



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**  
**CURSO DE AGRONOMIA**

**FORMAS E SOLUBILIDADE DE FÓSFORO NO BIOCHAR DE LODO  
DE ESGOTO: UMA ABORDAGEM PRELIMINAR**

**ARTHUR DE SOUZA PRADO JUNQUEIRA REIS**

**BRASÍLIA, DF**

**2019**

**ARTHUR DE SOUZA PRADO JUNQUEIRA REIS**

**FORMAS E SOLUBILIDADE DE FÓSFORO NO BIOCHAR DE LODO DE  
ESGOTO: UMA ABORDAGEM PRELIMINAR**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo

**BRASÍLIA, DF**

**2019**

Reis, Arthur de Souza Prado Junqueira  
Formas e Solubilidade de Fósforo no Biochar de Lodo de Esgoto: Uma Abordagem Preliminar / Arthur de Souza Prado Junqueira Reis; orientador Cícero Célio de Figueiredo. – Brasília, 2019.  
Xx p. : il.

Monografia (Graduação – Agronomia) – Universidade de Brasília, 2019.

1. biocarvão. 2. pirólise. 3. biossólido. 4. extratores de fósforo. I. Figueiredo, Cícero Célio de, orient. II. Título.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

Nome do Autor: Arthur de Souza Prado Junqueira Reis

Título: Formas e Solubilidade de Fósforo no Biochar de Lodo de Esgoto: Uma Abordagem Preliminar

Ano: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias dessa monografia e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação, e nenhuma parte desse relatório pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

**ARTHUR DE SOUZA PRADO JUNQUEIRA REIS**

**FORMAS E SOLUBILIDADE DE FÓSFORO NO BIOCHAR DE  
LODO DE ESGOTO: UMA ABORDAGEM PRELIMINAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Aprovado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo**

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária –  
Universidade de Brasília  
Orientador

---

**Prof. MSc. Luiz Eduardo Zancanaro de Oliveira**

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária –  
Universidade de Brasília  
Examinador

---

**Prof. MSc. Alyson Silva Araujo**

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária –  
Universidade de Brasília  
Examinador

Dedico este trabalho a todos aqueles que, de alguma forma, se ocupam em cuidar da qualidade da água e do solo como um bem em si, para além de seu valor de uso.

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente à mãe Terra, por nos acolher tão generosamente em seu ventre, digerindo e processando tantos resíduos, enquanto retorna frutos tão abundantes, e ao pai Sol, que nos oferece tão radiante a energia necessária a vida. Agradeço à minha mãe, que com sua alegria de menina tanto me motiva, e ao meu pai, que me ensinou a sonhar com o que ainda não existe, e cabe a nós realizar.*

*À Universidade de Brasília, que tão democraticamente tem educado a tantos dos nossos, contribuindo substancialmente para o fortalecimento da nação. Sou grato a todos que contribuem para que a educação pública seja possível, e àqueles que se esforçam para que ela seja transformadora, em especial a toda equipe de professores e funcionários que contribuíram direta ou indiretamente com minha formação.*

*Agradeço ao Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo, que tanto me auxiliou nesta pesquisa, mas que, sobretudo, tanto tem oferecido à pesquisa agrônômica brasileira, com seu rigor técnico, sua incomensurável dedicação, sua ânsia por deslindar novas tecnologias que sirvam ao público e aumentem nosso grau de sustentabilidade, e tudo isso feito com a alegria e a empolgação que lhe são peculiares.*

*À equipe do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo, em especial ao Alysson, Arthur, Ellen, Giovanna, Helen, Jhon Kenedy, Joisman, Luiz Eduardo, Oscar, Stênio, Priscila e Thamiris, pela ajuda mútua, pelo trabalho dedicado e alegre, pela vontade compartilhada de seguir adiante, para novas conquistas.*

*Sou grato à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), pelo importante, competente e abrangente trabalho de cuidado com as águas do Distrito Federal, cumeeira do Brasil.*

*Muito obrigado à Sara, minha filha, que soube esperar, muitas vezes com paciência, outras com brabeza, pelo pai que ora estudava, ora trabalhava, ora só não estava, mas que quando chegava, era inteiro e faceiro.*

*Obrigado Adriana Camilo, companheira, por me ensinar a amar tão profundamente às águas e me convidar para o mergulho.*

*“O movimento é fonte e causa de toda vida”. Leonardo da Vinci*

*“Num organismo vivo, há o desenvolvimento de uma fase para outra, uma mudança de um estágio para outro, não há existência acabada do detalhe, mas sim um contínuo vir-a-ser.” (Rudolf Steiner, Introduction to Goethe’s Scientific Writings)*

## RESUMO

### Formas e solubilidade de fósforo no biochar de lodo de esgoto: uma abordagem preliminar

O uso da pirólise para o processamento do lodo de esgoto (LE) vem se consolidando como uma alternativa eficaz para a produção de energia e de biocarvão, ou biochar (BC), produto rico em matéria orgânica estável e nutrientes, com destaque para o fósforo (P). O uso agroambiental do BC oriundo do lodo de esgoto (BLE) tem se mostrado como uma excelente alternativa para dar destinação adequada aos resíduos das estações de tratamento de esgoto, promover o sequestro de carbono no solo, elevar a fertilidade dos solos tropicais e aumentar o rendimento das culturas. Apesar dos avanços na compreensão das funções BLE na melhoria da qualidade do solo, ainda é necessário compreender quais são as formas de P presentes no LE e no BLE, qual é o efeito da pirólise sobre a disponibilidade do P e qual fração do fósforo total (PT) presente no BLE estará disponível para as culturas. Este estudo teve, portanto, o objetivo de avaliar a disponibilidade de P nos BLE produzidos à temperatura de 300°C (BLE300) e de 500°C (BLE500), por meio do uso de dois extratores químicos, prescritos pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para análise de fertilizantes organominerais: citrato neutro de amônio + água (CNA + H<sub>2</sub>O) e ácido cítrico à 2% (AC). Também foi realizada a determinação do PT por meio de extração com solução fortemente ácida. A pirólise elevou a concentração de PT total nos BLE's em relação ao LE. O teor de P extraído dos BLE's pela solução de CNA + H<sub>2</sub>O foi em média 2,45 vezes maior do que o extraído pela solução de AC. O teor percentual de P extraído, em relação ao PT, não sofreu influência da pirólise na extração feita com a solução de CNA + H<sub>2</sub>O, mantendo-se acima de 60%. Contudo, foi drasticamente reduzido quando utilizada a solução de AC. Os resultados mostraram que por volta de 25% do PT é solúvel em AC, podendo esta informação ser utilizada para calcular a dose de BLE que deve ser aplicada para atender a demanda de P de uma cultura. Contudo, para o melhor entendimento da dinâmica do P no BLE, visando o estabelecimento de equações de disponibilidade, serão necessárias novas pesquisas para a experimentação de outros extratores e a realização de ensaios de campo, visando determinar o teor de P absorvido pelas plantas e assim poder estabelecer correlações mais precisas.

Palavras-chave: biocarvão, pirólise, bio sólido, extratores de fósforo



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
2.1. Fontes de fósforo para a agricultura .....	11
2.2. Biochar de Lodo de esgoto como fonte de P .....	13
2.2.1. <i>Lodo de esgoto</i> .....	13
2.2.2. <i>Pirólise e Biochar</i> .....	15
2.3. Metodologias de determinação da disponibilidade de P .....	18
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
3.1. Obtenção e caracterização do biochar de lodo de esgoto .....	21
3.2. Análises laboratoriais.....	22
3.2.1. <i>Fósforo total - Método gravimétrico do quimociac</i> .....	23
3.2.2. <i>Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água – Método gravimétrico do quimociac</i> .....	23
3.2.3. <i>Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100 – Método gravimétrico do quimociac</i> .....	24
3.3. Análise estatística .....	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
4.1. P Total .....	25
4.2. Solubilidade de P de biochar por diferentes extratores.....	27
4.3. Disponibilidade de P em função da temperatura de pirólise .....	30
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>35</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>36</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em ambientes tropicais predominam os solos altamente intemperizados, com baixa disponibilidade de fósforo (P). Essa baixa disponibilidade é normalmente decorrente do elevado nível de adsorção específica entre o P e a superfície de óxidos de ferro e alumínio que ocupam a maior parte da fração argila destes solos (Novais et al., 2007). No Brasil, o elemento aplicado em maiores quantidades nas práticas de adubação agrícola é o P (IPNI, 2019), não obstante sua demanda nutricional pelas plantas seja inferior à demanda de outros macronutrientes, como nitrogênio (N), potássio (K) e cálcio (Ca).

Atualmente, a principal fonte de P para a agricultura são os fertilizantes minerais solúveis. Esses fertilizantes são produzidos a partir da mineração de depósitos de rochas fosfáticas, recurso não renovável, cuja escassez vem sendo prevista em diversos estudos (Yuan, 2018). Além disso, essas reservas de P estão concentradas em poucos países do mundo, o que aumenta a dependência de importação na maior parte dos países. Em 2017, cerca de 60% dos fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura brasileira foram importados (ANDA, 2017). Neste cenário, encontrar estratégias para melhorar a eficiência de uso desse nutriente e produtos alternativos que sejam fontes de P é de suma importância. O desenvolvimento de tecnologias para promover a eficiente recuperação do P a partir de biomassas residuais, tal como o lodo de esgoto, apresenta-se como um caminho viável (Kleumann et al., 2015).

