. Standardized product definition and product testing guide-lines for biochar 6 that is used in soil. **International Biochar Initiative**, 2015.

IDAF – Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo. **Portaria nº 23-R**, de 2 de dezembro de 2003.

IDAF – Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo. **Instrução Normativa Nº 003**, de 31 de janeiro de 2014.

IPPOLITO, J. A.; SPOKAS, K. A.; NOVAK, J. M.; LENTZ, R. D.; CANTRELL, K. B. Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention. **Biochar for environmental management: Science, technology and implementation**, v. 139, 2015.

IVANOVA, R. P.; BOJINOVA, D. Y.; GRUNCHAROV, I. N.; DAMGALIEV, D. L. The solubilization of rock phosphate by organic acids. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 181(11), p. 2541-2554, 2006.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. **Plant and Soil**, v. 205, p. 25-44, 1998.

JONES, D. L.; DENNIS, P.; OWEN, A. Organic acid behavior in soils – misconceptions and knowledge gaps. **Plant and Soil**, v. 248, p.31–41, 2003.

KIM, K.H.; KIM, J.Y.; CHO, T.S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, Oxford, v. 118, p. 158-162, 2012.

KIRKBY, E. A.; JOHNSTON, A. E. Soil and fertilizer phosphorus in relation to crop nutrition. In: White PJ, Hammond JP (eds), **The Ecophysiology of Plant Phosphorus Interactions**. Springer, Dordrecht, The Netherlands, p. 177–223, 2008.

KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences p. 103-143. In: Sparks, D.L., ed. **Advances in agronomy**. Academic Press, 2011.

LANA, R. D. P. Uso racional de recursos naturais não-renováveis: aspectos biológicos, econômicos e ambientais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 38, p. 330–340, 2009.

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.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science, Technology and Implementation**. Routledge. (2nd ed), 2015.

LI, X. F.; MA, J.F.; MATSUMOTO, H. Pattern of aluminum-induced secretion of organic acids differs between rye and wheat. **Plant physiology**, v. 123(4), p. 1537-1544, 2000.

LI, J.; LU, J.; LI, X.; REN, T.; CONG, R.; ZHOU, L. Dynamics of Potassium Release and Adsorption on Rice Straw Residue. **PLoS ONE**, v. 9, n. 2, p. 28, 2014.

LI, Z.; BAI, T.; DAI, L.; WANG, F.; TAO, J.; MENG, S.; HU, Y.; WANG, S.; HU, S. A study of organic acid production in contrasts between two phosphate solubilizing fungi: *Penicillium oxalicum* and *Aspergillus niger*. **Scientific Reports**, v. 6, art.25313, 2016.

LIU, G.; LIU, G.; CHEN, L.; JIANG, Z.; ZHENG, H.; DAI, Y.; LUO, X.; WANG, Z. Aging impacts of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on furfural production residue-derived biochars: Porosity, functional properties, and inorganic minerals. **Science of The Total Environment**, v. 607–608, p. 1428–1436, 2017.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 651–670, 2014.

MA, J. F. Role of organic acids in detoxification of aluminum in higher plants. **Plant Cell Physiol.** v. 41(4), p. 383-390, 2000.

MATTIELLO, E.M.; PEREIRA, M.G.; ZONTA, E.; MAURI, J.; MATIELLO, J.D.; MEIRELES, P.G.; DA SILVA, I.R. Produção de matéria seca, crescimento radicular e absorção de cálcio, fósforo e alumínio por *Coffea canephora* e *Coffea arábica* sob influência da atividade do alumínio em solução. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 425-434, 2008.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L., eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, 2007.

NOVOTNY, E. H.; AUCCAISE, R.; VELLOSO, M. H. R.; CORRÊA, J. C.; HIGARASHI, M. M.; ABREU, V. M. N.; ROCHA, J. D.; KWAPINSKI, W. Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 672–676, 2012.

OBURGER, E.; JONES, D.L.; WENZEL, W. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. **Plant and Soil**, v. 341, p. 363-382, 2011.

