

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO
DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO
ESTIMULADA POR ÁCIDOS ORGÂNICOS**

LUDMILA SOARES PEIXOTO

Brasília, DF
Dezembro de 2023

LUDMILA SOARES PEIXOTO

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO
DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO
ESTIMULADA POR ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília – UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Prof. Dr. CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO

**Brasília, DF
Dezembro de 2023**

PEIXOTO, Ludmila Soares

Dinâmica de liberação de fósforo de biocarvão de lodo de esgoto estimulada por ácidos orgânicos / Ludmila Soares Peixoto; orientador Cícero Célio de Figueiredo - Brasília, 2023. 42 páginas.

Monografia de Graduação em Agronomia – Universidade de Brasília, 2023

1. biochar. 2. pirólise. 3. ácido oxálico.

I. Figueiredo, Cícero Célio de. II. Drº.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: LUDMILA SOARES PEIXOTO

Título: Dinâmica de liberação de fósforo de biocarvão de lodo de esgoto estimulada por ácidos orgânicos

Ano: 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta monografia de graduação 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 desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

LUDMILA SOARES PEIXOTO

DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO ESTIMULADA POR ÁCIDOS ORGÂNICOS

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 Engenheira Agrônoma.

Aprovado em 15 de dezembro de 2023

Orientador: Prof. Dr. CÍCERO CÉLIO DE
FIGUEIREDO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo
Universidade de Brasília – UnB
Orientador / email: cicerocf@unb.br

Dra. Camila Rodrigues Costa
Universidade de Brasília
Examinadora

MSc. Marcela Granato Barbosa dos Santos
Universidade de Brasília
Examinadora

Dedico esse trabalho para Deus, aos meus pais Wisney Aparecido Peixoto e Célia Regina Soares Pereira Peixoto, a minha irmã e para todos que me ajudaram na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que Ele tem feito em minha vida, pela oportunidade de ter vivido mais um dia e por sempre estar comigo.

Aos meus pais Célia Regina Soares Pereira Peixoto e Wisney Aparecido Peixoto por terem tido paciência, pelo apoio em toda a minha vida e pelos ensinamentos que contribuíram para pessoa que sou hoje. E a minha irmã Lohane Soares Peixoto, meu cunhado Rildo Ferreira de Freitas e ao meu querido sobrinho Theo Peixoto de Freitas por terem acreditado em mim e sempre estarem presentes em minha vida.

À minhas avós Delma Martins Peixoto e Raimunda de Fátima Soares Pereira, mesmo não estando mais presentes, me ensinaram a ser uma pessoa mais forte e persistente.

Meu querido namorado Fernando Mendes que esteve ao meu lado me dando apoio e me ajudando. À minha melhor amiga Daniela por ter estado comigo nos meus momentos difíceis. Aos meus amigos Bruno, Matheus e Raylane que compartilharam bons momentos comigo na faculdade.

Agradeço a Universidade de Brasília pela oportunidade de fazer parte da minha história. Aos professores e aos trabalhadores que me ajudaram no meu processo de formação. Especialmente, ao meu orientador, Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo, que me auxiliou na realização deste trabalho.

Obrigada a todos do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo, em especial Camila, Marcela, Priscila, Andressa, Rhaila, Jessica e Ornelle que me ajudaram durante este processo de formação.

Minha gratidão a entidade financiadora Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal pela oportunidade da bolsa de estudos.

Sou grata à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal por disponibilizar o lodo de esgoto usado para a produção do biocarvão.

Muito Obrigada!

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Dinâmica de liberação de fósforo de biocarvão de lodo de esgoto estimulada por ácidos orgânicos

O crescimento da população urbana mundial é acompanhado de um grande aumento na geração de resíduos urbanos. Portanto, a correta destinação de resíduos como o lodo de esgoto (LE) tem se mostrado um desafio. De acordo com pesquisas já consolidadas, o LE tem potencial para ser utilizado na agricultura como fertilizante e, ou condicionador de solo. No entanto, devido à possibilidade de conter patógenos e contaminantes, a aplicação direta do LE é limitada a poucas situações. No entanto, o tratamento térmico por pirólise garante a segurança do uso do LE. O processo de pirólise transforma LE em biocarvão de lodo de esgoto (BLE), uma matéria-prima livre de patógenos e rica em nutrientes para plantas. Dentre os nutrientes para plantas presentes no BLE, o fósforo (P) destaca-se pela alta concentração presente. No entanto, existem problemas com a solubilização eficaz de P no BLE. O ácido oxálico destaca-se como um eficiente solubilizador de fósforo, apresentando maior potencial na liberação deste nutriente em comparação com outros ácidos orgânicos, devido à excelente acidificação do meio ao alto poder de complexação proveniente da proximidade de seus grupos carboxila. O estudo teve por objetivo investigar como as interações entre BLE e ácidos orgânicos afetam a liberação de P no solo ao longo do tempo. Para isso foi montado um ensaio de incubação, com os seguintes tratamentos: solo sem adição de fertilizante (controle), fertilizante fosfatado solúvel (MAP), BLE produzido a 300°C (BC300) e BLE produzido a 500°C (BC500). Os tratamentos foram duplicados com ausência e presença do ácido oxálico. Os resultados demonstram a eficiência do BC500 em conjunto com o ácido oxálico em liberar a concentração máxima de P no solo após 60 dias de incubação. Quando os BLEs foram combinados com o ácido oxálico, foi encontrada uma liberação considerável de P, indicando o potencial deste ácido em solubilizar o P presente nos BLEs. A aplicação simultânea de BLE e ácido oxálico mostra um potencial significativo para melhorar a liberação de P, resultando em um aumento do potencial agrônômico do biochar como fertilizante de base orgânica. No entanto, mais pesquisas são necessárias para compreender adequadamente essa interação no sistema solo-planta.

Palavras-chave: biochar, pirólise, ácido oxálico.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Amostras do lodo (A) e biocarvões utilizados no estudo (B e C).....	20
Figura 2. Coleta do solo (A) e processo de peneiramento do solo (B e C)	21
Figura 3. Pesagem do solo (A); pesagem do calcário (B); aplicação de calcário ao solo utilizado no experimento (C).....	23
Figura 4. Aplicação de água destilada (A) e processo de secagem (B e C)	23
Figura 5. Sachês (A), pesagem para fazer a montagem do experimento (B, C e D).....	24
Figura 6. Distribuição das amostras durante a incubação (A e B)	25
Figura 7. Pesagem da amostra (A), processo de preparação para a avaliação dos níveis de P (B e C)	25
Figura 8. Amostras (A), processo de análise pelo Espectrofotômetro (B e C).....	26
Figura 9. Liberação de P ao longo de 60 dias de incubação: (A) Liberação de fósforo do biocarvão 300°C em água e ácido oxálico; (B) Liberação de fósforo do biocarvão 500°C em água e ácido oxálico; (C) Liberação de fósforo do MAP em água e ácido oxálico .	28
Figura 10. Quantidade de P presentes nos biocarvões que foram liberados nos períodos 0,5; 30 e 60 durante os dias de incubação	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos biocarvões de lodo de esgoto.....	21
Tabela 2. Características químicas e físicas do Neossolo Quartzarênico.....	22

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Lodo de esgoto	14
2.2. Biocarvão de lodo de esgoto.....	15
2.3. Importância dos fertilizantes fosfatados	17
2.4. Ácidos orgânicos solubilizadores de P	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Produção de biochar	20
3.2. Coleta do solo	21
3.3. Ensaio de incubação e determinação de P	23
3.4. Determinação de Fósforo “disponível”	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5. CONCLUSÕES.....	31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

O aumento da produção de lodo de esgoto (LE), devido ao aumento da população urbana e da ampliação dos sistemas de coleta e tratamento do esgoto, tem se mostrado um grande desafio no que tange a correta destinação desse resíduo. Em virtude das suas notáveis propriedades, o LE demonstra um grande potencial para ser empregado na agricultura, seja como um eficaz fertilizante ou como um excelente condicionador do solo (KIRCHMANN et al., 2016; ROMANOS et al., 2019).

A utilização direta do LE enfrenta restrições significativas devido à potencial presença de patógenos e outros contaminantes prejudiciais (FANG et al., 2020). Além disso, a legislação brasileira, especificamente a Resolução CONAMA 498 de 2020, estabelece diretrizes estritas que restringem a aplicação do LE a apenas algumas situações específicas. Essas limitações têm embates importantes nas decisões dentro do contexto da gestão ambiental e da saúde pública.

A utilização do tratamento térmico por pirólise surge como uma alternativa viável para garantir a segurança na aplicação do LE (RACEK et al., 2020). O produto sólido resultante da pirólise do LE, conhecido como biocarvão de lodo de esgoto (BLE) (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016), apresenta-se como um recurso isento de patógenos e enriquecido com elementos essenciais, tais como carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), cálcio (Ca) e zinco (Zn) (PAZ-FERREIRO et al., 2018; CHAGAS, 2021a; 2022; FACHINI, 2022). Essas características evidenciam o potencial do BLE como um valioso fertilizante.

Entre os principais componentes nutricionais identificados no BLE, o P se destaca consistentemente por sua presença em níveis mais elevados (HOSSAIN et al., 2011; FARIA et al., 2018; FIGUEIREDO et al., 2018; ADHIKARI et al., 2019). Uma busca por soluções sustentáveis para o suprimento de P, um elemento essencial para o crescimento saudável das plantas, tem sido observada nos últimos anos (STECKENMESSER et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2021), refletindo uma crescente preocupação em relação à escassez de fertilizantes minerais fosfatados (FAO, 2015; VACCARI; POWERS; LIU, 2019). O BLE tem despertado um crescente interesse como uma fonte alternativa de P para as plantas.