O lodo de esgoto (LE) é um resíduo sólido, rico em matéria orgânica e nutrientes, gerado no processo de tratamento de esgoto. Apesar disso, devido à presença de patógenos e metais pesados, o uso de LE na agricultura é cada vez mais limitado, tendo como consequência o acúmulo de elevadas quantidades desse resíduo em pátios de secagem, normalmente associado a poluição do solo e do ar. A conversão do LE em biochar (BC), por meio do processo de pirólise, é uma alternativa tecnológica eficaz para transformá-lo em um insumo agrícola de uso seguro. Dentre seus benefícios agrônômicos podemos citar o aumento da capacidade de retenção de água e de nutrientes e elevação do pH (Figueiredo et al., 2018), o aumento da capacidade de troca de cátions (El-Naggar et al., 2019), o aumento da produtividade dos cultivos (Hossain et al., 2016; Wang et al., 2012), a conversão dos compostos carbônicos em formas recalcitrantes, fazendo do seu uso uma estratégia para o

sequestro de carbono da atmosfera (Lehmann et al. 2006), e o aporte de quantidades significativas de P ao solo (Paz-Ferreiro, 2018).

A taxa de aplicação do BLE, contudo, tem sido estimada para atender à demanda de N das plantas, o que resulta num aporte excessivo de P, uma vez que este material, comparado a outros resíduos orgânicos, possui alta relação P:N (Wang et al., 2015). Teores elevados de P no solo podem inibir o crescimento e abundância da colonização por fungos micorrízicos, uma vez que estes organismos são sensíveis ao aumento da disponibilidade de P (Figueiredo et al., 2019a).

De maneira geral, para resíduos orgânicos, são considerados os teores totais de P (PT), no entanto, para o BLE, este não parece ser um bom indicador da quantidade desse nutriente que estará disponível para suprir a demanda das culturas, uma vez que pode estar associado a compostos de baixa solubilidade ou de difícil mineralização (Yuan et al. 2016). Na análise do P disponível no solo após a colheita do rabanete, Sousa & Figueiredo (2016) encontraram, em média, apenas 1,68% do PT aplicado via BLE. Yuan et al. (2016) obtiveram valores similares de  $PO_4^{3-}$  solúvel em água, variando de 0,72% a 1,37% do conteúdo de PT.

Em ensaio de campo realizado por Wang et al. (2012), utilizou-se o rendimento da cultura azevém e o teor de P nas folhas como indicadores de disponibilidade de P de biochar produzido a partir de uma mistura de LE e eucalipto. No entanto, estudos para compreensão das formas de P no BLE e sua disponibilidade ainda são incipientes, sendo necessário maiores investigações (El-naggar et al., 2019).

Devido à composição P do BLE, de origem orgânica e inorgânica (Li et al., 2014), há dificuldade de se adotar os métodos clássicos para estimar P em resíduos orgânicos, sendo necessário, portanto, a adoção de métodos utilizados para fertilizantes fosfatados minerais ou organominerais, que podem ajudar a quantificar as diferentes formas de P no BLE.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de P no LE e no BLE produzido sob diferentes temperaturas, 300°C (BLE300) e 500°C (BLE500), por meio do uso das seguintes soluções extratoras: Citrato Neutro de Amônio mais Água e Ácido Cítrico à 2%. Para tanto, foram testadas as seguintes hipóteses: i) o teor de P disponível aumenta com o aumento da temperatura de pirólise e; ii) há correlação entre o teor total de P (PT) presente no LE e nos BLE's e seu teor disponível.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fontes de fósforo para a agricultura

Estima-se que aproximadamente 5,7 bilhões de hectare de solos agricultáveis em todo o mundo são deficientes em fósforo (P), incapazes de sustentar uma produção vegetal ótima, seja devido à baixa concentração deste elemento, seja em função da baixa solubilidade dos compostos fosfatados presentes no solo (Wang et al., 2012). Aproximadamente 15 milhões de toneladas de P, na forma de fertilizantes, e mais uma quantidade não mensurada de resíduos orgânicos, são aplicados anualmente aos solos agrícolas para suprir de P as plantas (Wang et al., 2012).

O consumo anual de fertilizantes fosfatados no Brasil cresceu de uma média de 0,04 Tg em 1960 para 2,2 Tg em 2016, com expectativa de crescer para 4,6 Tg em 2050. A taxa de aplicação de P na cultura da soja varia de 25 kg ha<sup>-1</sup> no Paraná, 35 kg ha<sup>-1</sup> em Goiás e 50 kg ha<sup>-1</sup> na região do Matopiba, onde os solos ainda respondem à adubação fosfatada. Na cultura do milho, aplica-se em média de 35 a 60 kg ha<sup>-1</sup> de P, enquanto que na cana-de-açúcar, aplica-se de 50 a 80 kg ha<sup>-1</sup> de P para o estabelecimento da cultura, e de 10 a 15 kg ha<sup>-1</sup> na cana soca, após o terceiro ano de cultivo (Withers et al., 2018).

A demanda nutricional das plantas é maior em nitrogênio, potássio, cálcio, e, em muitos casos, magnésio e enxofre do que em P. Contudo, nas práticas de adubação no Brasil, o P é o nutriente aplicado em maiores quantidades (IPNI, 2019). Isso se deve ao alto grau de intemperização dos solos tropicais, que possuem elevada capacidade de reter de ânions, tornando-se um forte dreno de P. Mecanismos como a precipitação com formas iônicas de ferro e alumínio em compostos de baixa solubilidade, e a adsorção à óxidos de ferro e alumínio presentes na fração argila do solo, são responsáveis pela imobilização ou fixação do P em formas não-lábeis. (Novais et al., 2007).

Para fazer frente a esta capacidade de fixação, têm-se aplicado ao solo, por meio de adubações, quantidades de P muito superiores àquelas extraídas pelas culturas. O excesso de P aplicado anualmente na agricultura brasileira cresceu de 0,34 Tg, em 1974, para 1,49 Tg em 2016; este montante representa aproximadamente 70% do total de P aplicado no ano de 2016, evidenciando a ineficiência no uso de fertilizantes fosfatados (Withers et al., 2018).

Esta estratégia de aplicação não se mostra sustentável, uma vez que depende de insumos majoritariamente importados, extraídos de reservas minerais finitas de P. As reservas brasileiras atualmente exploradas são compostas de rochas de origem ígnea, apresentando, portanto, baixa solubilidade em ácido cítrico e baixo teor de P quando comparadas com as rochas de origem sedimentar extraídas do Marrocos, China, EUA e Peru. A totalidade das reservas de rochas fosfatadas (RP) viáveis de exploração no Brasil são estimadas em 320 Mt, que, considerando as atuais taxas de extração de 6,7 Mt ano<sup>-1</sup>, estarão exauridas em cerca de 50 anos (Withers et al., 2018). Esforços de pesquisa geológica realizados na última década lograram identificar novas reservas de RP, muito embora sua qualidade e custos de extração ainda sejam incertos (Ogasawara et al., 2010). Ainda será necessário investir em novas tecnologias de processamento de RP para viabilizar a exploração desses recursos de qualidade secundária, de modo que o preço da RP no mercado mundial, preponderantemente guiado pela oferta do Marrocos, irá determinar as decisões de investimento nessas novas minas. Fato é que, em 2017, cerca de 60% dos fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura brasileira foram importados (ANDA, 2019).

Desta feita, a alta demanda por fertilizantes fosfatados e a elevada dependência de insumos importados tornam a agricultura brasileira particularmente vulnerável à escassez de P e às suas flutuações de valor, tal como ocorreu em 2008, quando o preço da rocha fosfática subiu cerca de 800% em menos de 14 meses (Withers et al., 2018).

De acordo com Zhou et al. (2017), até 2050 o consumo de fertilizantes fosfatados irá crescer até 100% nos países em desenvolvimento. Os principais depósitos mundiais de rocha fosfatada estão no Marrocos, nos EUA, China, África do Sul e Jordânia, sendo que 74% destes estão no Marrocos. Sorensen et al. (2015) estimam que os depósitos de apatita, principal fonte mineral de fósforo, serão suficientes para, pelo menos, 200 anos de extração. Entretanto, Li et al. (2014) afirmam que estes depósitos estarão exauridos em cerca de 100 a 130 anos. Sabe-se também que apenas cerca de 20% das rochas fosfatadas, cuja extração é economicamente viável, são adequadas para uso agrícola, uma vez que o restante contém altos níveis de metais tóxicos, especialmente cádmio, e elementos radioativos, como urânio (Weigand et al., 2013).

Portanto, a imbricada geopolítica mundial concorrendo para o acesso aos depósitos de P, a constante oscilação de preços dos insumos fosfatos, e a perspectiva

de exaurimento dos recursos minerais, clamam pela adoção de alternativas para reduzir a dependência brasileira da importação de insumos não renováveis. O desenvolvimento de tecnologias para promover a eficiente recuperação do P constituinte de biomassas residuais, tal como o lodo de esgoto, se apresenta como uma solução parcial para este problema (Kleemann, 2017).