OLIVEIRA, M. P.; MALAGOLLI, G. A.; CELLA, D. MERCADO DE FERTILIZANTES: dependência de importações do Brasil. **Revista Interface Tecnológica**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 489–498, 2019.

PAUL, C. S.; MERCL, F.; SZÁKOVÁ, J.; TEJNECKÝ, V.; TLUSTOŠ, P. The role of low molecular weight organic acids in the release of phosphorus from sewage sludge-based biochar. **All Life**, v. 14, n. 1, p. 599–609, 2021.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and Environmental Potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, p. 761-768, 2012.

PRAKONGKEP, N.; GILKES, R. J.; WIRIYAKITNATEEKUL, W. Forms and solubility of plant nutrient elements in tropical plant waste biochars. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 178, n. 5, p. 732-740, 2015.

PROFERT-MG – Programa Interlaboratorial de Controle de Análise do Estado de Minas Gerais. Manual do Laboratorista, 1ª ed, p. 33, 2005.

R Core Team (2023). **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

SILVA, Ronaldo William da. **Biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C como condicionadores do solo**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal), Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre-ES, 2017

SANTOS, Danilo Andrade. **Biocarvões como condicionadores do solo e seus efeitos sobre o crescimento e nutrição de Eucalyptus urograndis**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal), Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre-ES, 2020.

SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. **Biochar: A guide to analytical Methods**. Australia: CSIRO Publishing, 2017.

SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. In: **Advances in Agronomy**, Publisher Elsevier Academic, p. 47-82, 2010.

STROBEL, Bjarne W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. **Geoderma**, v. 99, p. 169–198, 2001.

TAG, A. T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 200-2006, 2016.

TAO, Y.; DENG, Y.; DU, Y.; XU, Y.; LENG, Z.; MA, T.; WANG, Y. Sources and enrichment of phosphorus in groundwater of the Central Yangtze River basin. **Science of The Total Environment**, v. 737, 2020.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85. 2015.

VAUSE, D.; HEANEY, N.; LIN, C. Differential release of sewage sludge biochar-borne elements by common low-molecular-weight organic acids. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, p. 219–223, 15. 2018.

WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. **Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects**. *GCB Bioenergy*, v. 8, n. 3, p. 512–523. 2016.

WANG, L.; LIU, W.; HU, J.; LIU, Q.; YUE, H.; LIANG, B.; GUOQUAN, Z.; LUO, D.; XIE, H. LI, C. Indirect mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag coupled with recovery of TiO₂ and Al₂O₃. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 583–592. 2018.

WEI L.; CHEN, C.; XU, Z. Citric acid enhances the mobilization of organic phosphorus in subtropical and tropical forest soils. **Biology and Fertility of Soils**, v.46 (7), p.765-769. 2010.

XU, G.; ZHANG, Y.; SHAO, H.; SUN, J. Pyrolysis temperature affects phosphorus transformation in biochar: Chemical fractionation and ³¹P NMR analysis. **Science of The Total Environment**, v. 569–570, p. 65–72. 2016.

YUAN, Z.; SONGYAN, J.; HU, S.; XIN, L.; HUI, H.; XUEWEI, L.; YOU, Z. Human Perturbation of the Global Phosphorus Cycle: Changes and Consequences. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 5, p. 2438–2450. 2018.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256-257, p. 1-9. 2013.

ZHANG, H.; QINGYANG, L.; XIA, Z.; WEIFENG, C. Insight into the mechanism of low molecular weight organic acids-mediated release of phosphorus and potassium from biochars. **Science of The Total Environment**, v. 742, p. 140416. 2020.

ZHANG, J.; GAO, L.; PANG, Z.; LIU, L.; CHEN, X.; WANG, S. WANG, S. WANG, H.; TONG, R.; SHI, C.; CHEN, X. Effect of low-molecular-weight organic acids on phosphorus soil activation: A laboratory study of the soils from Wangbeng section of the Huaihe River Basin, China. **Plant, Soil and Environment**, v. 67, n. 11, p. 660–667. 2021.