Estudos científicos indicam que a maior parte do P no BLE se encontra em formas inorgânicas, apresentando diferentes graus de estabilidade, às vezes não imediatamente disponíveis para absorção pelas plantas (FIGUEIREDO et al., 2021). Uma alternativa

para promover a solubilização do P no BLE consiste na sua aplicação conjunta com ácidos orgânicos, tais como o ácido cítrico, glicônico e oxálico, ademais esse processo visa melhorar a disponibilidade do fósforo para as plantas, tornando-o mais acessível para sua absorção e, assim, contribuir para a fertilização do solo de forma eficaz (GADD, 1999; 2007).

No presente estudo, objetivou-se investigar como os ácidos orgânicos afetam a liberação de P a partir do Biocarvão de Lodo de Esgoto (BLE) no solo ao longo do tempo. É importante notar que, apesar de várias pesquisas terem demonstrado a eficácia do ácido oxálico na solubilização do P em rochas fosfatadas, há uma carência significativa de estudos que explorem as interações entre o BLE e os ácidos orgânicos (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994; MENDES et al., 2020; 2022; AMARO et al., 2023). Esses ácidos têm a capacidade de desestruturar minerais e, por meio da acidificação e complexação de cátions, podem tornar acessível o nutriente que, de outra forma, estaria indisponível no solo (GADD, 2017; DUARTE et al., 2022).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de esgoto

De acordo com as últimas previsões das Organizações das Nações Unidas (ONU) informam que a população mundial poderá chegar a aproximadamente 9,7 milhões em 2050 (ONU, 2022). Pesquisas mostram que o mundo até 2050 poderá gerar 3,40 mil milhões de toneladas de resíduos por ano (KAZA et al., 2018). Esse aumento considerável na população vem acompanhado também da quantidade produzida de efluentes sanitários como o lodo de esgoto (LE), sendo necessário abordagens que revertam essa situação.

Nas estações de tratamento de esgoto (ETE) os efluentes sanitários passam por processamentos químicos, físicos ou biológicos que fazem a remoção de poluentes, devolvendo para a natureza um produto estabilizado de baixo risco de putrefação e sem odor desagradável, que pode ser denominado como LE (CAESB, 2023). O LE é rico em matéria orgânica com capacidade de beneficiar o solo, no entanto, pode apresentar em sua composição patógenos e elementos tóxicos (DE SOUSA LIMA, et al., 2020). Sendo assim, o esgoto é submetido a diferentes níveis de tratamento que envolve a utilização de grades, peneiras e caixas de areia para remoção de sólidos mais grosseiros, decantação dos sólidos em suspensão, digestão da matéria orgânica biodegradável pelos microrganismos. Ao final de cada etapa tem-se a geração do LE que é passado por tratamento com o objetivo de estabilizar a matéria orgânica e facilitar o processo de desidratação (CAESB, 2023). Portanto, o LE pode ser definido como um resíduo sólido não perigoso e não inerte gerado no tratamento biológico de esgotos sanitários de centros urbanos e industriais (ZHANG et al., 2015; FARIA et al., 2018).

Devido ao grande volume gerado e a presença de carga poluente, como metais pesados e microrganismos patogênicos, a correta destinação do LE tem se tornado um desafio socioambiental (SIEBIELSKA, 2014; KACPRZAK et al., 2017; SYED-HASSAN et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2018; FREDDI, 2019). Apesar das já citadas limitações, o LE é considerado um resíduo rico em nutrientes, como N e P, e matéria orgânica, apresentando também poder corretivo do solo da acidez do solo (FACHINI; FIGUEIREDO, 2022). E devido a tais características, o uso agrícola representa uma das principais opções de destinação para o LE (SYED-HASSAN et al., 2017; COLLIVIGNARELLI et al., 2019; SCHNELL; HORST; QUICKER, 2020).

Entretanto, para a utilização de LE no solo é necessário seguir as normas e tratamentos estabelecidos pelo CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), seguindo os limites entre a carga máxima acumulada e a taxa máxima anual de metais pesados. Quando aplicado de modo incorreto, o uso do LE pode implicar em transferência de metais pesados e poluentes para terras agricultáveis (KIRCHMANN et al., 2016). Isso pode elevar as concentrações de metais pesados no solo a níveis tóxicos para os microrganismos do solo e afetar os processos biológicos, como a atividade de bactérias fixadoras de nitrogênio tanto formas de vida livre quanto aquelas que atuam em simbiose com raízes (BROOKES; MCGRATH, 1984; MCGRATH; BROOKES; GILLER, 1988; MÅRTENSSON; WITTER, 1990; WITTER; MÅRTENSSON; GARCIA, 1993). Os metais pesados podem diminuir a produção ou causar a morte da cultura (RASCIO; NAVARI-IZZO, 2011; CHAGAS, 2018).

2.2. Biocarvão de Lodo de esgoto

Uma alternativa para aumentar a segurança do uso do LE na agricultura é o tratamento térmico por pirólise (SYED-HASSAN et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2018). Durante a pirólise, o LE é submetido a processos de conversão termoquímica sob restrição de oxigênio (WANG et al., 2020). No decorrer da pirólise, os componentes da biomassa sofrem termodegradação, convertendo a biomassa em um resíduo sólido rico em C, juntamente com um líquido orgânico condensável conhecido como bioóleo ou alcatrão, e um gás combustível não condensável, consistindo em hidrogênio, óxidos de carbono, hidrocarbonetos leves e alguns outros compostos dependendo das condições de reação (GIUDICIANNI; CARDONE; RAGUCCI, 2013). O produto sólido da pirólise do LE é denominado biochar ou biocarvão de LE (BLE).

Os principais fatores determinantes das características do BLE são: a biomassa utilizada e as condições de pirólise, dentre as quais se destacam a temperatura máxima, a taxa de aquecimento e o tempo de residência (ANTAL; GRØNLI, 2003). Podem ser utilizadas diversas biomassas no processo de pirólise, tais como: resíduos agrícolas, resíduos florestais, biomassa de algas e o LE (LIAO et al., 2018; FIGUEIREDO et al., 2018).

A elevada temperatura alcançada na pirólise (>300°C) causa a morte dos agentes patogênicos, conferindo maior segurança na utilização do BLE, do que comparado ao LE (SYED-HASSAN et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2018; CHAGAS et al., 2021b). Além

do mais o processo de pirólise causa a concentração de macro e micronutrientes, principalmente o P (HOSSAIN et al., 2011; KLEEMANN et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2018). Estudos mostram que dependendo das condições de pirólise o BLE pode ter até 6% de P em sua composição final (FIGUEIREDO et al., 2018). Portanto o BLE pode ser considerado um bom substituto para os fosfatados minerais (FARIA et al., 2018; REHMAN et al., 2018).

De modo geral o BLE, quando aplicado ao solo tem a capacidade de aumentar a disponibilidade e concentração de nutrientes (MÉNDEZ et al., 2017; TIAN et al., 2019), aumenta a capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (SB), pH e carbono orgânico total, o que pode resultar em um melhor rendimento das culturas (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016; SARFRAZ et al., 2017; FARIA et al., 2018; FIGUEIREDO et al., 2021).

Além das propriedades químicas do solo, o BLE também pode acarretar melhorias nos atributos físicos do solo, como aeração, capacidade de retenção de água e porosidade (XIE et al., 2021) e indicadores de desempenho biológico, como biomassa microbiana, atividade enzimática do solo e colonização de fungos micorrízicos arbusculares (HE et al., 2021). Sendo assim, a aplicação BLE pode trazer benefícios para países de regiões tropicais que possuem solos predominantemente ácidos e com baixa disponibilidade de nutrientes, principalmente P, como é o caso dos solos do Cerrado (BRIDLE; PRITCHARD, 2004; WOLLMANN et al., 2018; FRISTAK; PIPISKA; SOJA, 2018).

Vários trabalhos vêm mostrando os benefícios o uso do BLE. O estudo de SOUSA e FIGUEIREDO (2016), relatou uma melhoria na produtividade do rabanete e redução no tempo de produção quando utilizado doses de 10 até 30 g kg⁻¹ de BLE. Os autores verificaram ainda melhoria nos indicadores de fertilidade do solo, aumento da concentração de P, SB e da CTC (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016)

No estudo de SILVA et al. (2016) foi visto que é possível a utilização do BLE na correção do solo para o desenvolvimento de mudas de eucalipto, conforme o índice de Qualidade Dickson. Em outros projetos como o SCHNEIDER (2016) que além do uso do BLE aumentar a produção dos grãos da cultura do milho, ajudou também nas propriedades químicas do solo, elevando os teores dos macronutrientes P, potássio (K) e magnésio (Mg) e da Saturação por Bases (V%).

As características dos BLE podem ser alteradas devido as condições de pirólise. Quanto maior a temperatura de pirólise empregada maior será a área superficial

específica, o volume de poros, o pH e o teor de cinzas do BLE em relação ao LE (AGRAFIOTI et al., 2013; FIGUEIREDO et al., 2018). No entanto, temperaturas altas podem causar redução do conteúdo de C, N, O, hidrogênio (H), do rendimento e da quantidade de grupos funcionais carboxila, hidroxila e amino do BLE (CHEN et al., 2016; FIGUEIREDO et al., 2018).

