

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS FOSFATADOS À BASE DE BIOCARVÃO

Data de aceite: 03/07/2023

Hellen Fernanda Oliveira da Silva

Doutorando do Programa de Pós-graduação em Agronomia (CPPGA-CS/UFRRJ)

Danielle França de Oliveira Torchia

Doutorando do Programa de Pós-graduação em Agronomia (CPPGA-CS/UFRRJ)

Andrés Calderín García

Professor do Departamento de Solos (DS/UFRRJ)

RESUMO: O objetivo deste estudo foi avaliar a caracterização espectroscópica de componentes orgânicos contido no fertilizante organomineral fosfatado a partir dos espectros obtidos em Ressonância Magnética Nuclear do isótopo de carbono de massa treze com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (^{13}C RMN CP/MAS) e a distribuição relativa das regiões de deslocamento químico nos espectros. A partir dos resultados foi possível inferir que o ácido fúlvico (AF) e ácido húmico (AH) tem predomínio de estruturas mais alifáticas, em contrapartida, tanto o biochar de eucalipto

obtido por pirólise lenta a 400°C e o biocarvão comercial apresentaram predomínio de estruturas mais aromáticas e em seguida a presença de grupos carbonilas. Em virtude dessa composição estrutural química, os fertilizantes organominerais fosfatados (65, 55 e 50% de P_2O_5) produzidos a partir destes podem apresentar um potencial mais recalcitrante, hidrofóbico e, conseqüentemente, menos polar. Com isso, a compreensão aprofundada sobre tais estruturas é a essência para atender as perspectivas e desafios na produção e aplicação de fertilizantes de liberação lenta à base de biocarvão, promovendo a agricultura sustentável.

PALAVRAS-CHAVE: Biochar, estrutura, nutrientes, propriedade, substâncias húmicas.

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ORGANOMINERAL PHOSPHATE FERTILIZERS BASED ON BIOCHAR

ABSTRACT: The objective of this work was to evaluate the spectroscopic characterization of each component contained in the organomineral phosphate fertilizer from the spectra obtained in

Nuclear Magnetic Resonance of the carbon isotope of mass thirteen with magic angle rotation and cross polarization (^{13}C NMR CP/MAS) and the relative distribution of chemical shift regions in the spectra. From the results it was possible to infer that fulvic acid (FA) and humic acid (HA) have a predominance of more aliphatic structures, in contrast, both the eucalyptus biochar obtained by slow pyrolysis at 400°C and the commercial biochar showed a predominance of more aromatic structures and then the presence of carbonyl groups. Due to this chemical structural composition, organomineral phosphate fertilizers (65, 55 and 50% P_2O_5) produced from them may have a more recalcitrant, hydrophobic and, consequently, less polar potential. Thus, in-depth understanding of such structures is essential to address the prospects and challenges in the production and application of biochar-based slow-release fertilizers, promoting sustainable agriculture.

KEYWORDS: Biochar, structure, nutrients, property, humic substances.

INTRODUÇÃO

A contradição entre o aumento da população global e a diminuição das terras cultiváveis impõe enormes pressões à produção agrícola. Nas últimas décadas, a aplicação de fertilizantes químicos na produção agrícola aumentou dramaticamente a produção de alimentos, contribuindo para cerca de 50% de rendimento extra das culturas (CHEN et al., 2018a). O uso excessivo de fertilizantes químicos causa o declínio da eficiência dos fertilizantes e sérios problemas ambientais.

O fósforo é um dos elementos essenciais necessários para o crescimento das culturas, e uma grande quantidade de fertilizantes fosfatados são aplicados na produção agrícola. A rocha de fósforo não renovável está se esgotando (Van DIJK et al., 2016).

O fósforo tem baixa solubilidade, e sua disponibilidade para absorção pelas plantas ocorre apenas na forma inorgânica. E a fertilização excessiva de fósforo prejudica gravemente a qualidade das terras agrícolas por meio da salinização do solo e do esgotamento de matéria orgânica (KHAN et al., 2021), aumentando significativamente o risco de perda de fósforo por lixiviação, escoamento e erosão (LI et al., 2020).