7 ANEXOS

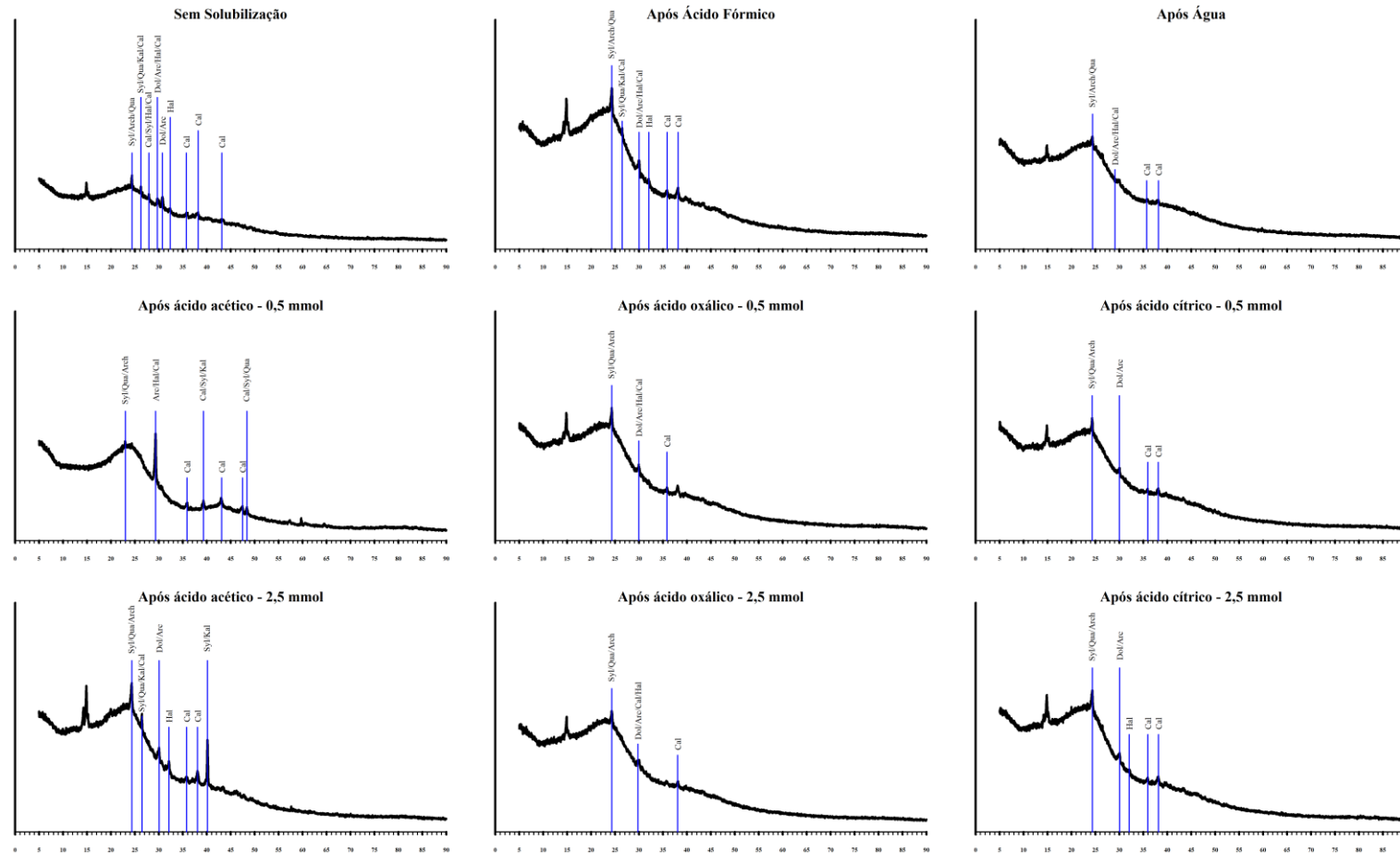


Figura 10 – Minerais em biocarvão de PC350 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).