2.3. Importância dos fertilizantes fosfatados

A agricultura moderna depende fortemente de fertilizantes minerais solúveis (HUANG et al., 2008). Quando usados adequadamente, esses produtos químicos fornecem às plantas nutrientes que promovem o desenvolvimento saudável e produzem colheitas abundantes (BRASIL; CRAVO; VIÉGAS, 2020). Dentre os fertilizantes solúveis mais utilizados na agricultura destacam-se os fertilizantes fosfatados.

O P é um nutriente para todos os seres vivos, presentes em moléculas essenciais como como ácidos nucleicos (DNA e RNA), transportadores de energia metabólica (ATP) (FAQUIN, 2005). Nos seres vivos, tem função estrutural e metabólica não podendo ser substituído por outro elemento com propriedades similares (BAVEYE, 2015). É um macronutriente chave para a fotossíntese, crescimento de raízes e o desenvolvimento de flores e frutos (REETZ, 2017; MACIEL; DE TUNES, 2021). Na agricultura convencional, o P é fornecido por meio de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade.

O uso de fertilizantes fosfatados na agricultura visa o fornecimento de P às plantas, necessário para seu desenvolvimento saudável (SHULSE et al., 2019). A escassez desse nutriente causa baixo rendimento e má qualidade das colheitas (QIU; ISRAEL, 1992). São produzidos a partir da reação, por via úmida, da rocha fosfática ígnea juntamente com ácido sulfúrico concentrado (SAUEIA; MAZZILLI, 2006), ademais, as rochas fosfáticas, são recursos naturais finitos e não recicláveis (DEMIRER et al., 2022). Além disso, como o P é um recurso escasso (SØRENSEN; DALL; HABIB, 2015), visto que diante de pesquisas recentes as reservas naturais de P têm o risco de se esgotar por volta de 2300 (DANESHGAR et al., 2018), é essencial utilizar fertilizantes fosfatados de forma eficaz, a fim de conservar os recursos naturais.

Os solos brasileiros apresentam variação substancial em sua composição química e física devido à sua diversidade geográfica e ambiental (PINHEIRO JUNIOR, et al.; 2020), e é típico observar que esses solos brasileiros apresentam baixa concentração de P

disponível (ALOVISI et al., 2018). Devido ao aumento da procura mundial e à diminuição das fontes de fosfato, a potencial escassez de fertilizantes fosfatados tornou-se um problema sério na agricultura nos últimos anos (SØRENSEN; DALL; HABIB, 2015). No entanto, em meio a essa preocupação, o BLE emergiu como uma solução potencialmente viável para o fornecimento de P na agriculturas, já que o BLE é um produto, que, quando aplicado ao solo, não apenas fornece nutrientes essenciais para as plantas, mas também atua como um agente de retenção, permitindo uma liberação gradual de fósforo (FARIA et al., 2018).

O estudo de FARIA et al. (2018) mostra que a aplicação de BLE ao solo melhora a fertilidade do solo, principalmente o teor de P, Mg, cobre (Cu) e Zn, bem como a CTC e a V%. Estas melhorias na fertilidade do solo resultaram num aumento da absorção de nutrientes essenciais pelas plantas, particularmente durante a segunda safra com aplicação, resultando num aumento considerável na produtividade da cultura utilizada. Como resultado, a partir do estudo pode-se concluir que a utilização de BLE como fonte de P provou ser uma estratégia agrícola eficaz.

Além disso, a transformação de LE em biocarvão não apenas reduz o desperdício de resíduos (FAN et al., 2017), mas também ajuda a prevenir a escassez iminente de fertilizantes fosfatados. Ademais, como enfatizado por SINGH et al., (2020), ao mesmo tempo em que melhora a qualidade do solo, o BLE pode reduzir danos ambientais da agricultura convencional.

2.4. Ácidos orgânicos solubilizadores de P

Os nutrientes do BLE apresentam formas químicas variáveis o que dificulta a estimativa da concentração da fração disponível para as plantas. No caso do P, devido à sua natureza química no BLE, esse nutriente encontra-se em diversas frações orgânicas e inorgânicas com diferentes graus de estabilidade (LI et al., 2018). Durante o tratamento das águas residuais e da pirólise do LE ocorre a formação de fosfatos poucos solúveis com o cálcio, alumínio e ferro, além do mais as formas químicas do P presentes no BLE são influenciadas pela temperatura de pirólise, o que afeta a biodisponibilidade do nutriente (SCHNEIDER; HADERLEIN, 2016; ADHIKARI et al., 2019; FIGUEIREDO et al., 2020). Tudo isso dificulta a previsibilidade de disponibilização do P do BLE o que, consequentemente limita a sua utilização.

Um possível mecanismo para aumentar a disponibilização do P é a solubilização por ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos são produzidos por microrganismos que atuam na solubilização de minerais fosfatados por meio de acidólise ou por quelatção dos cátions, o que faz liberar fosfatos solúveis (MENDES et al., 2014). Esses microrganismos capazes de solubilizar nutrientes estão naturalmente presentes no solo (MEENA; MAURYA; VERMA, 2014) e, dentre eles destacam-se os gêneros de bactérias *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Paenibacillus* e de fungos *Aspergillus*, *Penicillium* e *Cladosporium* (SATTAR et al., 2019).

A produção dos ácidos orgânicos depende do tipo de microrganismo, dos nutrientes presentes no meio de cultivo e das características do material a ser solubilizado (SATTAR et al., 2019). Já a capacidade da solubilização dos ácidos orgânicos é dependente do número e da posição da carboxila e hidroxila, da constante de estabilidade do complexo ácido orgânico-metal, da concentração e do tipo de metal em solução, e do pH da solução (FOMINA et al., 2005; PENA, 2018).

Dentre os ácidos orgânicos que podem ser utilizados como solubilizadores encontra-se o ácido cítrico, ácido málico, ácido acetato, ácido glucônico e o ácido oxálico (DUARTE, 2016). No entanto, estudos recentes vêm demonstrando o maior potencial do ácido oxálico na solubilização do P, em rochas fosfáticas e partículas de solo (PENA, 2018; AMARO et al., 2023; SU et al., 2023; TIAN et al., 2023). O ácido oxálico, em comparação com os demais ácidos orgânicos é mais eficiente na solubilização de fosfatos devido à acidificação do meio e ao alto potencial de complexação resultante da proximidade de seus grupos carboxila (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994; AMARO, 2020). No estudo de MENDES et al. (2020) ao testarem seis ácidos orgânicos na solubilização de oito rochas fosfáticas, os autores observaram que o ácido oxálico foi mais eficaz, em todos os tratamentos em liberar P.

Devido a já comprovada eficiência dos ácidos orgânicos em solubilizar o P em formas que as plantas são capazes de absorver, a aplicação conjunta do BLE com o ácido oxálico pode aumentar a eficiência do BLE como fertilizante fosfatado. ROSSATI; FIGUEIREDO; MENDES (2023) ao inocularem o BLE com *Aspergillus niger*, fungo produtor de ácido oxálico, verificaram aumento na disponibilidade do P em 500 vezes. No entanto, apesar de ser uma rota tecnológica promissora, ainda é necessário estudos para averiguar a eficiência do uso do ácido orgânico como solubilizador do P presente no BLE.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Produção de Biochar

Para a produção do BLE, foram utilizadas amostras de lodo de esgoto (LE) previamente secas ao ar, com um teor de umidade de aproximadamente 10%, oriundas da estação de tratamento de esgoto (ETE) Melchior, localizada em Samambaia, Distrito Federal, Brasil. A ETE utiliza os níveis do sistema de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (avançado). A decomposição do esgoto no tratamento primário é realizada em um reator anaeróbico (UASB) e o tratamento secundário é realizado em um reator aeróbico (UNITANK) do tipo lodo ativado. O processo de preparação envolveu a fragmentação das amostras usando um triturador elétrico (modelo TRO25 2HP Bivolt Tramontina). Posteriormente, o material triturado foi peneirado em peneira de 4 mm. Veja abaixo amostras do LE e do BLEs (Figura 1).

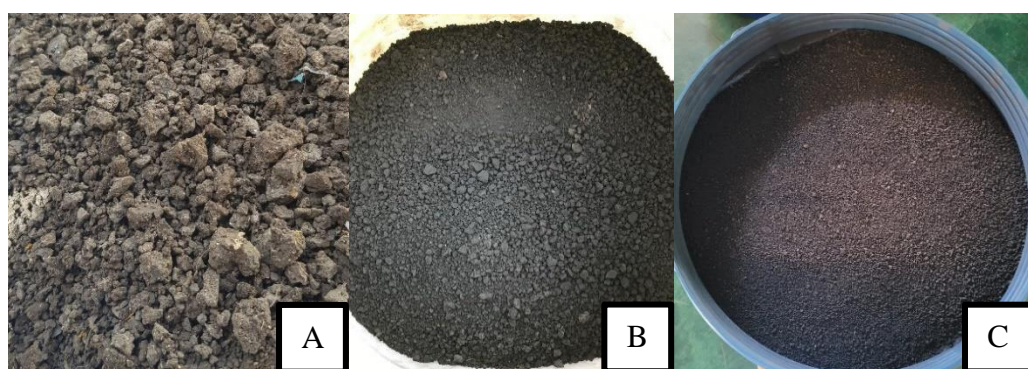


Figura 1. Amostras do lodo (A) e biocarvões utilizados no estudo (B e C).