Entretanto, a lacuna de informações quanto a natureza e a disponibilidade do P presente nestes materiais, a restrita difusão de tecnologias eficazes para o processamento destes resíduos, bem como a ausência de uma regulamentação adequada a estas novas tecnologias, ainda limitam seu uso agrícola em larga escala. (Torri et al., 2017).

## **2.2. Biochar de Lodo de esgoto como fonte de P**

### **2.2.1. Lodo de esgoto**

Esgoto ou águas servidas são todos os resíduos líquidos domésticos e industriais que necessitam de tratamento adequado para que sejam removidas as impurezas, e assim possam ser devolvidos à natureza sem causar danos ambientais e à saúde humana (CAESB, 2019). Este tratamento é realizado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), gerando como produtos águas residuárias com baixa carga de poluentes e um sólido residual denominado lodo de esgoto (LE). Por fim, denomina-se de biossólido o LE submetido a qualquer tipo tratamento que torne possível seu uso agrícola, respeitados os normativos que determinam os limites máximos de metais tóxicos e patógenos para este fim. Neste trabalho os termos LE e biossólidos serão utilizados algumas vezes como sinônimos.

De acordo com revisão feita por Yuan et al. (2018), uma pequena quantidade do P contido nos produtos das ETE's é lançada nos mananciais de água ( $1,1 \pm 0,5 \text{ Tg P ano}^{-1}$ ), outra é reutilizada na agricultura ( $1,3 \pm 0,2 \text{ Tg P ano}^{-1}$ ), enquanto que a grande maioria, estimada em  $7,6 \pm 0,2 \text{ Tg P ano}^{-1}$ , é depositada em aterros sanitários ou acaba sem disposição adequada.

Nas águas residuárias das ETEs estão presentes nutrientes como P e N que podem ocasionar a eutrofização dos mananciais aquáticos. O fósforo é mais problemático, pois é cumulativo em ambientes lênticos, de modo que, mesmo o lançamento de pequenas cargas, a longo prazo, pode causar problemas ambientais (PSBDF, 2017).

No Brasil, em 2016, aproximadamente 4,1 bilhões de m<sup>3</sup> de esgoto receberam algum tipo de tratamento de um total de 5,5 bilhões de m<sup>3</sup> produzido (BRASIL, 2018a). No Distrito Federal, o tratamento do esgoto sanitário é realizado pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB). Dados da CAESB, que monitora o influxo de P no lago que recebe as águas residuárias de duas ETEs, mostram que, em 1992, o lago recebia cerca de 420 kg de P dia<sup>-1</sup>. Após o ano de 1995 houve uma queda significativa, de modo que os valores se mantiveram abaixo dos 100 kg dia<sup>-1</sup> em praticamente todos os anos subsequentes (PSBDF, 2017).

Devido ao estado de eutrofização deste lago, no final da década de 1980 algumas das ETEs do Distrito Federal incorporaram em seu processo um sistema de tratamento em nível terciário, visando a incrementar a remoção de nutrientes como P e N. O processo, denominado de polimento químico, consiste, simplificadamente, no uso de sulfato de alumínio (ou cloreto férrico) como coagulante, que irá precipitar o fósforo na forma de sais e hidróxidos metálicos, seguido da adição de polímeros de poliácridamida, eletrólitos com carga elétrica positiva que atuam como floculante. O líquido floculado é então encaminhado às câmaras de flotação, onde ocorre dispersão de ar em grande quantidade, por meio do uso de compressores. Os sólidos separados são recolhidos por raspadores de superfície e originam o chamado lodo químico, que será acondicionado juntamente com o lodo resultante das etapas anteriores (Batista, 2015).

Em levantamento realizado por Batista (2015), tanto a matéria orgânica quanto os macronutrientes são encontrados em concentrações mais elevadas no LE produzido em estações do DF do que em LE's produzidos em outras ETE's do Brasil, com destaque maior para o fósforo. Portanto, o LE possui enorme potencial para ser utilizado como fonte de P na agricultura.

Apesar desse potencial, a legislação brasileira, consolidada na Resolução n° 375, de 29 de agosto de 2006, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) impõe uma série de limitações ao uso agrícola de LE. De acordo com essa Resolução, o lodo é classificado de acordo com a presença de poluentes orgânico, inorgânicos e presença de microrganismos patogênicos. A maior parte do LE produzido no Brasil não está apta para ser utilizada na agricultura, necessitando, portanto, de tratamento adicional (Batista, 2015).

No Distrito Federal, em 2015, foram produzidos 123.639 m<sup>3</sup> de lodo, sendo que 31,2% deste montante foi destinado para a recuperação ambiental de áreas

degradadas, 19,1% foi submetido ao processo de secagem natural para redução de peso e volume, e o restante encontra-se armazenado nas estruturas das ETE's ou na Unidade de Gerenciamento de Lodo (UGL), localizada na ETE Melchior, aguardando destinação adequada (PDSDF, 2017). Mesmo a utilização do lodo de esgoto na recuperação de áreas degradadas, deve seguir uma série de exigências legais, como por exemplo execução de poços piezométricos, estudos ambientais, terraços, levantamentos topográficos, entre outras (BRASIL, 2006), majorando o custo desta disposição.

O rigor da legislação justifica-se em função dos riscos sanitários associados a contaminação por agentes patogênicos ao homem (ovos viáveis de helmintos, coliformes termotolerantes, *Salmonella* spp. e vírus entéricos), a presença de metais pesados e de compostos orgânicos potencialmente tóxicos (BRASIL, 2006).

Em função das diversas limitações impostas pela legislação, este resíduo tem se acumulado nos pátios de secagem e armazenamento, fazendo-se urgente a busca por soluções tecnológicas que viabilizem o uso seguro e eficiente do LE nos diferentes sistemas agrícolas, oportunizando o concomitante aproveitamento desta rica fonte de P.

### **2.2.2. Pirólise e Biochar**

Tecnologias para obtenção de energia a partir do LE por meio da utilização de processos térmicos, como incineração, gaseificação e pirólise tem ganhado destaque. Em média, 27% dos cerca de 11,6 milhões de toneladas de LE produzidos anualmente na Europa são incinerados (Milieu, 2010). Entretanto, o uso da incineração tem declinado no Reino Unido, devido aos seus altos custos operacionais, enquanto a pirólise tem se mostrado como uma alternativa mais viável, uma vez que promove uma recuperação energética mais eficiente (Mills et al., 2014).

A pirólise consiste no processo de transformação termoquímica, sob condição de restrição de oxigênio, em temperaturas relativamente baixas (< 700 °C). Como resultado da pirólise têm-se um componente sólido, denominado de biocarvão ou biochar (BC), além de cinzas, vapor d'água, bio-óleo e gases combustíveis, estes últimos utilizados como fonte de energia (Lehmann et al., 2006). As temperaturas de operação inferiores àquelas utilizadas na incineração diminuem a quantidade de gases ácidos e dioxinas liberados durante o processo (Paz-Ferreiro et al., 2018).

O biocarvão produzido a partir do lodo de esgoto (BLE) apresenta diversos benefícios. Figueiredo et al. (2018) constataram que a pirólise reduziu a massa de



matéria seca inicial do LE de maneira proporcional ao aumento da temperatura: 14% no BLE300 e 35% no BLE 500, facilitando seu transporte e disposição. A pirólise também elimina os organismos patogênicos (HOSSAIN et al., 2011) e promove a diminuição da disponibilidade dos metais tóxicos. Conforme resultados obtidos por Figueiredo et al. (2019b), os teores disponíveis de Cu, Pb, Zn e Mn diminuíram de 3,1 a 29,9% no LE, para 1.2 a 5.2%, no BLE300 e 0.7 a 4.9% no BLE500. Figueiredo et al. (2018) observaram o aumento da área superficial e do volume de poros, o que promove o conseqüente aumento na capacidade de retenção de água e de nutrientes, bem como oferece meio de crescimento para os microorganismos do solo. Incremento nos valores de pH, convertendo o LE de uma condição ácida (pH = 4,8) para próximo a neutralidade no BLE 500 (pH = 6,5), favorecendo seu uso nos solos tropicais predominantemente ácidos, bem como aumento na concentração de nutrientes como P, Ca, K, B e Mn, foram constatados por Figueiredo et al. (2018). A pirólise ainda promove a conversão das estruturas carbônicas presentes no LE em formas mais estáveis e recalcitrantes, de difícil mineralização, capazes de permanecerem no solo por longos períodos de tempo, contribuindo, portanto, para o incremento do teor de matéria orgânica do solo (Figueiredo et al., 2018), e tornando seu uso uma estratégia eficaz de sequestro de carbono da atmosfera (Lehmann et al., 2006).

Durante o processo de pirólise há perdas gasosas de certos elementos como C, H, O e N. Em estudo realizado por Figueiredo et al. (2018) constatou-se que os BLE's produzidos sob diferentes temperaturas de pirólise possuíam menores concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  do que o LE de origem. Não obstante, a concentração destes elementos no BLE ainda é superior às concentrações encontradas em BC's obtidos a partir de materiais lignocelulósicos e muito superior aos teores encontrados nos solos tropicais agricultáveis (Figueiredo et al., 2018).