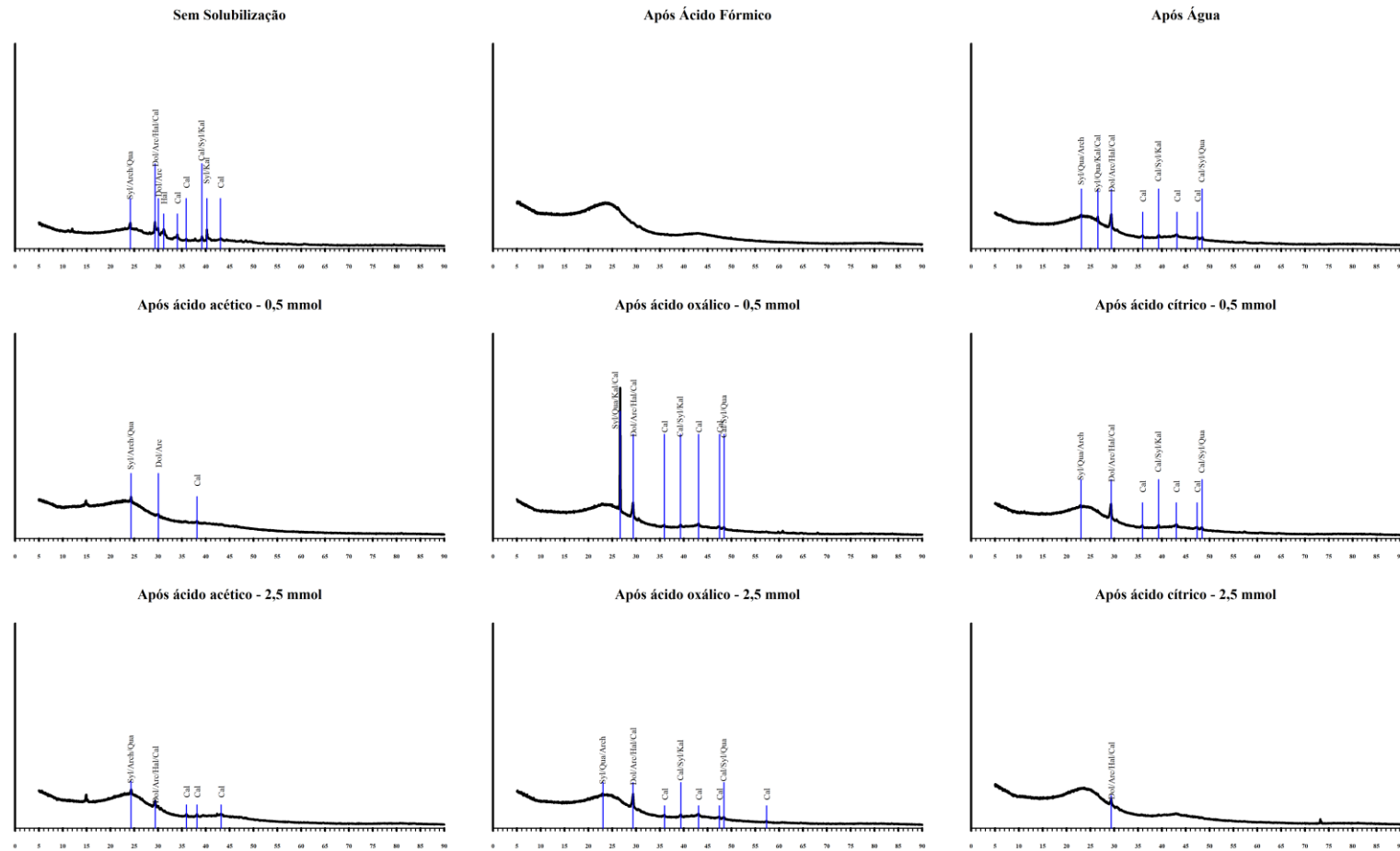


Figura 11 - Minerais em biocarvão de PC600 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).

