

Ácido oxálico aumenta a solubilização de potássio de biocarvão de lodo de esgoto

Marcela Granato Barbosa dos Santos¹, Camila Rodrigues Costa², Andressa Blasi Paiva³, Gilberto de Oliveira Mendes⁴, Éder de Souza Martins⁵, Giuliano Marchi⁶, Rhaila da Silva Rodrigues Viana⁷, Cícero Célio de Figueiredo⁸

Resumo

O biocarvão de lodo de esgoto (BLE) tem sido apresentado como um melhorador do solo capaz de substituir fertilizantes convencionais. Por possuir altos teores de P, N, Ca e Zn, o BLE pode ser considerado um fertilizante multinutriente. Entretanto, o BLE apresenta baixos teores de K, predominantemente em formas químicas de difícil disponibilização. Uma possível alternativa para aumentar a eficiência do BLE como fornecedor de K seria o seu tratamento com ácidos orgânicos. O ácido oxálico tem se destacado pela sua eficiência em solubilizar K de agrominerais. Considerando que o BLE apresenta formas químicas diversas de K, o presente estudo busca entender o efeito do ácido oxálico na solubilização de K presente em BLEs produzidos em diferentes temperaturas de pirólise (300 °C (BLE300) e 500 °C (BLE500)). Os BLEs foram incubados em soluções de ácido oxálico em diferentes concentrações (0,33 mol/L; 0,67 mol/L e 1 mol/L). Após cada tempo de incubação (3 horas, 12 horas, 24 horas, 2 dias, 5 dias, 7 dias e 10 dias), o BLE foi separado das soluções por meio de filtragem. Os resultados indicaram que o ácido oxálico aumenta a solubilização de K dos biocarvões. Na maior concentração, o ácido oxálico solubilizou cerca de cinco e sete vezes mais K presente no BLE300 e BLE500, respectivamente, comparados ao controle (em água). Os resultados também mostraram que a reação acontece de forma rápida e a maior parte da liberação de K acontece logo nas três primeiras horas. Portanto, conclui-se que o ácido oxálico foi eficiente em liberar K dos BLE, aumentando assim o potencial fertilizante dos biocarvões. Estudos devem ser realizados para entender a ação do ácido oxálico na liberação de K de BLE no sistema solo-planta.

Termos para indexação: biochar de lodo de esgoto, solubilização de potássio, ácido oxálico.

Introdução

A crise alimentar causada pelo acelerado aumento da população, aliada às alterações climáticas e aos problemas geopolíticos, causa uma pressão sobre recursos disponíveis no solo. A produção de alimentos é predominantemente obtida pela fertilização dos solos. Porém, quando utilizados de maneira inadequada, os fertilizantes convencionais são facilmente perdidos por causa de escoamento superficial, lixiviação e volatilização por sua alta solubilidade, e podem causar problemas ambientais, como a eutrofização em águas superficiais e subterrâneas (Wang et al., 2023). Como alternativa aos fertilizantes convencionais, diversos insumos de origem orgânica têm sido utilizados na agricultura. O biocarvão tem sido visto como uma opção de grande potencial para aumentar a qualidade do solo e, conseqüentemente, a produção agrícola (Singh et al., 2022).

¹ Engenheira ambiental e sanitária, doutoranda em Agronomia, Universidade de Brasília, marcelagbsantos@gmail.com

² Engenheira-agrônoma, doutora em Produção Vegetal, Universidade de Brasília, camilarodcosta@gmail.com

³ Engenheira-agrônoma, Universidade de Brasília, andressabpd@hotmail.com

⁴ Engenheiro-agrônomo, doutor em Microbiologia Agrícola, Universidade Federal de Uberlândia, gilbertomendes@ufu.br

⁵ Geólogo, doutor em Geologia, Embrapa Cerrados, eder.martins@embrapa.br

⁶ Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, Embrapa Cerrado, giuliano.marchi@embrapa.br

⁷ Engenheira-agrônoma, Universidade de Brasília, rhailaviana@gmail.com

⁸ Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, Universidade de Brasília, cicerocef@unb.br

O biocarvão é o produto sólido da pirólise, que é o tratamento termoquímico de biomassas ricas em carbono (C). Entre as matérias-primas utilizadas, o lodo de esgoto (LE) possui alto potencial para se transformar em fertilizante sustentável após a pirólise (Figueiredo et al., 2017). O biocarvão de LE (BLE) é livre de patógenos, rico em C, nitrogênio (N), fósforo (P), cálcio (Ca) e zinco (Zn), contudo, possui níveis baixos de potássio (K). O K é um nutriente solúvel em água, sendo pouco incorporado à fase sólida do LE (Kirchmann et al., 2017; Fachinil et al., 2022).