Para lidar com as desvantagens dos fertilizantes convencionais, os fertilizantes de liberação lenta ganham cada vez mais atenção global. São definidos como fertilizantes que retardam sua disponibilidade de nutrientes para a absorção das plantas após a aplicação (AAPFCO, 1995). Comparados aos fertilizantes convencionais, têm uma baixa taxa de liberação de nutrientes, prolongando a disponibilidade de nutrientes para a absorção das plantas e diminuindo a perda de nutrientes para o meio ambiente (CHONGQING WANG et al., 2022).

O biochar é um material sólido rico em carbono derivado da biomassa, geralmente produzido através da transformação termoquímica de matérias-primas de biomassa. Devido às suas propriedades únicas, o biochar tem sido investigado para diversas aplicações, inclusive, para reduzir a perda de nutrientes no solo e prolongar a eficiência do fertilizante para a absorção das plantas (KIM et al., 2017). Portanto, o objetivo do presente estudo foi

caracterizar por espectroscopia três formulações diferentes de fertilizantes organominerais fosfatados à base de biocarvão comercial e seus respectivos componentes orgânicos.

MATERIAL E MÉTODOS

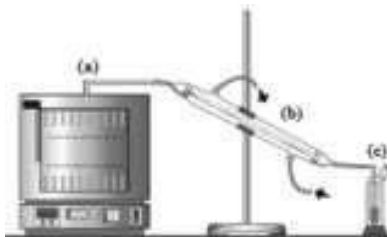
Preparo do biochar: o biochar foi preparado a partir de cavacos de eucalipto (EC) e foi produzido pela técnica de pirólise lenta. O resíduo vegetal foi obtido em conjunto com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Os cavacos foram secos em estufa de secagem e esterilização FANEM, modelo 315 SE, a 100°C e posteriormente colocados em recipiente de aço inoxidável. Em escala de bancada foi utilizado um forno tipo mufla fabricado pela Quimis Aparelhos Científicos (modelo Q318M21). Instalou-se um sistema de coleta composto por um condensador de tubo reto e uma proveta para coletar o extrato (Figura 1).

As características espectroscópicas do biochar obtido pela técnica de pirólise lenta foram comparadas com biocarvão comercial.

Figura 1. Produção de biochar pela técnica de pirólise lenta (destilação seca).

(a) mufla, (b) condensador, (c) coletor de condensado. Adaptado de Gomes,2019.



Extração e caracterização das substâncias húmicas: a extração das substâncias húmicas ocorreu através do isolamento e da separação dos constituintes orgânicos de vermicomposto, com o objetivo de obter a caracterização químico- espectroscópica. Para isso, as frações húmicas foram isoladas e purificadas, segundo as instruções da Sociedade Internacional de Substâncias húmicas (IHSS, 2010).

Caracterização espectroscópica por ressonância magnética nuclear em estado sólido do isótopo do ^{13}C em polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP MAS ^{13}C -NMR): foi realizada no aparelho Bruker AVANCE II RMN A 400 MHz e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram colocadas em um rotor. Os espectros foram obtidos pela coleta de 2048 data points para igual número de scans a um tempo de aquisição de 34 ms e com recycle delay de 5 s. A coleta e a elaboração espectral foram realizadas utilizando o Software Bruker Topsin 2.1.

A aromaticidade, alifaticidade e o índice de hidrofobicidade foram calculados de acordo com García et al. (2016a). Os espectros ^{13}C -NMR foram carregados a partir do software ACD/Spectrum Processor 2019 1.2 e normalizados segundo a normalização por área.

As regiões dos espectros foram integradas para a obtenção da quantidade relativa de estruturas, assim as regiões foram divididas em: alquil - C (CAIq-H,R): 0–46 ppm; metoxilas e N–alquil C (CAIq-O,N): 46–59 ppm; O–alquil C (CAIq-O): 59– 91 ppm; di–O–alquil C (carbonos anoméricos) (CAIq-di-O): 91–110 ppm; carbono aromático (CAr-H,R): 110–142 ppm; O– aromático C (CAr-O): 142–156 ppm; carboxila C (CCOO-H,R): 156–186 ppm e carbonilas C (CC=O): 186–230 ppm (Figura 2A-G).