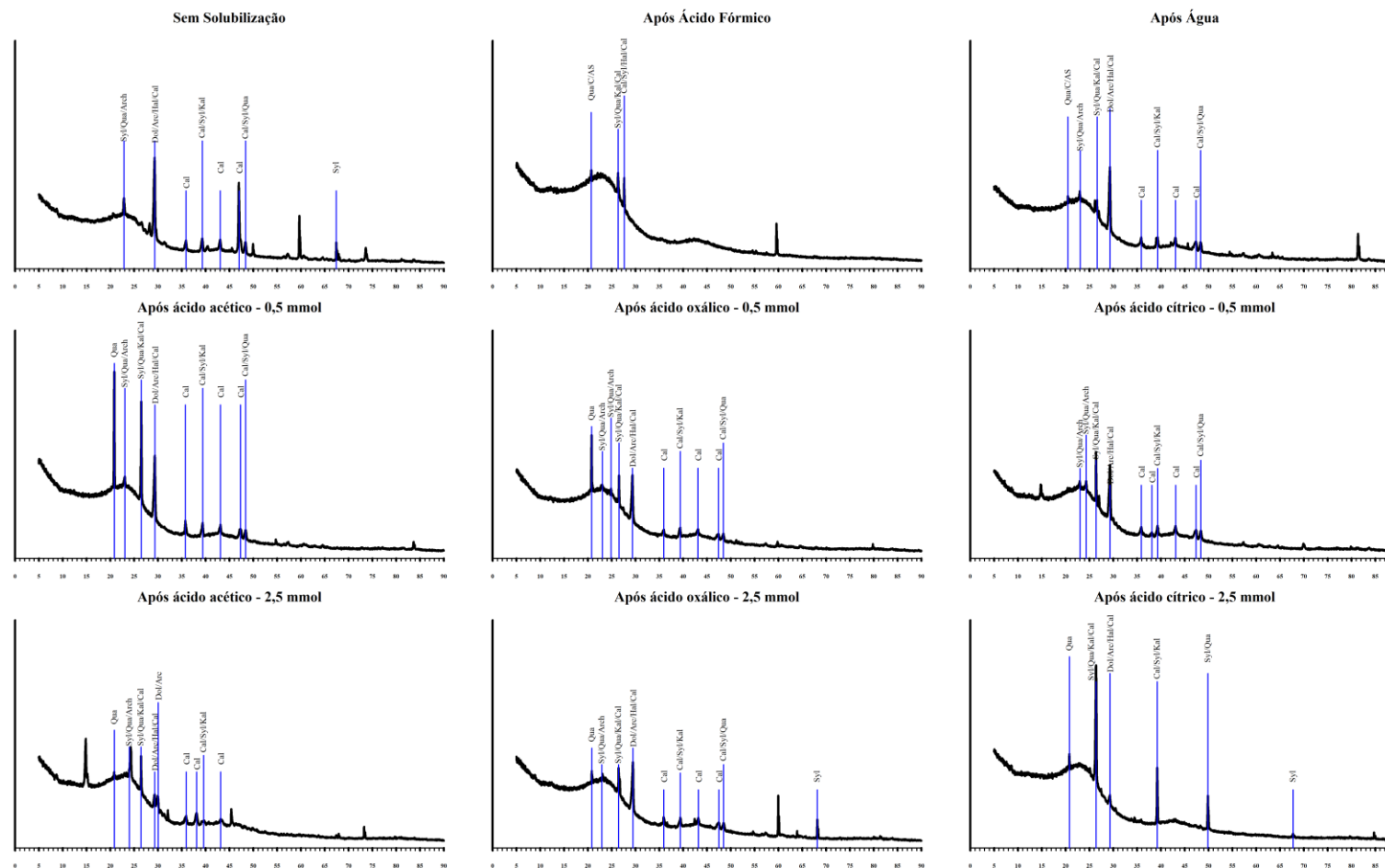


Figura 12 - Minerais em biocarvão de CE350 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).