Um mecanismo crucial para a liberação dos nutrientes do biocarvão no solo é a presença dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Contudo, tal liberação ainda é pouco conhecida (Zhang et al., 2020). Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular estão geralmente presentes na rizosfera, possuem um grande papel na melhoria das condições químicas e físicas do solo, e suas principais fontes são os exsudados de raízes de plantas, decomposição de matéria orgânica e metabólitos microbianos (Liu et al., 2017; Zhang et al., 2020).

As estruturas de K presentes no BLE, em sua maioria, estão na forma de sais e minerais (Liu et al., 2017), de difícil solubilização. O ácido oxálico apresenta grande potencial na liberação de K. Estudos anteriores mostram que esse ácido tem grande efeito na liberação tanto de K como de P presentes em rochas (Mendes et al., 2020; Duarte et al., 2021). Em razão da presença de compostos químicos inorgânicos de K no BLE, semelhantes aos presentes em rochas, o ácido oxálico pode atuar como solubilizador de K de biocarvões. O presente estudo busca avaliar o efeito do ácido oxálico na solubilização de K presente em diferentes BLEs.

Materiais e métodos

O BLE foi produzido a partir de amostras de LE coletadas na estação de tratamento de esgoto Melchior, pertencente à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb)/Brasília, Distrito Federal. As amostras do LE foram secas ao ar até atingir uma umidade de aproximadamente 10%, trituradas e peneiradas em peneira de 4 mm e, em seguida, foram submetidas a pirólise a 300 °C e a 500 °C em forno mufla (Linn Elektro, Eschenfelden, Alemanha). A taxa média de aumento de temperatura foi de 2,5 °C/min e o tempo de permanência foi de 5 horas. Em seguida, foi feita a caracterização química dos biocarvões, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características químicas dos biocarvões produzidos a 300 °C (BLE300) e 500 °C (BLE500).

Características	Unidade	BLE300	BLE500
pH	-	6,00	6,4
Matéria orgânica	%	41,8	25,9
C orgânico	%	24,2	15
N	%	2,1	2,8
Relação C/N	-	11,5	5,4
K ₂ O (total orgânico)	%	0,24	0,43
P ₂ O ₅ (total)	%	5,70	5,90

Para o teste de liberação de K, foi pesada 0,4 g de BLE pirolisada a 300 °C (BLE300) e 500 °C (BLE500) em tubos Falcon de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 40 mL de solução de ácido oxálico com concentrações de 0 mol/L (controle); 0,33 mol/L; 0,67 mol/L e 1 mol/L. Em seguida, os tubos foram agitados continuamente a 110 rpm, retirados nos períodos de 3 horas, 12 horas, 24 horas, 48 horas, 120 horas, 168 horas e 240 horas. Após o período de incubação, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3.300 rpm e filtradas em filtro de 8 µm e poros de 80 g m⁻². O K dissolvido foi medido com o uso do fotômetro de chama.

Modelos estatísticos foram ajustados aos dados de K liberados durante o período de incubação, usando-se regressão não linear. Na escolha dos melhores modelos de regressão foram considerados a significância (valor de P) e o coeficiente de determinação (R^2).

Para verificar se houve tendência de efeito de alteração estatística ao longo dos períodos avaliados, foi feito teste de tendência Mann-Kendall. Os resultados do teste que apresentaram valores “S” positivo e $p < 0,05$ indicam tendência de acréscimo significativo. Os testes de Mann-Kendall foram realizados pelo software R (R Development Core Team 2019).

Resultados e discussão

Na Figura 1, são apresentados os teores de K liberado pelos biocarvões, nos períodos de 3 horas, 12 horas, 24 horas, 2 dias, 5 dias, 7 dias e 10 dias. A presença do ácido oxálico, em todas as concentrações, permitiu uma maior liberação de K tanto para o BLE300 quanto o BLE500. Foi possível observar a influência do ácido oxálico logo no início do experimento. No período de 3 horas, na maior concentração, o ácido oxálico aumentou em mais de cinco vezes a liberação de K do BLE300 e em quase sete vezes o K liberado do BLE500 (Figura 1). Zhang et al. (2020) relataram resultados que sugerem o efeito de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na liberação de K em biocarvão. Esse efeito é dominado pela estrutura molecular dos ácidos, pelo grau de dissociação e pela razão estequiométrica do elemento mineral nos biocarvões.