Por outro lado, diversos estudos demonstraram que o P é resistente às perdas por volatilização durante a pirólise, em temperaturas inferiores à 700°C. Figueiredo et al. (2018), encontraram concentrações de P total de 4,11% no BLE300 e de 6,13% no BLE500, o que representou uma taxa de enriquecimento relativo 1,2 e de 1,7, respectivamente, em comparação com o LE de origem. Em estudo realizado por Yuan et al. (2016) com BLE sobre diferentes temperaturas de pirólise (300, 400, 500, 600 e 700°C), os autores demonstram que entre 92% a 98% do P presente no LE permanece no BLE. Wang et al. (2012) obtiveram resultados similares em BC produzido a partir de uma mistura de bio-sólido e eucalipto, em temperaturas de 250, 350, 450 e 550°C,

encontrando taxas de P nos BC's de 93%, 101%, 108% e 105% em relação ao montante inicial, anterior à pirólise, e concentrações de PT de 2,97%, 4,16%, 4,78% e 5,06%, respectivamente.

Aplicado ao solo, o BLE apresentou bons resultados no aumento dos teores de P. Sousa & Figueiredo (2015), em experimento conduzido com o cultivo de rabanete, obtiveram um incremento máximo de 257 vezes no teor de PT no solo, que variou de 0,39 mg dm<sup>-3</sup> na parcela em que não houve aplicação de BLE, para 100,31 mg dm<sup>-3</sup> na parcela em que foi aplicada uma dose de 50 g kg<sup>-1</sup> de BLE300. A aplicação de uma dose de 15 Mg ha<sup>-1</sup> de BLE300 no cultivo de milho representou um aporte de 60,70 kg ha<sup>-1</sup> de P ao solo, em experimento realizado por Faria et al. (2018). Yue et al. (2017), utilizando doses crescentes de BLE500 para cultivo de grama, obtiveram valores proporcionalmente crescentes de P disponível no solo, que variaram de 4,37 mg kg<sup>-1</sup> na parcela em que não houve aplicação do biochar, até 189,33 mg kg<sup>-1</sup>, na parcela em que recebeu a maior dose, de 50% m/m, representando um aumento de 38 vezes.

No que se refere à produtividade das culturas e à absorção de P pelas plantas, Wang et al. (2012) constataram que, após 6 colheitas de azevém, os BC's, independentemente da temperatura de pirólise, foram tão efetivos quanto os fertilizantes fosfatados testados (Sechura rocha fosfática e di-hidrogênio fosfato de cálcio) no incremento do rendimento da colheita. A absorção de P, por sua vez, foi superior para os BLE produzidos às temperaturas de 350, 450 e 550°C em relação aos fertilizantes fosfatados, exceto para o di-hidrogênio fosfato de cálcio quando aplicado na dose de 800 kg ha<sup>-1</sup>.

A aplicação de doses crescentes de BLE500 promoveu um incremento médio de 74% na massa seca de grama em comparação com o controle que não recebeu BLE, e o conteúdo de P nas folhas aumentou 67% em média (Yue et al., 2017). Faria et al. (2018) constataram que a aplicação de BLE300 e BLE500 resultou numa absorção de N e P pelas plantas de milho similar a obtida com a aplicação fertilizante mineral (NPK). O rendimento dos grãos, por sua vez, foi estatisticamente superior com o uso dos BLE's do que com o NPK.

Hossain et al. (2016) obtiveram um aumento de 64% no rendimento de frutos de tomate cereja com a aplicação de 10 t ha<sup>-1</sup> de BLE produzido à 550°C quando comparado com o controle. Além disso, o tamanho e o formato dos frutos foram mais uniformes no tratamento com BLE que nos demais.

Há, portanto, diversas evidências de que a aplicação de BLE ao solo aumenta a disponibilidade de P para as plantas, sendo possível utilizá-lo em substituição aos adubos minerais fosfatados. Todavia, sua taxa de aplicação parece variar em função do tipo de solo a ser manejado, bem como das características do próprio biochar. O BLE tem sido usualmente aplicado para atender à demanda de N das plantas, o que resulta no aporte de quantidades de P excessivas, uma vez que a razão P:N destes materiais encontra-se em torno de 2, muito superior à razão de absorção característica da maioria das culturas, que é por volta de 0,17 (Wang et al., 2015). Teores elevados de P no solo podem aumentar as perdas por lixiviação, provocando a eutrofização de áreas vulneráveis (García-Albacete et al., 2012), ou inibir o crescimento e abundância da colonização micorrízica em solos tropicais, uma vez que estes organismos são sensíveis ao aumento da disponibilidade de P (Figueiredo et al., 2019a).

Contudo, o teor total de P (PT) presente no BLE parece não ser um bom indicador da quantidade desse nutriente que estará disponível para suprir a demanda das culturas, uma vez que pode estar associado a compostos de baixa solubilidade ou de difícil mineralização. Na análise do P disponível no solo após a colheita do rabanete, Sousa & Figueiredo (2015) encontraram, em média, apenas 1,68% do PT aplicado via BLE300. Yuan et al. (2016) obtiveram valores similares de  $\text{PO}_4^{3-}$  solúvel em água, variando de 0,72% a 1,37% do conteúdo de PT.

Avaliar as formas do P nos BLE's, bem como sua bio-disponibilidade/solubilidade é de suma importância para elucidar a aptidão de sua aplicação aos solos, bem como para determinar a melhor taxa de aplicação desses materiais às diferentes culturas.

### **2.3. Metodologias de determinação da disponibilidade de P**

A disponibilidade dos fertilizantes fosfatados pode ser estimada por meio de métodos químicos ou por meio de ensaios em campo. Estes geralmente utilizam como indicador da bio-disponibilidade ou o incremento de rendimento da cultura ou a absorção de P pelas plantas, baseado no teor foliar, podendo ser considerados mais confiáveis em suas estimativas do que os métodos químicos. Contudo, os resultados guardam especificidade para com o solo, a planta e o clima no qual são realizados, não podendo ser generalizados sem grandes distorções (Wang et al., 2012).

Os métodos químicos, por sua vez, fundamentam-se ou no estudo da mineralogia e da composição molecular dos fertilizantes, ou no uso de extratores

químicos seletivos. Embora não sejam tão assertivos quanto os ensaios de campo (Wang et al., 2012), uma vez estabelecidas as devidas correlações, tornam-se confiáveis fontes de informação para as decisões agronômicas, como cálculo de adubação, comparativo de custos e previsão de rendimento.

A escolha do melhor extrator químico depende tanto da natureza do material a ser analisado, levando-se em consideração os elementos com os quais o P encontra-se ligado ou adsorvido, quanto do tipo de solo onde se dará a aplicação, sobretudo de seu pH, que irá determinar sua solubilização (Wang et al., 2012). A avaliação do P disponível em rochas fosfatadas é feita, por exemplo, com o ácido cítrico à 2% no Brasil (AC), com ácido fórmico à 2% (FA) na Europa, e com citrato de amônio 1M à pH 7 nos EUA (Hedley & McLaughlin, 2005).

No presente estudo, optou-se pela utilização dos extratores indicados para determinação de P disponível em fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo, constantes do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos, publicado pelo MAPA (Brasil, 2017). Entretanto, o alto teor de P ligado ao alumínio (Wang et al., 2012), em decorrência dos produtos utilizados nas ETE's, e do elevado volume de poros e elevada área superficial específica (Figueiredo et al., 2018), que podem interagir com o extrator, diminuindo sua ação, fazem do BLE um material peculiar quando comparado aos fertilizantes orgânicos e minerais comumente utilizados, não sendo possível antever a efetividade dos extratores em estimar o P disponível.

Conforme dados levantados por Vale & Alcarde (1999), apresentados na tabela 1 abaixo, a solubilidade dos fosfatos nos diferentes extratores depende do elemento ao qual o P entra-se ligado. Por essa razão, é importante conhecer a natureza química do material a ser analisado, para compreender os resultados e determinar qual extrator traz a informação mais precisa quanto à disponibilização de P às culturas.

**Tabela 1.** Solubilidade dos fosfatos, expressa em porcentagem de  $P_2O_5$  relativa ao teor total, nas soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico (AC).

Fosfatos	CNA	AC
	%	
Fosfato bicálcico, p.a.	68,5	83,8
Fosfato tricálcico, p.a.	39,1	93,4
Fosfato de ferro, p.a.	99,0	17,7
Fosfato de alumínio, p.a.	100,0	2,4

Fonte: Vale & Alcarde (1999).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Obtenção e caracterização do biochar de lodo de esgoto**

Os BC's foram produzidos a partir de amostras de LE coletadas na ETE da Samambaia, pertencente à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), Brasília, DF. Esta ETE utiliza tratamento em nível terciário, que consiste na remoção de fósforo por meio do uso de sulfato de alumínio como coagulante, que é posteriormente recolhido e condicionado juntamente com o lodo resultante das etapas anteriores. O LE é estabilizado em digestores e posteriormente desidratado em pátios de secagem (CAESB, 2019).

As amostras de LE coletadas foram secas ao ar até (aproximadamente 20% de umidade), passadas em peneira de malha 8 mm e, então, submetidas às temperaturas de 300 °C e 500 °C em forno de pirólise (Linn Elektro Therm, Eschenfelden, Alemanha). A pirólise ocorreu a uma taxa média de aumento de temperatura de 2,5°C min<sup>-1</sup>, e tempo de residência de 5 horas. O LE foi colocado em recipiente metálico adaptado ao espaço interno do forno contendo um sistema de saída de gases e bio-óleo, com mecanismo para evitar o fluxo de oxigênio, além de um termostato digital para o controle de temperatura. Após a pirólise o biochar foi pesado e acondicionado em sacos plásticos. Previamente aos procedimentos de extração química, o LE foi moído manualmente com o auxílio de um almofariz e passado em peneira de malha 0,5 mm.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas características do LE in natura e dos BLE's utilizados neste estudo.