O LE triturado e peneirado foi submetido a um processo de pirólise em um forno de pirólise (Linn Elektro Therm, localizado em Eschenfelden, Alemanha). A pirólise iniciou com o aquecimento gradual, com uma taxa média de aumento de temperatura de 2,5°C por minuto. Ao atingir as temperaturas de 300°C ou 500°C, o material permaneceu no forno por um tempo de residência de 5 horas. Após a conclusão da pirólise, os biocarvões foram submetidos à caracterização química, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos biocarvões de lodo de esgoto

Característica	Unidade	Lodo de Esgoto	Biocarvão 300°C	Biocarvão 500°C
Cd	mg/kg	3.0	4.0	3.0

Ni	mg/kg	33	43	12
Pb	mg/kg	34	28	50
K ₂ O	%	0.2	0.3	0.3
pH	.	6.4	6.5	6.2
Mat. Org.	%	48.80	47.20	25.9
Umidade	%	26.9	9.2	1.5
Relação C/N	.	2.9	2.2	5.4
P ₂ O ₅ (Total)	%	5.70	5.50	6.0
N	%	2.7	3.4	2.7
Ca	%	0.74	0.70	0.64
Mg	%	0.20	0.18	0.20
S	%	0.96	0.86	1.0
Cu	mg/kg	100	115	148
Fe	mg/kg	24900	24900	20440
Mn	mg/kg	117	134	140
Zn	mg/kg	394	400	510
C. Org	%	7.8	7.5	15.2

3.2. Coleta de solo

As coletas de amostras de solo foram feitas na Fazenda Água Limpa - UnB, situada na região de Vagem Bonita, Brasília, no DF. na profundidade de 0 a 20 cm em Neossolo Quartzarênico (SANTOS et al., 2018). Depois da coleta, as amostras de solo foram secas ao ar e submetidas à peneiragem em peneira com malha de 2 mm (Figura 2).

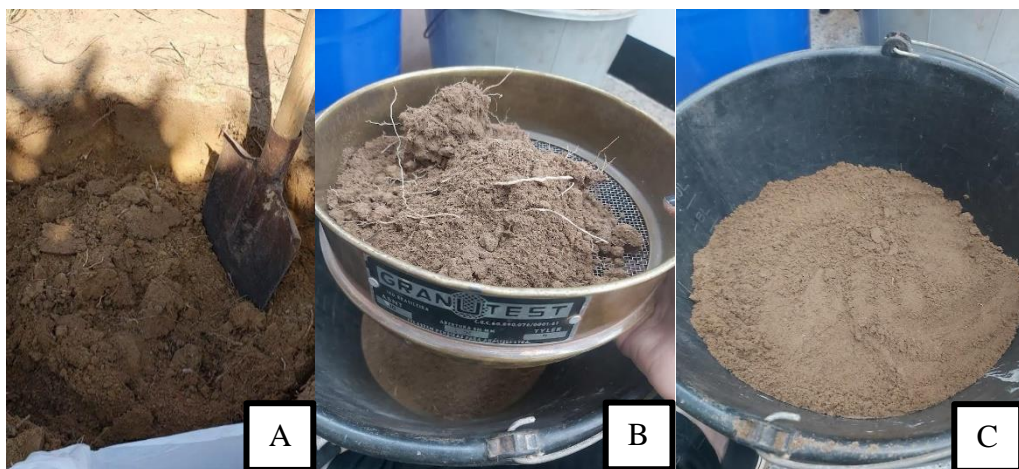


Figura 2. Coleta do solo (A) e processo de peneiramento do solo (B e C).

Posteriormente procedeu-se a análise química e de textura do solo (TEIXEIRA et al., 2017), conforme visto na tabela abaixo (Tabela 2). O Neossolo Quartzarênico possui baixa fertilidade natural, apresenta textura arenosa, na maioria das vezes é um solo profundos ou muito profundo que passa pelo processo de lavagem e isso resulta em uma baixa capacidade de reter água e nutrientes (DE OLIVEIRA NETO; SILVA, 2021).

Tabela 2. Características químicas e físicas do Neossolo Quartzarênico.

Atributo	Unidade	Neossolo
pH (CaCl ₂)	.	5,2
Ca	cmol _c /dm ³	2,0
Mg	cmol _c /dm ³	0,8
Ca + Mg	cmol _c /dm ³	2,8
Al	cmol _c /dm ³	0,00
H + Al	cmol _c /dm ³	1,6
CTC*	cmol _c /dm ³	4,47
P (Mehlich I)	mg/dm ³	1,0
K	cmol _c /dm ³	0,067
K/	mg/dm ³	26
Mat. Org.	%	2,0
Mat. Org.	g/kg	20,0
Sat. Al (m%)	%	0
Sat. Base (V%)	%	64
Ca/Mg	.	2,5
Ca/CTC	%	44,4
Mg/CTC	%	17,8
(H+Al)/CTC	%	35,6
K/CTC	%	1,5
Argila	g/kg ⁻¹	105,3
Areia	g/kg ⁻¹	846,8
Silte	g/kg ⁻¹	47,9

*CTC: capacidade de troca de cátions.

Uma vez que o Neossolo Quartzarênico se apresentou tipicamente ácido (DE NEGREIROS NETO et al., 2020), procedeu-se à aplicação de 4,62 g de calcário por cada quilograma de solo para corrigir a acidez do solo (Figura 3).

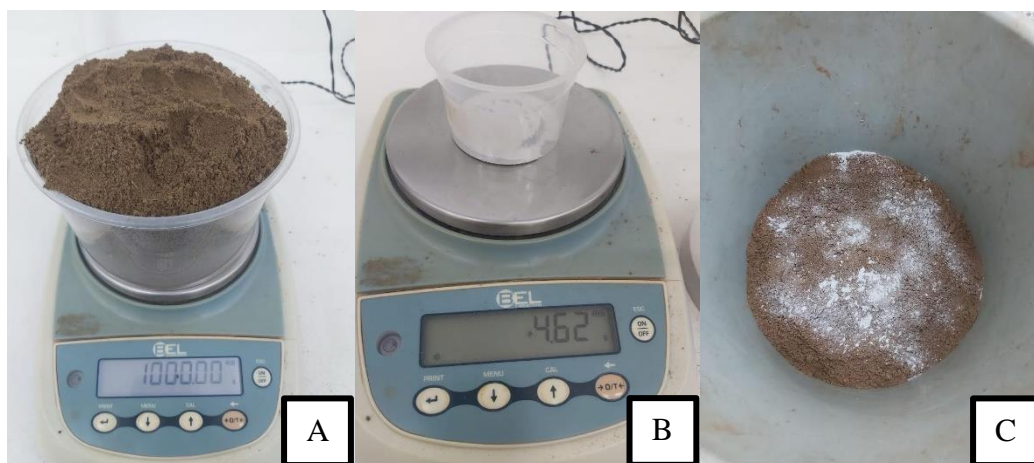


Figura 3. Pesagem do solo (A); pesagem do calcário (B); aplicação de calcário ao solo utilizado no experimento (C).

Nas semanas seguintes, água destilada foi cuidadosamente adicionada ao solo, duas vezes por semana. Esse processo foi continuado até que o pH atingisse o valor de 6,88, momento em que o solo foi distribuído na sala de secagem do solo, homogeneizado até secar completamente (Figura 4).



Figura 4. Aplicação de água destilada (A) e processo de secagem (B e C).

3.3. Ensaio de Incubação e determinação de P

O estudo foi conduzido utilizando um arranjo experimental de delineamento inteiramente casualizado, contendo três repetições. Foram considerados os seguintes tratamentos para avaliação: (a) o solo sem a adição de fertilizante (controle); (b) aplicação

de fertilizante fosfatado solúvel (MAP); (c) aplicação do biocarvão produzido a 300°C, (BC300) e; (d) aplicação do biocarvão produzido a 500°C (BC500).

Avaliação da liberação de P nos biocarvões e no MAP foi conduzida de acordo com uma metodologia adaptada do estudo de BLEY et al. (2017). Foram utilizados sachês foram cobertos com mais 50 g do mesmo solo utilizado no início do experimento, garantindo assim uma distribuição uniforme e representativa dos tratamentos no interior do recipiente (Figura 5).

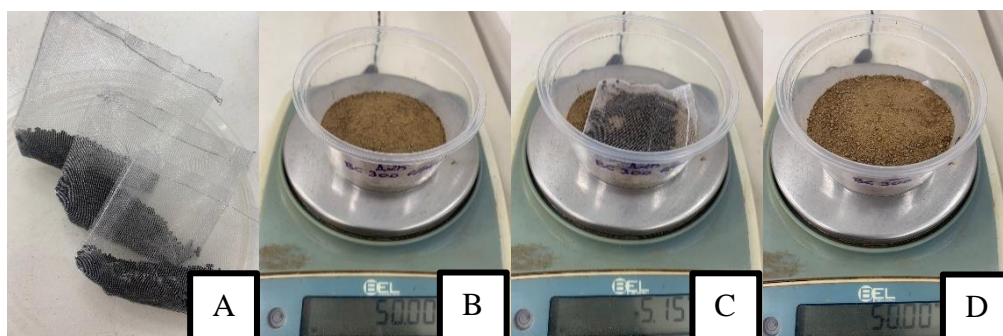


Figura 5. Sachês (A); pesagem para fazer a montagem do experimento (B, C e D).

Todos os procedimentos experimentais foram replicados para permitir a avaliação tanto na presença quanto na ausência de ácido orgânico oxálico conforme indicado por PESSOA et al. (2015).