Produção dos fertilizantes: a partir da mistura dos componentes orgânicos (ácido húmico, ácido fúlvico e biocarvões) e os respectivos percentuais de superfosfato triplo (65, 55 e 50%) foram produzidos em granulador de prato (Figura 2) e em seguida peneirados na malha de 2 milímetros (MAPA, 2015).



Figura 2: Granulador de prato e fertilizante peneirado após granular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biochar obtido na temperatura de 400°C apresentou predominância de estruturas aromáticas e alifáticas não funcionalizadas (Figura 3) onde, nessa temperatura, os principais fragmentos funcionalizados estão ausentes na composição estrutural (McBEATH et al., 2014). Torchia e colaboradores (2022) observaram que a temperatura de pirólise influencia fortemente os grupos funcionais da superfície do biochar e que o aumento da temperatura interfere na remoção das ligações de H da lignocelulose na biomassa e as hidroxilas livres sofrem oxidação e são modificadas para carboxilas.

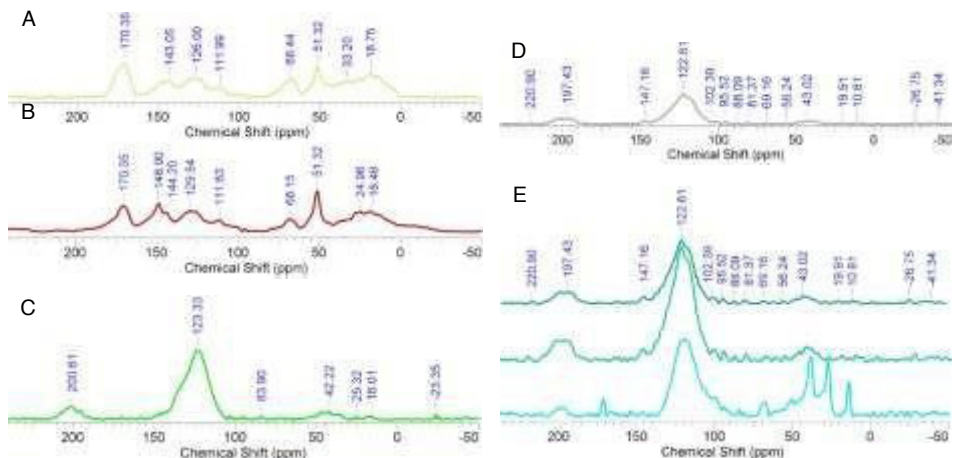


Figura 3. Espectro 13C NMR CP MAS de ácido fúlvico (A), ácido húmico (B), biochar de biomassa de eucalipto obtida por pirólise lenta à 400°C (C), biocarvão comercial (D) e fertilizantes organominerais fosfatados com 50, 55 e 65% P2O5 (E, F e G, respectivamente).

A caracterização espectroscópica indicou que as estruturas na biomassa que se decompõe mais rapidamente pela aplicação da temperatura são os alifáticos funcionalizados, que pertencem a fragmentos de proteínas, peptídeos, ácidos graxos e carboidratos (CAIquil-H,R; CAIquil-N,O ; CAIquil-O e CAIquil-di-O) (Tabela 1). Essas mudanças estruturais durante a pirólise geram diferentes propriedades e influenciam diretamente na dinâmica química do biocarvão, suas funções e, portanto, sua aplicação no solo (TORCHIA et al., 2022).

Tabela 1: Distribuição relativa (% da área total) das regiões de deslocamento químico (ppm) nos espectros 13C CP MAS RMN, aromaticidade, alifaticidade e índice de hidrofobicidade de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) extraídos de vermicomposto, biochar de eucalipto à 400°C (BC), biocarvão comercial (CV) e fertilizantes organominerais fosfatados (P2O5 65%, P2O5 55%, P2O5 50%).