**Tabela 2.** Solubilidade dos fosfatos, expressa em porcentagem de  $P_2O_5$  relativa ao teor total, nas soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico (AC).

Propriedade	Unidade	LODO	BC300	BC500
pH $CaCl_2$ 0,01M		5,48	6,04	6,50
CTC	mmol L <sup>-1</sup>	286,67	265,00	225,67
Matéria Orgânica Total	%	9,30	9,50	9,69
Carbono Orgânico	%	5,40	5,51	5,62
Nitrogênio Total	mg dm <sup>-3</sup>	2433,33	2033,33	1333,33
Potássio ( $K_2O$ )	mg dm <sup>-3</sup>	0,00	0,00	0,00
Cálcio	mg dm <sup>-3</sup>	13.166,67	12.500,00	19.466,67
Magnésio	mg dm <sup>-3</sup>	2533,33	2766,67	3133,33
Cobre	mg dm <sup>-3</sup>	100,00	113,33	130,00
Ferro	mg dm <sup>-3</sup>	15400,00	16400,00	16933,33
Manganês	mg dm <sup>-3</sup>	100,00	100,00	100,00
Zinco	mg dm <sup>-3</sup>	400,00	503,33	433,33

### 3.2. Análises laboratoriais

Para a realização das análises laboratoriais foram utilizadas as metodologias constantes do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos, publicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), em conformidade com os Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 e atualizações do Decreto nº 8.059, de 26 de julho de 2013 (Brasil, 2017).

Tendo em vista as evidências de que o LE e, sobretudo, o BLE é composto majoritariamente por P em sua forma inorgânica (He et al., 2010; Qian; Joang, 2014), mas que pode conter ainda uma fração orgânica, optou-se pela utilização das metodologias prescritas para análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo.

### **3.2.1. Fósforo total - Método gravimétrico do quimociac**

O teor de fósforo total foi extraído em solução fortemente ácida com posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, que foi filtrado, secado e pesado. A extração foi feita com a utilização de ácidos fortemente oxidantes de modo a promover a oxidação completa da matéria orgânica.

Resumidamente, foi pesado 1,0 g da amostra, transferida para béquer de 250 mL e adicionado 25 mL de ácido nítrico concentrado e levado à ebulição. Deixou-se ferver suavemente durante 30 minutos. Após o esfriamento, adicionou-se 10 mL de ácido perclórico, levou-se à fervura até a solução clarear e desprender densos vapores de ácido perclórico. Após esfriamento parcial, foi adicionado 50 mL de água, prosseguindo a fervura por 5 minutos. Após o esfriamento total, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com água destilada. Em seguida, filtrou-se em papel de filtro de porosidade média. Desprezados os primeiros 20 a 30 mL, separou-se um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação. À uma alíquota do extrato, pipetada em um béquer de 400 mL foram adicionados 50 mL do reagente “quimociac” e levado para fervura por 1 minuto. Em seguida, a solução foi filtrada sob ação de vácuo em cadinho de placa porosa e o extrato lavado com 5 porções de 25 mL de água destilada. O filtrado foi seco durante 30 minutos a 250°C e o precipitado obtido foi pesado para o cálculo do teor de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ).

### **3.2.2. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água – Método gravimétrico do quimociac**

Uma porção de 1,00 g da amostra foi pesada, transferida para papel de filtro de porosidade média, adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 500 mL. Procedeu-se a lavagem com aproximadamente 180 mL de água destilada. O papel de filtro com o resíduo foi transferido para erlenmeyer de 250 mL, ao qual foi adicionado 100 mL de solução de citrato neutro de amônio (CNA) previamente aquecida a 65 °C. O frasco foi colocado bem fechado no agitador dentro da estufa, à temperatura a 65 °C, agitado durante 1 hora. Após decorrido esse tempo, o frasco foi deixado esfriar até a temperatura ambiente e seu conteúdo transferido para o balão volumétrico de 500 mL, que continha o fósforo solúvel em água, e o volume foi completado com água destilada e agitado.

Para determinação do P solúvel em CNA+H<sub>2</sub>O, pipetou-se uma alíquota do extrato em um béquer de 250 mL, adicionado 25 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido clorídrico e levado à fervura até destruição da matéria orgânica, obtendo-se uma



solução clara. Adicionou-se 50 mL do reagente "Quimociac" e ferveu-se durante 1 minuto. A solução foi filtrada, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, sendo o retido lavado com 5 porções de aproximadamente 25 mL de água. O extrato foi seco durante 30 minutos a 240 °C e o precipitado de fosfomolibdato de quinolina foi pesado para o cálculo do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **3.2.3. Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100 – Método gravimétrico do quimociac**

Uma porção de 1,00 g da amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL seco e adicionado 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g L<sup>-1</sup>. O frasco foi colocado no agitador à 30 e 40 rpm por 30 minutos. O extrato foi filtrado em papel de filtro de porosidade média. Desprezou-se os primeiros 20-30 mL e separou-se um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

Para determinação, pipetou-se uma alíquota para béquer de 400 mL, adicionado 50 mL de água destilada e 10 mL de ácido nítrico (1+1) e levado à fervura por 10 minutos. Acrescentou-se, em seguida, aproximadamente 100 mL de água destilada, aqueceu-se até início da fervura e foram adicionados 50 mL do reagente "quimociac" e levado a fervura durante 1 minuto, dentro da capela. A solução foi filtrada, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa lavado com 5 porções de 25 mL de água destilada, seco por 30 minutos a 250°C e o precipitado de fosfomolibdato de quinolina foi pesado para o cálculo do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### **3.3. Análise estatística**

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias de três repetições foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Todas as análises foram realizadas no software XLSTAT (Addinsoft, 2013).

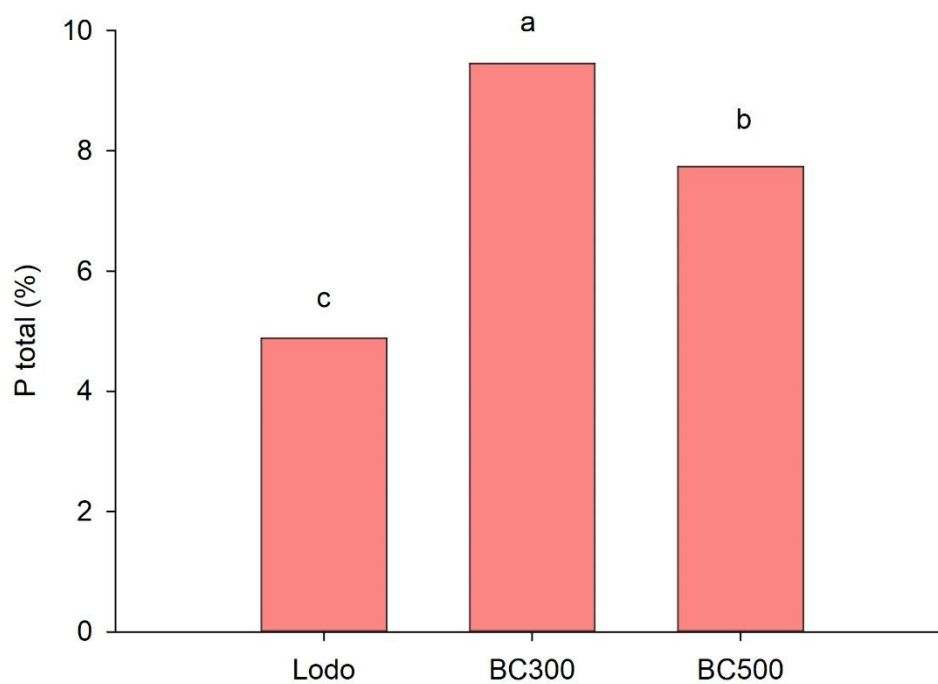
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho são preliminares, sendo necessário repetir algumas das análises, com ajustes metodológicos, bem como realizar novas análises, com o uso de outras metodologias, para a adequada descrição do teor total de P dos BLE's e de sua solubilidade nos diferentes extratores. Desta feita, o autor não recomenda que os resultados apresentados sejam utilizados, a despeito de uma reflexão crítica, como fonte de dados em pesquisas ulteriores.

##### 4.1. P Total

Os teores de P total dos materiais são apresentados na figura 1. Os BLE's apresentaram maior teor de P total do que o LE ( $P < 0,05$ ). Em decorrência da perda de massa durante a pirólise, era esperado que os elementos mais resistentes à volatilização aumentassem sua concentração relativa no produto final. Em teoria, o P e os elementos metálicos como Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn são preservados nos BC's produzidos em temperaturas inferiores à 700°C (Wang, 2015). Portanto, pode-se afirmar que ambos os BLE's avaliados são uma fonte de P mais rica do que o material de origem.