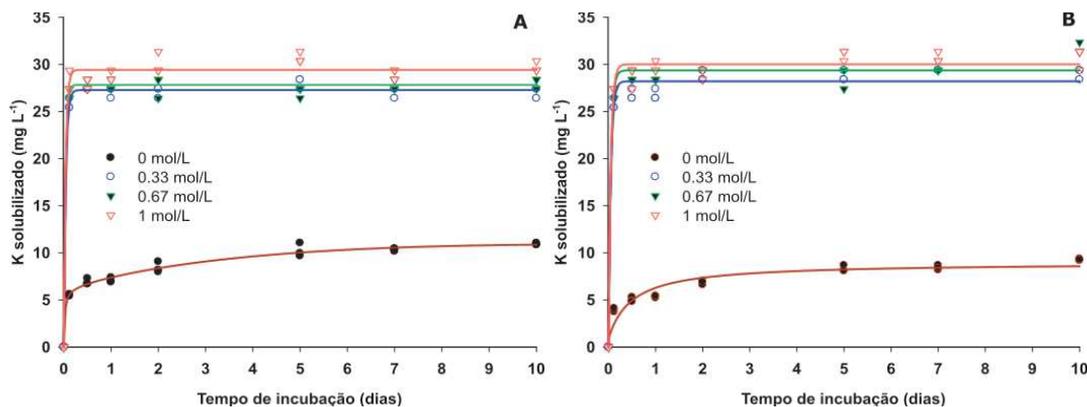


Figura 1. Liberação do K em biocarvão 300 °C (A) e 500 °C (B) em água e diferentes concentrações de ácido oxálico.

O aumento do tempo de incubação não influenciou a liberação do K em todas as concentrações do ácido oxálico para o BLE300, pelo teste de Mann-Kendall (Tabela 2). Já o BC500 apresentou tendência de aumento significativa com o aumento do tempo de incubação, em todas as concentrações. Apesar da tendência significativa de aumento, os resultados indicam que a ação do ácido oxálico sobre os dois tipos de biocarvões acontece logo nas primeiras horas da reação, ocorrendo apenas um pequeno aumento na liberação com o passar do tempo (Figura 1).

Quando avaliados os biocarvões em água, o teste de Mann-Kendall indicou uma tendência de aumento com altíssimo nível de confiança ($p < 0,01$) na solubilização do K (Tabela 2). A liberação do K no BLE500 em água foi menor e mais lenta, quando comparada ao BLE300 em água (Figura 1). No entanto, quando comparanda a ação do ácido oxálico nos biocarvões, observa-se uma maior liberação de K no BLE500. O aumento da temperatura de pirólise aumenta a concentração do K, mas também acarreta aumento na área de superfície específica, volume de poros e estruturas aromáticas de carbono, o que dificulta a liberação do nutriente (Yuan et al., 2015; Figueiredo et al., 2017). Provavelmente, o ácido oxálico forneceu prótons (H^+) que reagiram com o K pouco solúvel, liberando íons de K solúvel (Duarte et al., 2021; Rossati et al., 2023). Rossati et al. (2023) observaram

maior liberação de P em BLE300 e BLE500 na presença do *Aspergillus niger*, fungo produtor do ácido oxálico, o que reforça o potencial do ácido oxálico como solubilizador de nutrientes.

Tabela 2. Valores de p e S pelo teste de Mann-Kendall e Análise de regressão.