Para garantir uma umidade constante, a massa total do solo foi previamente umedecida com água destilada na proporção da capacidade de campo de 12,6 gramas de água para cada 100 gramas de solo em (peso/peso). A umidade do solo foi monitorada em intervalos de 5 dias, medindo-se a massa total dos frascos com o auxílio de uma balança de alta precisão. Quando necessário, adicionou-se água destilada para manter o teor de umidade constante ao longo do experimento.

Os recipientes que continham solo e os sachês contendo os fertilizantes foram mantidos dentro de uma sala de incubação a uma temperatura ambiente durante todo experimento. Em intervalos de tempo: 12 horas, 2 dias, 5 dias, 15 dias, 30 dias e 60 dias após o início do processo de incubação, os sachês contendo os fertilizantes e os biocarvões foram separados do solo, interrompendo, portanto, o processo de disponibilização do nutriente (Figura 6).

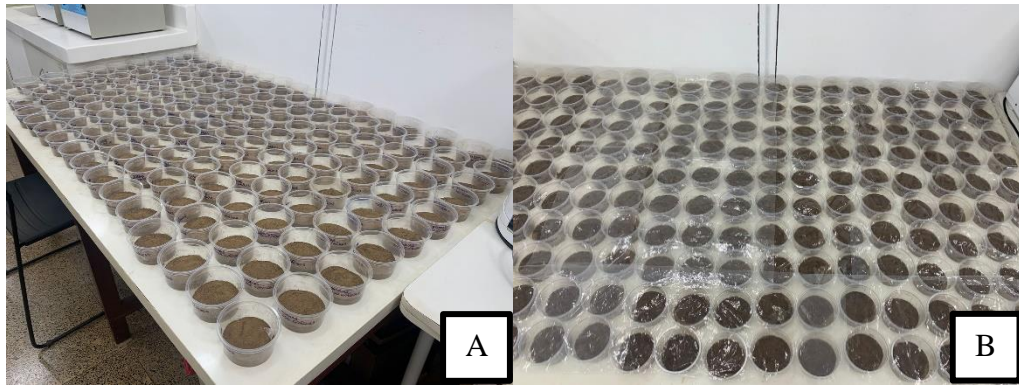


Figura 6. Distribuição das amostras durante a incubação (A e B).

3.4. Determinação do Fósforo “disponível”

O solo foi separado dos sachês com o fertilizante, foi completamente misturado para garantir homogeneidade e, em seguida, foi coletada uma amostra representativa para a análise dos níveis de P utilizando o extrator Mehlich-1, após cada período de incubação (Figura 7).

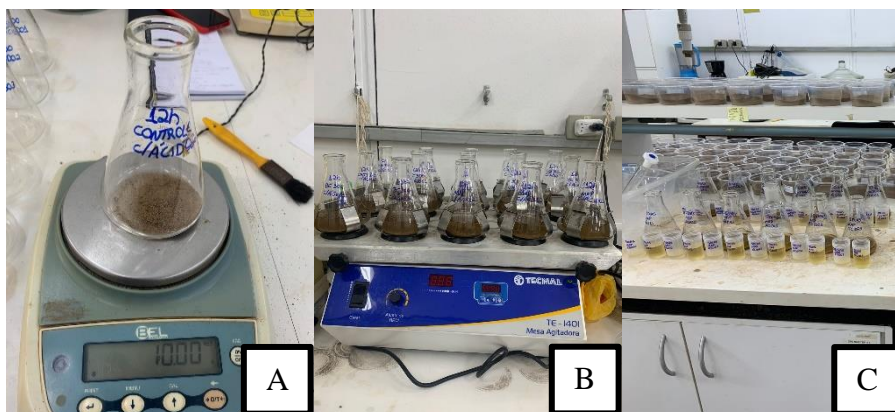


Figura 7. Pesagem da amostra (A); processo de preparação para a avaliação dos níveis de P (B e C).

Após a extração, procedeu-se à estimativa dos níveis de P por meio da técnica de espectrofotometria (TEIXEIRA et al., 2017) (Figura 8). Os valores de P acumulados após um período de 60 dias foram submetidos a análise estatística, e as médias foram comparadas por meio do teste de Tukey, com um nível de significância de 5% ($P < 0,05$). Todas as avaliações foram conduzidas utilizando o software XLSTAT, versão 2013 (ADDINSOFT, 2013).

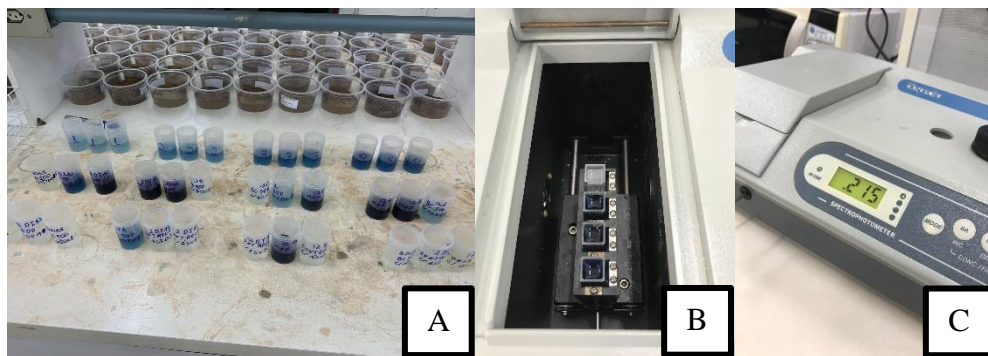


Figura 8. Amostras dos extratos (A); processo de análise pelo Espectrofotômetro (B e C).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dinâmica de liberação de P do BLE no solo ao longo de 60 dias de incubação é apresentada na figura 9. Em ambos os biocarvões, na presença de ácido, a liberação de P foi alta nas primeiras horas após o início da incubação, permanecendo elevada até os 5 dias de incubação. Após esse período, houve uma lenta queda da liberação de P no solo. Apesar da redução, a presença de ácido oxálico promoveu altos teores de P ao longo dos 60 dias de incubação. A liberação de P dos BLEs foi baixa na ausência de ácido (Figura 9AB). Por outro lado, a liberação de P do fertilizante mineral (MAP) foi alta tanto em água quanto em ácido, confirmando a alta solubilidade de P em água do MAP. É visível que a disponibilização de P no solo ao longo de 60 dias, também não alcançou a estabilização para o MAP na presença e na ausência do ácido oxálico, com crescente liberação de P ao longo do período de incubação (Figura 9C). Um dos fatores que pode ter influenciado no resultado do MAP ser elevado é o fato do Neossolo Quartzârenico ser um solo arenoso que apresenta alta adsorção de P e baixa disponibilidade natural desse nutriente (MACHADO et al., 2011).

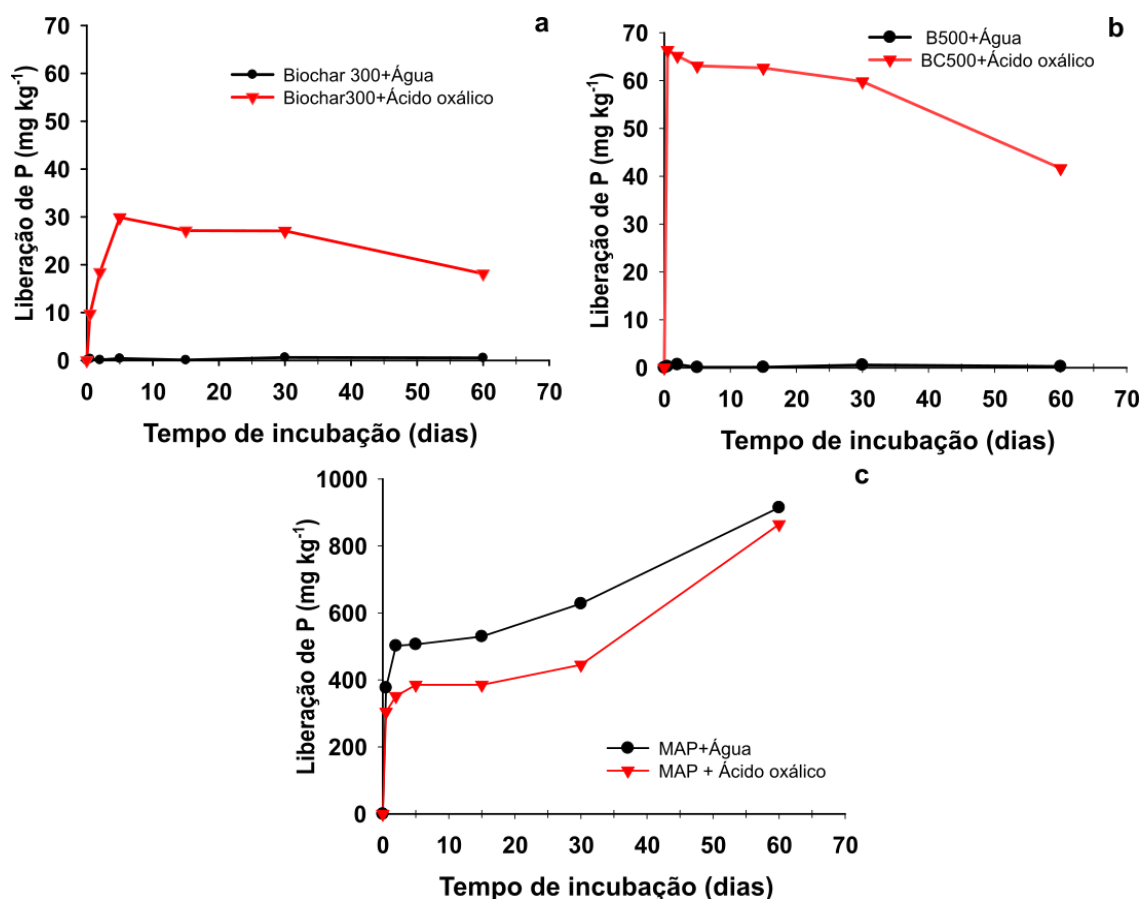


Figura 9. Liberação de P ao longo de 60 dias de incubação: (A) Liberação de fósforo do biocarvão 300°C em água e ácido oxálico; (B) Liberação de fósforo do biocarvão 500°C em água e ácido oxálico; (C) Liberação de fósforo do MAP em água e ácido oxálico.