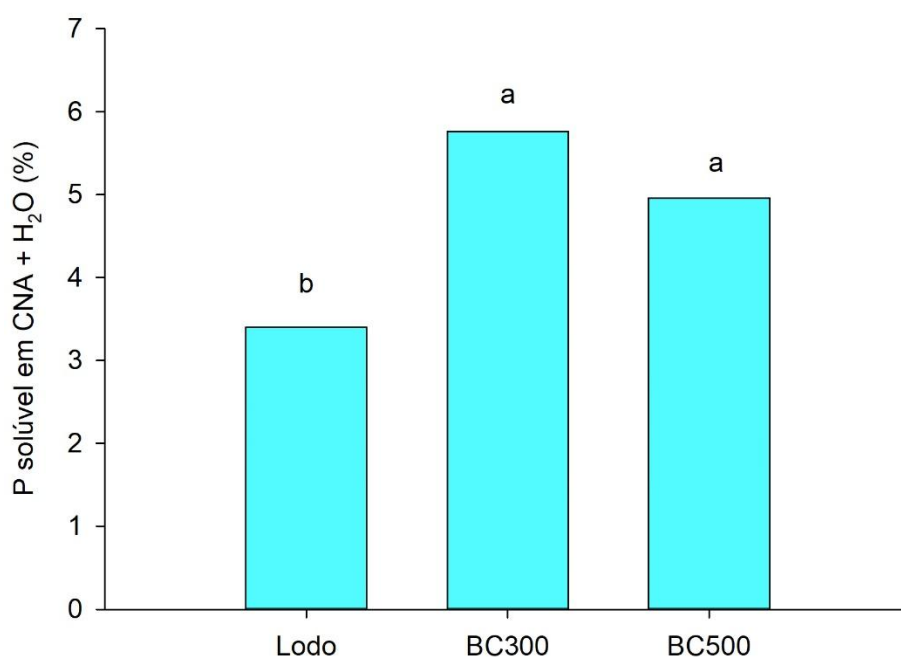
Contudo, diferentemente dos resultados obtidos em outros trabalhos (Wang et al., 2012; Yuan et al., 2016; Figueiredo et al., 2018), no presente estudo, a concentração de P no BC500 foi inferior àquela encontrada no BC300, contrariando a expectativa de que, com o aumento da temperatura e a consequente perda de massa do material, o P, que não é suscetível à volatilização em temperaturas inferiores à 700°C (Hossain et al. 2011), estaria preservado em concentrações maiores. O resultado parece de fato não fazer sentido quando se constata que os demais elementos igualmente resistentes à volatilização, como Ca, Mg, Cu, Fe e Zn, aumentaram suas concentrações com o aumento da temperatura. Portanto, novas análises precisam ser realizadas para confirmar os resultados de P total nos diferentes BLE's obtidos no presente estudo.



**Figura 1.** Fósforo ( $P_2O_5$ ) total no lodo de esgoto (Lodo) e nos seus biochars produzidos a 300 °C (BC300) e a 500 °C (BC500). Médias seguidas por letras iguais não apresentam diferenças estatísticas de acordo com o teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

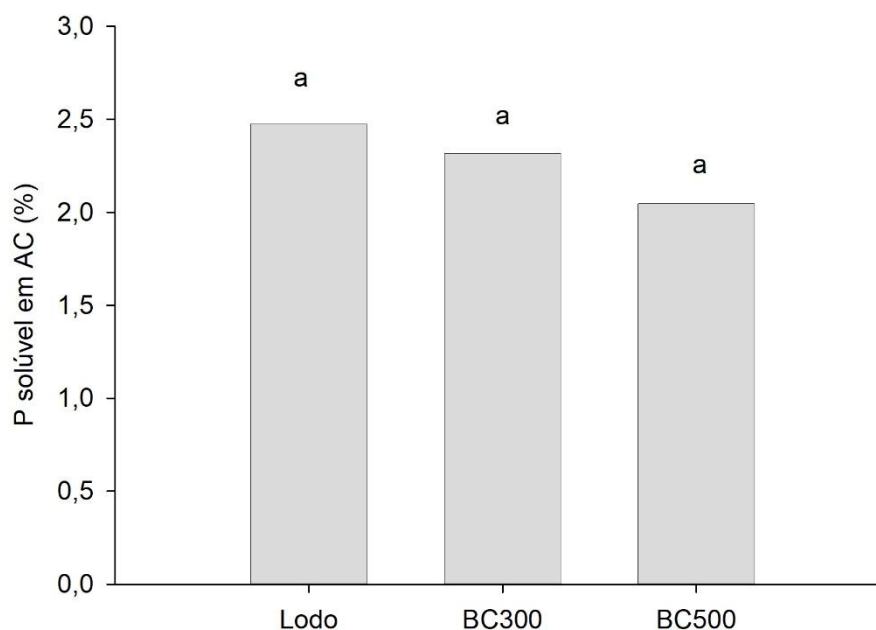
#### 4.2. Solubilidade de P de biochar por diferentes extratores

Na figura 2 são apresentados os teores de P solúvel em CNA + H<sub>2</sub>O. Os BLE's apresentaram maior concentração de P comparados ao LE (P<0,05), não havendo diferenças entres os dois biochars (Figura 2).



**Figura 2.** Fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) solúvel em Citrato Neutro de Amônio (CNA) mais água no lodo de esgoto (Lodo) e nos seus biochars produzidos a 300 °C (BC300) e a 500 °C (BC500). Médias seguidas por letras iguais não apresentam diferenças estatísticas de acordo com o teste de Tukey (P<0,05).

Na figura 3 são apresentados os teores de P solúvel em ácido cítrico (AC), onde verifica-se que não houve diferença entre os materiais quanto ao teor de P solúvel nesse extrator (Figura 3).



**Figura 3.** Fósforo ( $P_2O_5$ ) solúvel em ácido cítrico (AC) a 2% no lodo de esgoto (Lodo) e nos seus biochars produzidos a 300 °C (BC300) e a 500 °C (BC500). Médias seguidas por letras iguais não apresentam diferenças estatísticas de acordo com o teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

É importante destacar que as porções de BLE's, ao serem adicionadas de ácido cítrico à 2% no Erlenmeyer, permaneceram na superfície, conforme demonstrado na Figura 4, dificultando o contato da solução extratora com o material. De fato, Wang et al. (2012), ao realizarem extração de P em BC produzido a partir de biossólido e eucalipto, utilizando como extratores ácido cítrico a 2% e ácido fórmico à 2%, incluíram uma etapa de sonificação para melhor dispersar o material na solução. De acordo com estes autores, a sonificação comprovou-se útil para amostras de BC com propriedades hidrofóbicas ou com compostos ricos em Al e Fe de pouca solubilidade, ocasionando um incremento de 10 a 50% no teor de P extraído com ácido fórmico à 2%. A alta concentração de huminas presentes nos BLE's (Figueiredo et al., 2019b), insolúveis em ácido, pode ser outra possível causa do ocorrido, uma vez que o pH medido na solução era de 2,6.



**Figura 4.** Porções de 1g de BC300 e BC500 permanecem na superfície, apresentando dificuldade em se misturar à solução de ácido cítrico a 2%.

Da análise dos resultados encontrados, Figuras 2 e 3, observa-se que a solução de CNA + H<sub>2</sub>O extraiu mais que o dobro de P do que a solução de ácido cítrico à 2%. Dado o elevado teor de P associado a compostos de Al presentes no BLE, em decorrência dos sais utilizados no tratamento do LE, esperava-se que o CNA fosse mais efetivo na extração, uma vez que a solubilidade do fosfato de alumínio em CNA é imensamente superior do que em ácido cítrico, conforme dados apresentados na tabela 1, apresentados por Vale & Alcarde (1999).

Wang et al. (2012) encontraram resultados semelhantes trabalhando com BC obtidos a partir da mistura de biossólido e eucaliptos: o percentual de P extraído com ácido cítrico variou de 7 a 19%, enquanto com CNA o percentual variou de 47,53 a 90,50%, sendo que esta variação deve-se às diferentes temperaturas de pirólise. Neste mesmo estudo, os autores especulam que compostos de Ca e Mg complexados ao P predominam no BC derivado de esterco, enquanto compostos de Al, e em menor grau, de Ca, são majoritários no BC derivado de LE, ressaltando que estudos complementares serão necessários para comprovar esta hipótese. Porém, apoiados em estudos anteriores e nas constantes de estabilidade química dos compostos, argumentam que precipitados de Ca/Mg-P são mais solúveis que aqueles de Al/Ca-P, o que, segundo os autores, poderia explicar o fato do BC de esterco ter apresentado maior disponibilidade de P do que o BC de LE.

Brandt et al. (2004), em pesquisa realizada com amostras de 41 bioossólidos representativos de diversos tipos de tratamento de esgoto, encontraram uma correlação inversa significativa entre o teor total de ferro e de alumínio e o fósforo solúvel em água, concluindo que as reações de precipitação e de sorção do fósforo com compostos de ferro e alumínio que determinam sua solubilidade. Curioso apontar que, nesta mesma pesquisa, pode-se constatar que os bioossólidos provenientes de ETE's que utilizavam a remoção biológica do fósforo, ao invés da precipitação com sais de ferro e alumínio, apresentaram valores de fósforo solúvel em água 28 vezes maiores, variando de 0,5% para 14% em relação ao teor de PT.