	CAIq-H,R	CAIq-O,N	CAIq-O	CAIq-di-O	CAr-H,R	CAr-O	CCOO-H,R	CC=O
%								
AH	25	1 1	6	3	1 8	1 1	1 5	4
AF	29	9	1 0	2	1 8	8	1 7	3
BC	7	2	4	3	6 1	3	4	1 3
CV	8	2	4	6	5 7	3	4	1 3
P2O5(65%)	24	4	5	1 0	3 7	2	5	6
P2O5(55%)	15	3	2	6	5 2	2	3	1 3
P2O5(50%)	11	6	4	8	5 4	2	2	9

AH	AF	BC	CV	P2O5(65%)	P2O5(55%)	P2O5(50%)	
Aromaticidade (%)	31,38	27,08	65,98	61,85	41,94	56,25	58,33
Alifaticidade (%)	68,82	72,92	34,02	38,15	58,07	43,75	41,67
HB/Hi	1,38	1,34	2,73	2,34	2,1	2,55	2,31

Comparando as características espectrais das frações, foi possível observar a presença de uma maior alifaticidade em AH e AF. Predomínio de estruturas alifáticas CAIq-H,R e CAIq-O, também indica que estas frações podem estar compostas por substâncias no estágio inicial de humificação (SPACCINI e PICCOLO, 2007). Estes autores relatam que em um material menos maduro, as estruturas mais dominantes são as de características alifáticas (CAIq-H,R e CAIq-O).

O biocarvão com maior hidrofobicidade é obtido a partir biomassa vegetal de eucalipto à 400°C. Moléculas hidrofóbicas também são de grande importância na absorção de nutrientes ou contaminantes. A recalcitrância do biochar é importante para o solo, pois reduz as taxas de mineralização e degradação, fazendo com que o C permaneça no solo e crie condições para que outros processos ocorram (XIAO et al., 2017).

CONCLUSÕES

O biochar produzido e o biocarvão comercial apresentaram características químicas muito semelhantes. Presença de estrutura mais aromática com propriedade hidrofóbica de maior intensidade, com caráter mais recalcitrante.

Sendo assim, o fertilizante organomineral fosfatado que se destacou significativamente foi o P2O5 (50%) com elevado potencial regenerativo do solo, possivelmente contribuirá na estabilidade de agregados e redução do efeito de desintegração, principalmente em solos arenosos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASSOCIATION OF AMERICAN PLANT FOOD CONTROL OFFICIALS (AAPFCO), **Official Publication** 48, 1995.

CHEN, S. et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 615, p. 431-437, 2018.

GARCÍA; A.C. et al. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. **Scientific Reports**, Londres, v. 6, n. 1, 20798, 2016.

GOMES, F.S. **Investigando a temperatura de pirólise e o carvão vegetal**. Universidade Federal do Espírito Santo. Trabalho de conclusão de curso de graduação (monografia). – Engenharia Florestal, Espírito Santo. 2019.

IHSS, 2010. **International Humic Substances Society**. Disponível em: < <http://www.humicsubstances.org/> >. Acesso em: 13 de agosto de 2017.

KHAN, H.A. et al. A performance evaluation study of nano biochar as a potential slow release nano fertilizer from wheat straw residue for sustainable agriculture, **Chemosphere**, Amsterdam, v. 285, 131382, 2021.

KIM, J. et al. Combined application of biochar and slow release fertilizer reduces methane emission but enhances rice yield by different mechanisms. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 117, p. 57-62, 2017.

LI, H. et al. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 244, 125471, 2020.

TORCHIA, D.F.O. et al. Production and characterization of biochar obtained from diferent biomass and pyrolysis temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 39, p. 415-427, 2022.

VAN DIJK, K.C.; LESSCHEN, J.P.; OENEMA, O. Phosphorus flows and balances of the European union member states. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 542, p. 1078-1093, 2016.