O P disponível no LE é principalmente encontrado na forma inorgânica (FIGUEIREDO et al., 2021). A adição de biocarvão ao solo pode alterar a quantidade de P no solo, que é influenciada pelas diversas formas químicas de P inorgânico (XU et al., 2014; FARIA et al., 2018). A partir do tratamento termoquímico como a pirólise de LE, há um aumento da biodisponibilidade de P, devido a uma série de reações químicas, resultando em transformações na fase fosfato mineral composta por Ca e Mg (ADAM et al., 2009; FARIA et al., 2018).

Estudos demonstraram que os biocarvões de casca de arroz e de esterco bovino aumentam os teores de P disponível no solo, além de aumentar o teor de nutrientes e a produtividade da cultura do feijão (TORRES et al., 2020). Os biocarvões provenientes de resíduos agrícolas reduzem a necessidade de aplicação de fertilizantes solúveis necessários e são feitos de resíduos como a casca de arroz e o bagaço de uva que liberam o P na fase aquosa do solo (MANOLIKAKI; MANGOLIS; DIAMADOPOULOS, 2016).

O uso de biocarvão na cultura do rabanete aumentou a quantidade de nutrientes presentes no solo, destacando o P, N, Ca e Mg, além de favorecer o crescimento da planta, deixando as folhas com maior concentração de nutrientes e com maior número de folhas presentes, aumentando também a produtividade da cultura (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). A eficiência do biocarvão é considerada de acordo com o material usado para sua produção, do tempo e da temperatura durante o processo de pirólise, da cultura escolhida e do tipo de manejo (SOUSA; FIGUEIREDO, 2016). A liberação de P quando comparada com os biocarvões foi mais rápida e maior no fertilizante mineral (MAP), como mostrado na Figura 9. O MAP apresenta 48% de P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio mais água (BRASIL, 2020). A liberação do P no MAP foi maior em água, do que na solução ácida nos diferentes biocarvões.

É importante ressaltar que, ao contrário dos biocarvões, a liberação de fósforo presente no MAP foi mais intensa quando da aplicação de água em comparação ao uso de ácido oxálico. Esta diferença nos padrões de liberação de P entre os biocarvões e o MAP pode ter implicações significativas na eficácia dos fertilizantes utilizados em práticas agrícolas e ambientais. A liberação do P presente no MAP é mais acelerada e pode aumentar o risco adsorção específica, enquanto a liberação nos biocarvões acontece de forma mais lenta reduz esse risco.

A utilização do ácido oxálico conduziu a uma notável ampliação na liberação de P dos biocarvões nas primeiras horas, sobretudo no que diz respeito ao BC500. Estudos recentes têm salientado o poder do ácido oxálico na solubilização de rochas fosfatadas provenientes de várias fontes (MENDES et al., 2020; 2022; AMARO et al., 2023), frequentemente exibindo uma eficácia superior em comparação com o ácido sulfúrico (MENDES et al., 2020). Os resultados do presente estudo também corroboram a capacidade do ácido oxálico para solubilizar o fósforo contido nos biocarvões.

Após 60 dias do início do processo de incubação, na presença de ácido oxálico, o biocarvão produzido a 500°C (BC500) promoveu a maior concentração de P no solo ($p < 0,05$; Figura 10). De modo geral, biocarvões produzidos a 500°C tendem a exibir teores totais de P mais elevados quando comparados aos obtidos a 300°C (FIGUEIREDO et al., 2021; ROSSATI; FIGUEIREDO; MENDES, 2023). Possivelmente devido a essa razão, houve uma considerável amplificação na liberação de P no BC500.

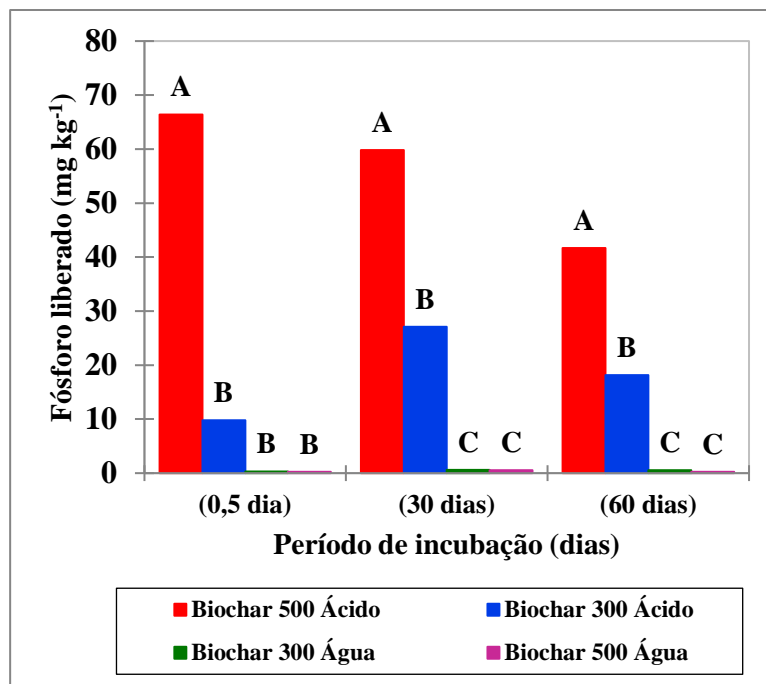


Figura 10. Quantidade de P presentes nos biocarvões que foram liberados nos períodos 0,5; 30 e 60 durante os dias de incubação.

No solo encontram-se diversos ácidos orgânicos de baixo peso molecular que são provenientes principalmente da decomposição da matéria orgânica, da secreção de raízes de plantas e microrganismos. Alguns exemplos desses ácidos são o ácido oxálico, ácido cítrico, ácido málico e outros (WANG et al., 2012). Existem ácidos orgânicos, como o ácido oxálico que são importantes para aprimorar a biodisponibilidade dos nutrientes presentes no solo (TAGHIPOUR; JALALI, 2013). O poder de reação dos ácidos orgânicos na liberação de P envolve a quantidade de grupos carboxílicos e sua capacidade de liberar P da fração óxido de Ferro (Fe) e manganês (Mn) (TAGHIPOUR; JALALI, 2013). Com destaque entre os ácidos orgânicos pode-se citar o ácido oxálico que solubilizou 100% do P de minerais apatíticos, mostrando as diferentes capacidades que os ácidos orgânicos possuem de liberar o P de fosfatos presentes em rochas pouco solúveis (MENDES et al., 2020).

Acredita-se que o ácido oxálico desempenhou um papel significativo ao fornecer íons de próton (H^+), que reagiram com minerais de fosfato pouco solúveis, culminando na liberação dos íons de fosfato solúvel. ROSSATI; FIGUEIREDO; MENDES (2023) constataram um grande aumento na disponibilidade de P, aproximadamente 500 vezes maior, quando biocarvões produzidos a partir de LE foram combinados com o fungo solubilizador de fosfato *Aspergillus niger*.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo mostra que a aplicação biocarvões de lodo de esgoto obtidos em diferentes temperaturas (300°C e 500°C), na presença de ácido oxálico, aumenta os teores de fósforo disponível no solo. Entre os biocarvões, aquele produzido a 500°C liberou maiores teores de P no solo, na presença de ácido oxálico. Portanto, os resultados demonstram a importância da presença de ácidos orgânicos no solo para aumentar a liberação de fósforo do biocarvão de lodo de esgoto tornando-o mais disponível para as plantas. Além disso, a pesquisa traz a oportunidade de estudo de novas linhas de pesquisa que abordem o desenvolvimento de fertilizantes a base de biocarvão e ácidos orgânicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, C.; PEPLINSKI, B.; MICHAELIS, M.; KLEY, G.; SIMON, F. G. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. **Waste management**, v. 29, n. 3, p. 1122-1128, 2009.
- ADDINSOFT. **XLSTAT 2013**: statistical software to MS Excel. 2013.
- ADHIKARI, S.; GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; SURAPANENI, A.; JEGATHEESAN, V.; SHAH, K.; PAZ-FERREIRO, J. Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. 133846, 2019.
- 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.
- ALOVISI, A. M. T.; SERRA, A. P.; ALOVISI, A. A.; TOKURA, L. K.; LOURENTE, E. R. P.; CARNEIRO, L. F.; SILVA, M. A. C. DA.; DAVIDE, L. M. C.; SANTOS, S. C.; SILVA, R. S. DA. Dynamic of Phosphorus Fractions in Typic Quartzipsamment Soil Cropped With Bean. **Journal of Agricultural Science**, v. 10, n. 9, 2018.
- AMARO, J. K. C. **Seleção de fungos e otimização de meio de cultura para a produção de ácido oxálico visando à solubilização de rocha fosfática**. Pós-graduação em Agronomia. Universidade Federal de Uberlândia, 2020.
- AMARO, J. K. C.; XAVIER, L. V.; RIBEIRO, M. M. A. D. C.; VIEIRA, B. S.; MENDES, G. D. O. Optimization of oxalic acid production by fungi for biotechnological solubilization of rock phosphate. **Scientia Agricola**, v. 80, p. e20210076, 2023.
- ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.
- BAVEYE, P. C. Looming scarcity of phosphate rock and intensification of soil phosphorus research. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 637-642, 2015.
- BLEY, H.; GIANELLO, C.; SANTOS, L. D. S.; SELAU, L. P. R. Nutrient release, plant nutrition, and potassium leaching from polymer-coated fertilizer. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, 2017.
- BRASIL, E. C.; CRAVO, M. DA S.; VIÉGAS, I. DE J. M. (ed.). **Recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará**. 2. ed. Brasília, DF. **Embrapa**, 2020.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução n° 498, de 19 de agosto de 2020**. Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá

outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, nº 161, Seção 1, p. 265-269, 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Anexo-I Especificações dos fertilizantes minerais simples**. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/anexo-i-in-39-2018-inclui-observ-nos-nitratos-e-sol-nitrog-21-02-20.pdf>>. Acesso em: 30 de maio de 2023.