García-Albacete et al. (2012), chegaram a conclusões semelhantes. Observaram que o P nos bioossólidos apresentou menor disponibilidade do que no esterco, atribuindo este fato ao processo de tratamento do LE que utilizam sais metálicos. Foi então levantada a hipótese de que o teor de P solúvel em água dos bioossólidos poderia ser previsto com maior acurácia pela concentração total dos cátions [Ca + Fe + Al] do que pela concentração total de P, o que de fato se confirmou quando fez-se a regressão estatística. Portanto, concluem as autoras, quanto maior a soma da concentração de Ca, Fe e Al, tanto menor é o P prontamente disponível.

#### **4.3. Disponibilidade de P em função da temperatura de pirólise**

Na Tabela 2 são apresentadas as relações percentuais de P extraído, em relação ao PT, para cada extrator. Observa-se que o percentual de P extraído não foi significativamente influenciado pela pirólise na extração feita com a solução de CNA + H<sub>2</sub>O, mantendo-se acima de 60%. Contudo, foi drasticamente reduzido quando utilizada a solução de AC, variando de 50,6% no LE, para 24,5% no BLE300 e 26,4% no BLE500. Esse fato indica que a pirólise, nas temperaturas adotadas neste estudo, pode ter ocasionado transformações químicas apenas em parte dos compostos presentes inicialmente no LE, especificamente naqueles compostos com os quais o AC interage mais fortemente, enquanto outros compostos, que tem maior afinidade com o CNA + H<sub>2</sub>O, possivelmente não sofreram influência da temperatura.

**Tabela 2.** Percentual de P extraído, em relação ao PT, para cada extrator, nos diferentes tratamentos.

Relação	LODO	BLE300	BLE500
P <sub>AC</sub> : PT	50,6%	24,5%	26,4%
P <sub>CNA</sub> : PT	69,6%	60,9%	64,0%

Li et al. (2014) investigaram as diferentes frações químicas de P no LE utilizando o protocolo 'standards, measurements, and testing' (SMT), que classifica o fósforo em cinco categorias: P total, que se subdivide em P orgânico e P inorgânico, este último sendo composto de P apatita e P não-apatita. Foi constatado, inicialmente, que 72,2% do P no LE estava na forma inorgânica. Ao submetê-lo ao aquecimento, observou-se um aumento da fração inorgânica, indicando que a fração orgânica foi mineralizada pelo efeito do calor. Além disso, o aquecimento, quando acima de 220°C, diminuiu significativamente a fração denominada de 'P não-apatita', de maior labilidade. Utilizando análise de difração de raios X (XRD), os autores observaram que o fosfato de sódio e alumínio NaAl(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) foi detectado na amostra aquecida à 220°C, mas não foi encontrado na amostra aquecida à 240°C, o que poderia explicar a diminuição da fração 'P não-apatita' e, por conseguinte, a diminuição da labilidade do P presente no LE.

Qian & Jiang (2014), por sua vez, investigaram as frações de P utilizando as seguintes soluções: 0,5 M NaHCO<sub>3</sub>, que extrai o P lábil, disponível às plantas no curto prazo; 0,1 M NaOH, que extrai o P adsorvido em compostos de Fe e Al, considerado disponível no médio prazo e; 1 M HCl, que extrai o P fixado nos minerais, que dificilmente será absorvido pelas plantas diretamente. Em síntese, foi constatado que as frações de NaHCO<sub>3</sub>-P e NaOH-P diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto a fração HCl-P aumentou. Cabe destacar, contudo, que o decréscimo da fração NaOH-P, representada pelo P ligado aos compostos de Fe e Al, apenas foi significativa em temperaturas acima de 600°C. Os autores cogitam que grupos hidroxila e carboxila presentes no BLE conseguem sorver os cátions de Fe e Al, impedindo sua precipitação com o P; porém, em temperaturas acima de 600°C esses grupamentos químicos são drasticamente diminuídos, uma vez que se intensifica a formação de carbonos aromáticos recalcitrantes, o que acaba por liberar esses cátions



para formarem ligações estáveis com o P e diminuir sua disponibilidade. Tendo em vista que a temperatura máxima neste trabalho foi de 500°C, este efeito não chegou a ser observado. Assim, explica-se o fato do teor percentual de P extraído pela solução de CNA + H<sub>2</sub>O ter se mantido similar em todas as temperaturas.

Neste mesmo trabalho de Qian & Jiang (2014), foi utilizada a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN 31P) para a identificação mais precisa dos compostos fosfatados presentes tanto no LE, quanto do BLE. Constatou-se a presença de quatro espécies de P no LE: ortofosfato, pirofosfato, ortofosfatos monoésteres e ortofosfatos diésteres, estes dois últimos constituindo a fração orgânica do P. Após a pirólise, os sinais correspondentes a estes compostos orgânicos desaparecerem, enquanto os sinais correspondentes aos compostos inorgânicos permaneceram, indicando que o P orgânico sofreu mineralização em decorrência do tratamento térmico.

Resultado similar foi encontrado por Uchimiya & Hiradat (2014), em BC de cama de frango. O material inicialmente continha a maior parte do P na forma de fitato (58%), seguido de ortofostato inorgânico (39%). Após a pirólise a 350°C, o percentual de fitato diminuiu para 1%, ortofostato elevou-se para 63% e foi identificada uma fração de pirofosfato (36%). Em temperaturas acima de 500°C, o ortofosfato passou a ser a única espécie de P identificável, corroborando a hipótese de que a pirólise converte as frações de P orgânico em P inorgânico.

Salienta-se que, em sendo necessário quantificar separadamente as frações de Ca-P, Fe-P e Al-P, é possível valer-se do método de fracionamento de Sekiya, conforme descrito por Kleemann et al. (2017). Resumidamente, a metodologia consiste em adicionar ácido acético a 2% (v/v) na amostra, agitar, centrifugar, separar o sobrenadante e lavar o sólido remanescente com cloreto de amônio. O lixiviado e o sobrenadante separados correspondem a fração de Ca-P. O sólido remanescente é extraído com fluoreto de amônio e centrifugado. O sobrenadante desta etapa corresponde a fração Al-P. Por fim, ao sólido residual é misturado hidróxido de sódio para determinação da fração Fe-P. A leitura é feita por meio de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Cabe ainda destacar os resultados obtidos por Wang et al. (2015): após a pirólise com temperatura de 400°C, o P solúvel em água decresceu de um percentual de 21,6% do P total na cama-de-frango utilizada como matéria prima, para 0,6% no BC. Contudo, quando aplicados ao solo, numa taxa de 2%, a cama-de-frango elevou

o PT lixiviado do solo para 22,9 mg L<sup>-1</sup>, em média, enquanto o BC elevou para 30,4 mg L<sup>-1</sup>, mesmo sendo o seu teor de PT quase o dobro do encontrado na cama-de-frango. Os autores concluem que o processo de pirólise converte a cama-de-frango em uma fonte enriquecida de P, com capacidade de liberação lenta e constante durante um longo período de tempo, aumentando a eficiência de absorção pelas plantas e diminuindo suas perdas para o solo.

Por fim, para efeito de comparação, foram compiladas os valores do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e do percentual solubilidade exigidos pela IN/MAPA 39/2018 em diferentes fertilizantes, o Anexo I da IN /MAPA (BRASIL, 2018b), que estabelece exigências, especificações e garantias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Os resultados obtidos no presente estudo, com valores de PT de cerca de 9% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e solubilidade em ácido cítrico a 2% de cerca de 25% do teor total demonstrariam o potencial do uso do BLE como fertilizante fosfatado.

**Tabela 3.** Garantia mínima de teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de solubilidade em diferentes fertilizantes

FERTILIZANTE	GARANTIA MÍNIMA	
	TEOR E FORMA DO NUTRIENTE	SOLUBILIDADE DO NUTRIENTE
Fosfato Natural	5% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fósforo determinado como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total e mínimo de 15% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2% na relação 1:100.
Termofosfato Magnésiano	17% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fósforo teor total e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mínimo de 11% em Ácido Cítrico a 2% na relação de 1:100.
Superfosfato Simples	18% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fósforo teor solúvel em Citrato Neutro de Amônio mais água e mínimo de 16% em água
Fosfato Natural Reativo	27% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fósforo determinado como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total e mínimo de 30% do teor total solúvel em Ácido Cítrico a 2% na relação 1:100
Superfosfato Triplo	41% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fósforo teor solúvel em Citrato neutro de Amônio mais água e mínimo de 36% solúvel em água.

Para o melhor entendimento da dinâmica do P no BLE, visando o estabelecimento de equações de disponibilidade, faz-se necessário a continuidade da pesquisa, sugerindo-se: (a) a experimentação com outros extratores, como ácido fórmico à 2% e EDTA básico (ácido etilenodiaminotetracético + hidróxido de sódio); (b) a adoção de metodologias de fracionamento do P, como o método de fracionamento sequencial de fósforo de Hedley (Cross & Schlesingerer, 1995) e o método de fracionamento de Sekia (Kleemann et al., 2017); (c) o uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN 31P) para a identificação mais precisa dos compostos fosfatados presentes no material e; (d) o estabelecimento de ensaios de campo, visando determinar o teor de P absorvido pelas plantas e assim estabelecer correlações mais precisas.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a pirólise elevou a concentração de PT em ambos os BLE's, quando comparados ao LE de origem. O teor de P extraído dos BLE's pela solução de CNA + H<sub>2</sub>O foi em média 2,45 vezes maior do que o extraído pela solução de AC, indicando que os compostos fosfatados presentes possuem maior afinidade com esse extrator.