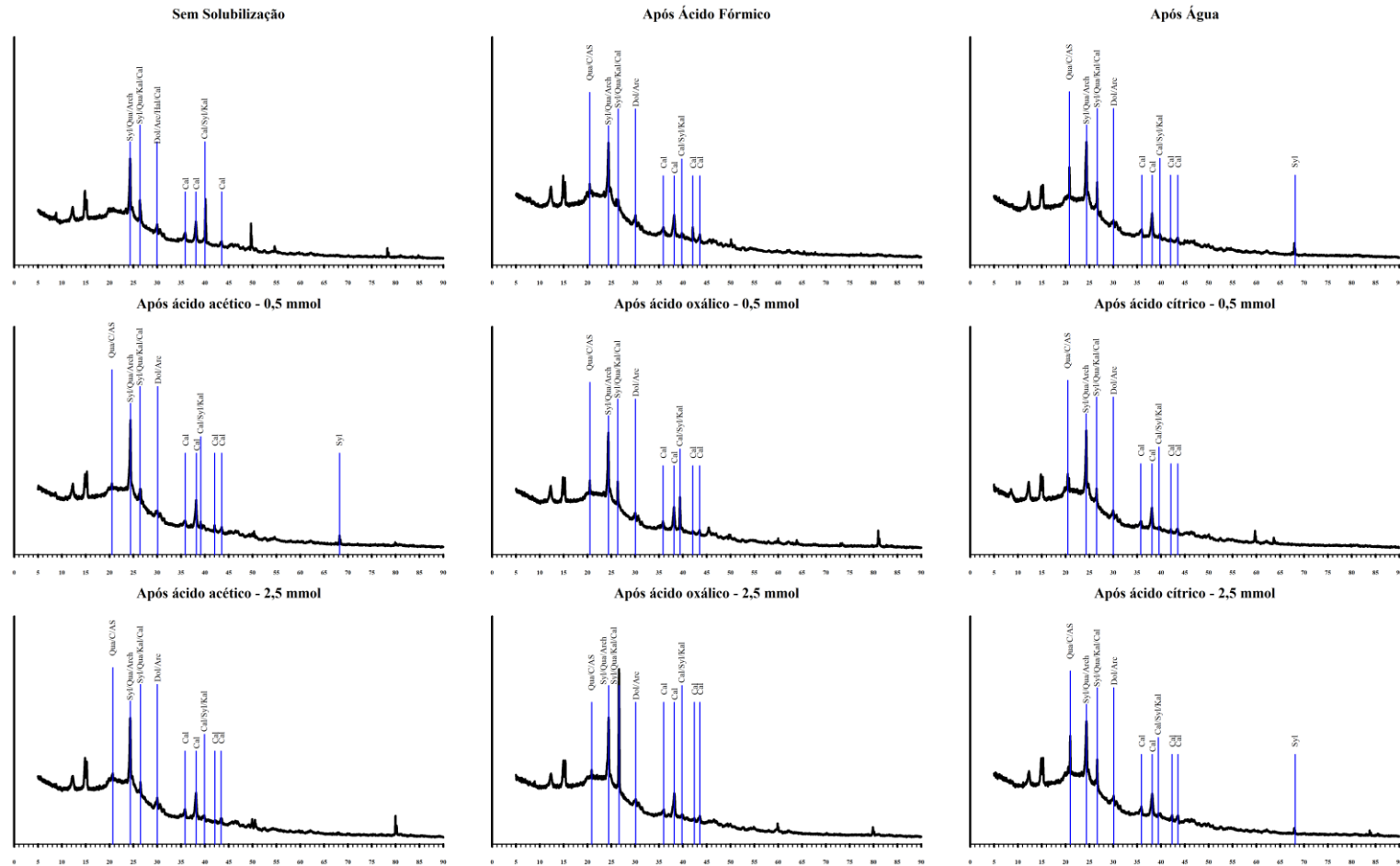


Figura 13 - Minerais em biocarvão de CE600 sem solubilização, com água, com ácido fórmico, e após solubilização dos três ácidos (acético, cítrico e oxálico) em duas concentrações (0,5 e 2,5 mmol/L).