BRIDLE, T.; PRITCHARD, D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 9, p. 169-175, 2004.

BROOKES, P. C.; MCGRATH, S. P. Effect of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. **Journal of Soil Science**, v. 35, n. 2, p. 341-346, 1984.

CHAGAS, J. K. M. **Acúmulo e disponibilidade de metais pesados no solo após adição de biochar de lodo de esgoto**. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação-Agronomia. Universidade de Brasília, 2018.

CHAGAS, J. K. M.; FIGUEIREDO, C. C. DE.; SILVA, J. DA.; PAZ-FERREIRO, J. The residual effect of sewage sludge biochar on soil availability and bioaccumulation of heavy metals: Evidence from a three-year field experiment. **Journal of Environmental Management**, v. 279, n. 1, p. 1-8, 2021b.

CHAGAS, J. K. M.; FIGUEIREDO, C. C. DE.; PAZ-FERREIRO, J. Sewage sludge biochars effects on corn response and nutrition and on soil properties in a 5-yr field experiment. **Geoderma**, v. 401, p. 115323, 2021a.

CHAGAS, J. K. M.; FIGUEIREDO, C.C. DE; RAMOS, M. L. G. Biochar increases soil carbon pools: Evidence from a global meta-analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 305, p. 114403, 2022.

CHEN, D.; YU, X.; SONG, C.; PANG, X.; HUANG, J.; LI, Y. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. **Bioresource technology**, v. 218, p. 1303-1306, 2016.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; FRATTAROLA, A.; MIINO, M. C.; PADOVANI, S.; KATSOYIANNIS, I.; TORRETTA, V. Legislation for the Reuse of Biosolids on Agricultural Land in Europe: Overview. **Sustainability**, v. 11, n. 21, p. 6015, 2019.

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: 25 set. 2023.

DANESHGAR, S.; CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G.; VACCARI, D. The potential phosphorus crisis: Resource conservation and possible escape technologies: A review. **Resources**, v. 7, n. 2, p. 37, 2018.

DE NEGREIROS NETO, J. V.; DA SILVA, R. R.; DE FREITAS, G. A.; DOS SANTOS, A. C. Geologia de calcários do Tocantins e composição química de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos. **Revista Cereus**, v. 12, n. 1, p. 137-151, 2020.

DE OLIVEIRA NETO, M. B.; SILVA, M. S. L. DA. Neossolos Quartzarênicos. **Embrapa 50 years**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/territorios/territorio-mata-sul-pernambucana/caracteristicas-do-territorio/recursos-naturais/solos/neossolos-quartzarenicos>>. Acesso em: 29 de out. de 2023.

DE SOUSA LIMA, J. R.; DE ARAÚJO, M. B.; DE OLIVEIRA, C. L.; BARROS, C. T.; DA SILVA AMORIM, A.; BEZERRA, A. L.; DILL, P. R. J.; MEDEIROS, E. V.; HAMMECKER, C.; ANTONINO, A. C. D.; LEITE, M. C. D. B. S. Biochar de lodo de esgoto aumenta a produção e eficiência no uso de água da alface. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 13, n. 04, p. 1720-1729, 2020.

DEMIRER, G. S.; GIBSON, D. J.; YUE, X.; PAN, K.; ELISHAV, E.; KHANDAL, H.; HOREV, G.; TARKOWSKÁ, D.; CANTÓ-PASTOR, A.; KONG, S.; MALOOF, J.; SAVALDI-GOLDSTEIN, S.; BRADY, S. M. The Phosphate Deprivation Response is Mediated by an Interaction between Brassinosteroid Signaling and Zinc in Tomato. **bioRxiv**, p. 2022.09. 21.508943, 2022.

DUARTE, J. L. **Solubilização de fosfatos por *Aspergillus niger*, *Penicillium islandicum* e ácidos orgânicos**. Mestrado em Microbiologia Agrícola. Universidade Federal de Viçosa, 2016.

DUARTE, L. M.; XAVIER, L. V.; ROSSATI, K. F.; OLIVEIRA, V. A. D.; SCHIMICOSKI, R. S.; ÁVILA NETO, C. N. D.; MENDES, G. D. O. Potassium extraction from the silicate rock Verdete using organic acids. **Scientia Agricola**, v. 79, 2022.

FACHINI, J. **Novo fertilizante à base de biochar de lodo de esgoto enriquecido com potássio: caracterização, liberação de k e potencial agrônômico**. Tese de Doutorado em Agronomia. Universidade de Brasília, 2022.

FACHINI, J.; FIGUEIREDO, C. C. DE. Pyrolysis of sewage sludge: physical, chemical, morphological and mineralogical transformations. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 65, p. e22210592, 2022.

FAN, S.; WANG, Y.; WANG, Z.; TANG, J.; TANG, J.; LI, X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.

FANG, L.; WANG, Q.; LI, J. S.; POON, C. S.; CHEESEMAN, C. R.; DONATELLO, S.; TSANG, D. C. Feasibility of wet-extraction of phosphorus from incinerated sewage sludge ash (ISSA) for phosphate fertilizer production: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 939-971, 2020.

FAO (ed.). World fertilizer trends and outlook to 2018. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, Rome, Italy, 2015.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Pós-Graduação “Lato Sensu” em Solos e Meio Ambiente. Universidade Federal de Lavras, 2005.

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.

FIGUEIREDO, C. C. DE.; PINHEIRO, T.D.; DE OLIVEIRA, L. E. Z.; DE ARAUJO, A. S.; COSER, T. R.; PAZ-FERREIRO, J. Direct and residual effect of biochar derived from biosolids on soil phosphorus pools: A four-year field assessment. **Science of the Total Environment**, v. 739, p. 140013, 2020.

FIGUEIREDO, C. C. DE.; REIS, A. DE. S. P. J.; ARAUJO, A. S.; BLUM, L. E. B.; SHAH, K.; PAZ-FERRERO, J. Assessing the potential of sewage sludge-derived biochar as a novel phosphorus fertilizer: Influence of extractant solutions and pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 124, p. 144–153, 2021.

FIGUEIREDO, C. C. DE; 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, 2018.

FOMINA, M.; HILLIER, S.; CHARNOCK, J. M.; MELVILLE, K.; ALEXANDER, I. J.; GADD, G. M. Role of oxalic acid overexcretion in transformations of toxic metal

minerals by *Beauveria caledonica*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 1, p. 371-381, 2005.

FREDDI, L. A. Riscos associados à aplicação do lodo de esgoto na agricultura. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 12, n. 24, p. 50-60, 2019.

FRISTAK, V.; PIPISKA, M.; SOJA, G. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. **Jornal of Cleaner Production**, v. 172, n. 20, p. 1772-1778, 2018.

GADD, G. M. Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes. **Advances in Microbial Physiology**, v. 41, p. 47-92, 1999.

GADD, G. M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. **Mycological Research**, v. 111, n. 1, p. 3-49, 2007.

GADD, G. M. The geomycology of elemental cycling and transformations in the environment. **Microbiology Spectrum**, v. 5, n. 1, p. 10.1128, 2017.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCCI, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 213–222, 2013.

HE, M.; A, XIONG. X.; WANG, L.; HOU, D.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S.; RINKLEBE, J.; TSANG, D. C. W. A critical review on performance indicators for evaluating soil biota and soil health of biochar-amended soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, p. 125378, 2021.

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, 2011.

HUANG, J.; HU, R.; CAO, J.; ROZELLE, S. Training programs and in-the-field guidance to reduce China's overuse of fertilizer without hurting profitability. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 63, n. 5, p. 165A-167A, 2008.

KACPRZAK, M.; NECZAJ, E.; FIJAŁKOWSKI, K.; GROBELAK, A.; GROSSER, A.; WORWAG, M.; RORAT, A.; BRATTEBO, H.; ALMÁS, A.; SINGH B. R. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. **Environmental Research**, v 156, p. 39-46, 2017.

KAZA, SILPA.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. World Bank Group, 2018.

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.; CHENOWETH, J.; CLIFT, R.; MORSE, S.; PEARCE, P.; SAROJ, D. Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). **Waste Management**, v. 60, p. 201–210, 2017.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks1. **Soil Science**, v. 158, n. 6, p. 442-453, 1994.