O teor percentual de P extraído, em relação ao PT, não foi significativamente influenciado pela pirólise na extração feita com a solução de CNA + H<sub>2</sub>O, mantendo-se acima de 60%, mas foi drasticamente reduzido quando utilizada a solução de AC, variando de 50,65% no LE, para 25,48% em média nos BLE's, denotando que a pirólise, nas temperaturas adotadas neste estudo, pode ter ocasionado transformações químicas apenas nas frações de P ligado a Ca, com as quais o AC interage, enquanto os compostos da fração P ligado a Fe e Al, que tem maior afinidade com o CNA + H<sub>2</sub>O, possivelmente não sofreram influência da temperatura.

Por fim, evidenciou-se que cerca de um quarto do PT é solúvel em AC, podendo esta informação ser utilizada para calcular a dose de BLE que deve ser aplicada para atender a demanda de P de uma cultura.

## 6. REFERÊNCIAS

ADDINSOFT. **XLSTAT 2013**: statistical software to MS Excel. 2013.

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72–78, 2013.

Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA). Estatísticas Indicadores: Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes. Disponível em: <http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>. Acesso em: 10 jun. 2019

VALE, F.; ALCARDE, J. C. SOLUBILIDADE E DISPONIBILIDADE DOS MICRONUTRIENTES EM FERTILIZANTES. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. DE (Ed.). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna, SP: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2006. p. 25–35.

BRANDT, R.C., ELLIOTT, H.A., O'CONNOR, G.A. Water extractable phosphorus in biosolids: implications for land-based recycling. **Water Environment Research**, v. 76, p. 121–129, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, nº 167, Seção 1, p. 141-146, 2006.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2016**. Brasília, DF: SNSA/MCIDADES, 2018a.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF: MAPA, 2017, 240 p.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 39, DE 8 DE AGOSTO DE 2018**. publicada no D.O.U. de 10/08/2018, Edição: 154, Seção: 1, Página: 19. Brasília, DF: MAPA, 2018b

BUSATO, J. G. **Formas de Fósforo de um Cambissolo Cultivado com Cana-de-Açúcar, com Preservação do Palhicho e Adição de Vinhaça por Longo Tempo**. 2004. 65 p. Dissertação de Mestrado em Produção Vegetal - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacazes, 2004.

CASTRO, A.L.F.G.; SILVA, O.R.; SCALIZE, P.S. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014. **Multi-Science Journal**, (2015) 1(2): 66-73.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL - CAESB. **Sistemas de Esgotamento**. Disponível em: <<http://www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html>>. Acesso em: 3 jan. 2018.

CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**. v. 64, p.197-214,1995.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

FARIA, W. M.; FIGUEIREDO, C. C. de; COSER, T. R.; VALE, A. T.; SCHNEIDER, B. G. Is sewage sludge biochar capable of replacing inorganic fertilizers for corn production? Evidence from a two-year field experiment. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 505–519, 2018.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **The future of food and agriculture: trends and challenges**. Roma: Food and Agriculture Organization of United Nations, 2017.

FIGUEIREDO, C.; LOPES, H.; COSER, T.; VALE, A.; BUSATO, J.; AGUIAR, N.; NOVOTNY, E.; 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, 12 maio 2018.

FIGUEIREDO, C. C.; FARIA, W. M.; COSER, T. R.; DE PAULA, A. M.; DA SILVA, M. R. S.; PAZ-FERREIRO, J. Sewage sludge biochar alters root colonization of mycorrhizal fungi in a soil cultivated with corn. **European Journal of Soil Biology**, v. 93, p. 103092, 2019a.

FIGUEIREDO, C. C.; Chagas, J. K. M.; Silva, J. da, PAZ-FERREIRO, J. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. **Geoderma**. v. 344, p. 31–39, 2019b

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 116–140, 2008.

GARCÍA-ALBACETE, M; MARTÍN, A; CARTAGENA, M C, et al., 2012. Fractionation of phosphorus biowastes: Characterisation and environmental risk. **Waste Management**, v. 32, p. 1061–1068, 2012.

HEDLEY, M; MCLAUGHLIN, M. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils. In: Sims, J.T., Sharpley, A.N. (eds) **Phosphorus: agriculture and the environment**. American Society of Agronomy, Madison, 2005, pp 181–252

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, jan. 2011.

International Plant Nutrition Institute (IPNI). Fertilizantes, Disponível em: [HTTPT://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao](http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao). Acesso em: 25 jun 2019

KAMEYAMA, K.; IWATA, Y.; MIYAMOTO, T. Biochar Amendment of Soils According to their Physicochemical Properties. **Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ**, v. 51, n. 2, p. 117–127, 2017.

KHANMOHAMMADI, Z.; AFYUNI, M.; MOSADDEGHI, M. R. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 3, p. 275–283, 2015.

KIRCHMANN, H.; BÖRJESSON, G.; KÄTTERER T.; COHEN, Y. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. **Ambio**. v. 46, p.143 – 154, 2016.

KLEEMANN, R. et al. Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). **Waste Management**. V. 60, p. 201–210, 2017.

LI, R., et al. Transformation of phosphorus during drying and roasting sewage sludge. **Waste Management & Research**. v. 34, p. 1211-1216, 2014

LEHMANN, J.; GAUNT, J., RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**. v. 11, p. 403–427, 2006.

MILIEU LTD., WRC AND RPA. Study on the Environmental, Economic and Social Impacts of the use of Sewage Sludge on Land. Disponível em: [http://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/part\\_i\\_report.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/part_i_report.pdf). Acesso em: 16 jun 2019.

MILLS, N.; PEARCE, P.; FARROW, J.; THORPE, R.B.; KIRKBY, N.F.; Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies. **Waste Manage**. v. 34, p. 185–195, 2014

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. et al.(Editores). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-539.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.

OGASAWARA, E.; KULAIF, Y.; FERNANDES, F. R. C. A Indústria Brasileira de Fertilizantes: Cadeia NPK, Enxofre, Rocha Fosfática e Potássio. Projeções de 2010 a 2030. In: Fernandes et al. (Eds.), **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCT. 2010. p. 125-144.

PAUL J. A. WITHERS, P. J. A; RODRIGUES, M; SOLTANGHEISI; A; CARVALHO, T.S. DE; GUILHERME, L. R. G.; BENITES, V. DE M.; GATIBONI, L. C.; SOUSA, D. M. G. DE; NUNES, R. DE S.; ROSOLEM, C. A.; ANDREOTE, F. D.; OLIVEIRA JR., A. DE.; COUTINHO, E. L. M.; PAVINATO, P. S. Transitions to sustainable

management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8:2537, 2018.

PAZ-FERREIRO, J.; NIETO, A.; MÉNDEZ, A.; ASKELAND, M.; GASCÓ, G. Biochar from biosolids pyrolysis: a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 15, p. 956, 2018.

PIRES, A. M. M. **Uso Agrícola do Lodo de Esgoto: Aspectos Legais**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

QIAN, T.T.; JIANG, H. Migration of phosphorus in sewage sludge during different thermal treatment processes. **ACS Sustain. Chem. Eng.** v. 2, p. 1411–1419, 2014.

SAMOLADA, M.C.; ZABANIOTOU, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. **Waste Management & Research**. v. 34, p. 411–420, 2014

SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: Effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016.

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SORENSEN, B.L.; DALL, O.L.; HABIB, K. Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. **Waste Management & Research**. v. 45, p. 391-399, 2015

TORRI, S.I.; CORREA, R.S.; RENELLA, G. Biosolid application to agricultural land a contribution to global phosphorus recycle a review. **Pedosphere**, v. 27, p. 1 – 16, 2017

UCHIMIYA, M.; HIRADATE, S. Pyrolysis Temperature-Dependent Changes in Dissolved Phosphorus Speciation of Plant and Manure Biochars. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 62, p. 1802–1809, 2014.

WEIGAND, H., ET AL. RECOPHOS: FULL-SCALE FERTILIZER PRODUCTION FROM SEWAGE SLUDGE ASH. **Waste Management & Research**. v. 33, 540-544, 2013

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M.; BISHOP, P. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. **Plant Soil**. v. 357, p. 173–187, 2012

WANG, Y; LIN, Y; CHIU, P. C.; IMHOFF, P.T.; GUO, M. Phosphorus release behaviors of poultry litter biochar as a soil amendment. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 454–463, 2015.

YUAN, H.; LU, T.; ZHAO, D.; HUANG, H.; NORIYUKI, K.; CHEN, Y. Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 3, p. 357–



361, 2013.

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.

YUAN, H.; LU, T.; WANG, Y.; CHEN, Y., LEI, T. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. **Geoderma**, (2016) 267: 17 – 23

YUAN, Z.; JIANG, S.; SHENG, H.; LIU, X.; HUA, H.; LIU, X.; ZHANG, Y. Human Perturbation of the Global Phosphorus Cycle: Changes and Consequences. **Environmental Science & Technology**, Nanjing, v. 52, p. 2438-2450, 5 fev. 2018.

YUE, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. **Chemosphere**, v. 173, n. October, p. 551–556, abr. 2017.

ZHOU, K.; BARJENBRUCH, M.; KABBE, C.; INIAL, G.; REMY, C. Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. **Journal of Environmental Sciences**. v.52, p. 151-159, 2017.