Tratamento	Mann-Kendall		Análise de regressão	
	p	S	Equação	R ²
BC 300 + Ac. oxálico 0	0,003**	1	$y = 7,7x/(0,05+x)+0,37$	0,98**
BC 300 + Ac. oxálico 0,33	0,738	-	$y = 27,3(1-e^{(-23,9x)})$	0,99**
BC 300 + Ac. oxálico 0,67	0,610	-	$y = 27,8(1-e^{(-29,9x)})$	0,99**
BC 300 + Ac. oxálico 1	0,764	-	$y = 29,4(1-e^{(-25x)})$	0,99**
BC 500 + Ac. oxálico 0	0,003**	1	$y = 0,9+8,1x/(0,5+x)$	0,92**
BC 500 + Ac. oxálico 0,33	0,012*	0,851	$y = 28,2(1-e^{(-20,3x)})$	0,99**
BC 500 + Ac. oxálico 0,67	0,031*	0,751	$y = 29,4(1-e^{(-24,2x)})$	0,99**
BC 500 + Ac. oxálico 1	0,023*	0,781	$y = 30(1-e^{(-20,3x)})$	0,99**

*, **: significativo a 5% ($p < 0,05$) e 1% ($p < 0,01$) de probabilidade, respectivamente.

Conclusão

Os resultados mostram que o ácido oxálico permitiu maior solubilização do K tanto do BLE300 quanto do BLE500. O BLE300 e o BLE500, em contato com o ácido oxálico, solubilizaram cerca de cinco e sete vezes mais K, respectivamente, do que a solubilização em água. Portanto, a aplicação conjunta do BLE e do ácido oxálico é uma alternativa promissora para o aumento da eficiência desses fertilizantes. No entanto, pouco se sabe a respeito da interação do biocarvão e do ácido oxálico no sistema solo-planta, e sobre solubilização de outros elementos. Sendo assim, novos estudos são necessários para uma segura e eficiente aplicação desses materiais.

Referências bibliográficas

- DUARTE, L. M.; XAVIER, L. V.; ROSSATI, K. F.; OLIVEIRA, V. A. D.; SCHIMICOSCKI, R. S.; ÁVILA NETO, C. N. D.; MENDES, G. O. Potassium extraction from the silicate rock Verdete using organic acids. *Scientia Agricola*, v. 79, n. 2, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/1678-992X-2020-0164>
- FACHINI, J; FIGUEIREDO, C. C.; VALE, A. T. Assessing potassium release in natural silica sand from novel K-enriched sewage sludge biochar fertilizers. *Journal of Environmental Management*, v. 314, [e]115080, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115080>
- FIGUEIREDO, C.; LOPES, H.; COSER, T.; VALE, A.; BUSATO, J.; AGUIAR, N.; CANELLAS, L. Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. *Archives of Agronomy and Soil Science*, v. 64, n. 6, p. 881-889, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1407870>
- KIRCHMANN, H.; BÖRJESSON, G.; KÄTTERER, T.; COHEN, Y. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: a soil science outlook. *Ambio*, v. 46, n. 2, p. 143-154, 2017. DOI: [10.1007/s13280-016-0816-3](https://doi.org/10.1007/s13280-016-0816-3)
- 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, p. 1428-1436, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.046>
- MENDES, G. O.; MURTA, H. M.; VALADARES, R. V.; DA SILVEIRA, W. B.; DA SILVA, I. R.; COSTA, M. D. Oxalic acid is more efficient than sulfuric acid for rock phosphate solubilization. *Minerals Engineering*, v. 155, 106458, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106458>
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. *R Foundation for Statistical Computing*, Vienna, Austria, 2019. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 19 set. 2023.
- ROSSATI, K. F.; FIGUEIREDO, C. C.; MENDES, G. O. *Aspergillus niger* Enhances the Efficiency of Sewage Sludge Biochar as a Sustainable Phosphorus Source. *Sustainability*, v. 15, n. 8, 6940, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su15086940>

- SINGH, H.; NORTHUP, B. K.; RICE, C. W.; PRASAD, P. V. Biochar applications influence soil physical and chemical properties, microbial diversity, and crop productivity: a meta-analysis. **Biochar**, v. 4, n. 8, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00138-1>
- WANG, K.; HOU, J.; ZHANG, S.; HU, W.; YI, G.; CHEN, W.; CHENG, L.; ZHANG, Q. Preparation of a new biochar-based microbial fertilizer: Nutrient release patterns and synergistic mechanisms to improve soil fertility. **Science of The Total Environment**, v. 860, 160478, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160478>
- YUAN, H.; LU, T.; HUANG, H.; ZHAO, D.; KOBAYASHI, N.; CHEN, Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 284-289, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.010>
- ZHANG, H.; LI, Q.; ZHANG, X.; CHEN, W.; NI, J.; YANG, L.; WEI, R. 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, 140416, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140416>