LI, M.; TANG, Y.; LU, X.; ZHANG, Z.; CAO, Y. Phosphorus speciation in sewage sludge and the sludge-derived biochar by a combination of experimental methods and theoretical simulation. **Water research**, v.140, 90-99, 2018.

LIAO, F.; YANG, L.; LI, Q.; LI, Y. R.; YANG, L. T.; ANAS, M.; HUANG, D. L. Characteristics and inorganic N holding ability of biochar derived from the pyrolysis of agricultural and forestal residues in the southern China. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 544–551, 2018.

MACHADO, V. J.; SOUZA, C. H. E. D.; ANDRADE, B. B. D.; LANA, R. M. Q.; KORNDORFER, G. H. Curvas de disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfato monoamônico. **Biosci. j.(Online)**, v.27 n.1, p. 70-76, 2011.

MACIEL, L. M.; DE TUNES, L. V. M. Benefícios e desafios da agricultura de orgânicos no Brasil Benefits and challenges of organic agriculture in Brazil. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 6, p. 58614-58623, 2021.

MANOLIKAKI, I. I.; MANGOLIS, A.; DIAMADOPOULOS, E. The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 536-543, 2016.

MÅRTENSSON, A. M.; WITTER, E. Influence of various soil amendments on nitrogen-fixing soil microorganisms in a long-term field experiment, with special reference to sewage sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 22, n. 7, p. 977-982, 1990.

MCGRATH, S. P.; BROOKES, P. C.; GILLER, K. E. Effects of potentially toxic metals in soil derived from past applications of sewage sludge on nitrogen fixation by *Trifolium repens* L. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 20, n. 4, p. 415-424, 1988.

MEENA, V. S.; MAURYA, B. R.; VERMA, J. P. Does a rhizospheric microorganism enhance K⁺ availability in agricultural soils?. **Microbiological research**, v. 169, n. 5-6, p. 337-347, 2014.

MENDES, G. D. O.; DYER, T.; CSETENYI, L.; GADD, G. M. Rock phosphate solubilization by abiotic and fungal-produced oxalic acid: reaction parameters and bioleaching potential. **Microbial Biotechnology**, v. 15, n. 4, p. 1189-1202, 2022.

MENDES, G. D. 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, p. 106458, 2020.

MENDES, G. DE. O.; ZAFRA, D. L.; VASSILEV, N. B.; SILVA, I. R.; RIBEIRO JR, J. I.; COSTA, M. D. Biochar enhances *Aspergillus niger* rock phosphate solubilization by increasing organic acid production and alleviating fluoride toxicity. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 80, n. 10, p. 3081-3085, 2014.

MÉNDEZ, A.; CÁRDENAS-AGUIAR, E.; PAZ-FERREIRO, J.; PLAZA, C.; GASCÓ, G. The effect of sewage sludge biochar on peat-based growing media. **Biological Agriculture & Horticulture**, v. 33, n. 1, p. 40–51, 2017.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU, Department of Economic and Social Affairs Population Division. **World Population Prospects 2022: Summary of Results**. United Nations New York, 2022.

PAZ-FERREIRO, J.; NIETO, A.; MÉNDEZ, A.; ASKELAND, M. P. J.; GASCÓ, G. Biochar from biosolids pyrolysis: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 956, 2018.

PENA, K. P. **Otimização das condições de solubilização de rocha fosfática com ácido oxálico**. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação-Agronomia. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

PESSOA, R.S.; SILVA, C.A.; MORETTI, B.S.; FURTINI NETO, A. E.; INDA, A. V.; CURI, N. Solubilization of potassium from alternative rocks by humic and citric acids and coffee husk. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, p. 553-564, 2015.

PINHEIRO JUNIOR, C. R.; PEREIRA, M. G.; SILVA NETO, E. C. DA.; ANJOS, L. H. C. DOS.; FONTANA, A. **Solos do Brasil: gênese, classificação e limitações ao uso.** Embrapa, 2020.

QIU, J.; ISRAEL, D. W. Diurnal starch accumulation and utilization in phosphorus-deficient soybean plants. **Plant Physiology**, v. 98, n. 1, p. 316–323, 1992.

RACEK, J.; SEVCIK, J.; CHORAZY, T.; KUCERIK, J.; HLAVINEK, P. Biochar–recovery material from pyrolysis of sewage sludge: A review. **Waste and biomass valorization**, v. 11, p. 3677-3709, 2020.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?. **Plant Science**, v. 180, n. 2, p. 169–181, 2011.

REETZ, H. F. Fertilizantes e o seu uso eficiente. São Paulo, SP: **Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)**, 2017.

REHMAN, R. A.; RIZWAN, M.; QAYYUM, M. F.; ALI, S.; ZIA-UR-REHMAN, M.; ZAFAR-UL-HYE, M.; HAFEEZ, F.; IQBAL, M. F. Efficiency of various sewage sludges and their biochars in improving selected soil properties and growth of wheat (*Triticum aestivum*). **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 607-613, 2018.

ROMANOS, D.; NEMER, N.; KHAIRALLAH, Y.; ABI SAAB, M. T. Assessing the quality of sewage sludge as an agricultural soil amendment in Mediterranean habitats. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 8, p. 377-383, 2019.

ROSSATI, K. F.; FIGUEIREDO, C. C. DE; MENDES, G. D. O. *Aspergillus niger* Enhances the Efficiency of Sewage Sludge Biochar as a Sustainable Phosphorus Source. **Sustainability**. v. 15, n. 8, p. 6940, 2023.

SANTOS, H. G DOS.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. DOS.; OLIVEIRA, V. Á. DE.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. DE.; ARAÚJO FILHO, J. C. DE.; OLIVEIRA, J. B. DE.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SARFRAZ, R.; SHAKOOR, A.; ABDULLAH, M.; AROOJ, A.; HUSSAIN, A.; XING, S. Impact of integrated application of biochar and nitrogen fertilizers on maize growth and nitrogen recovery in alkaline calcareous soil. **Soil science and plant nutrition**, v. 63, n. 5, p. 488-498, 2017.

SATTAR, A.; NAVEED, M.; ALI, M.; ZAHIR, Z. A.; NADEEM, S. M.; YASEEN, M.; MEENA, V. S.; FAROOQ, M.; SINGH, R.; RAHMAN, M.; MEENA, H. N. Perspectives of potassium solubilizing microbes in sustainable food production system: A review. **Applied Soil Ecology**, v. 133, p. 146-159, 2019.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of environmental radioactivity**, v. 89, n. 3, p. 229-239, 2006.

SCHNEIDER, B. G. **Biochar de lodo de esgoto e sua influência nas propriedades químicas do solo cultivado com milho**. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação-Agronomia. Universidade de Brasília, 2016.

SCHNEIDER, F.; HADERLEIN, S. B. Potential effects of biochar on the Availability of Phosphorus-mechanistic insights. **Geoderma**, v. 277, p. 83-90, 2016.

SCHNELL, M.; HORST, T.; QUICKER, P. Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 263, n. 110367, p. 1-16, 2020.

SHULSE, C. N.; CHOVIATIA, M.; AGOSTO, C.; WANG, G.; HAMILTON, M.; DEUTSCH, S.; YOSHIKUNI, Y.; BLOW, M. J. Engineered root bacteria release plant-available phosphate from phytate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 85, n. 18, p. e01210-19, 2019.

SIEBIELSKA. Comparison of changes in selected polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations during the composting and anaerobic digestion processes of municipal waste and sewage sludge mixtures. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 10, p. 1617–1624, 2014.

SILVA, M. I.; MACKOWIAK, C.; MINOGUE, P.; REIS, A. F.; MOLINE, E. F. DA. V. Potential impacts of using sewage sludge biochar on the growth of plant forest seedlings. **Ciência Rural**, v. 47, 2016.

SINGH, S.; KUMAR, V.; DHANJAL, D. S.; DATTA, S.; BHATIA, D.; DHIMAN, J.; SAMUEL, J.; PRASAD, R.; SINGH, J. A. Sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122259, 2020.

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

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

STECKENMESSER, D.; VOGEL, C.; ADAM, C.; STEFFENS, D. Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance. **Waste Management**, v. 62, p. 194-203, 2017.

SU, M.; MEI, J.; MENDES, G. DE. O.; TIAN, D., ZHOU, L.; HU, S.; LI, Z. Alkalinity exacerbates phosphorus deficiency in subtropical red soils: Insights from phosphate-solubilizing fungi. **Soil Use and Management**, v. 34, n. 4, p. 1504-1516, 2023.

SYED-HASSAN, S. S. A.; WANG, Y.; HU, S.; SU, S.; XIANG, J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 888–913, 2017.

TAGHIPOUR, M.; JALALI, M. Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5471-5482, 2013.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo, 3. ed. Brasília, DF: **Embrapa**, 2017.

TIAN, D.; CHEN, H.; FENG, Y.; MENDES, G. DE. O. (ed). Biotechnology of phosphate solubilizing microorganisms for metabolites regulation: Present and future. **Frontiers Media SA**. ed. 2023.

TIAN, Y.; CUI, L.; LIN, Q.; LI, G.; ZHAO, X. The sewage sludge biochar at low pyrolysis temperature had better improvement in urban soil and turf grass. **Agronomy**, v. 9, n. 3, p. 156, 2019.

TORRES, W. G. A.; COLEN, F.; PANDEY, S. D.; FRAZÃO, L. A.; SAMPAIO, R. A.; FERNANDES, L. A. Phosphorus availability in soil amended with biochar from rice rusk and cattle manure and cultivated with common bean. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 44, 2020.

VACCARI, D. A.; POWERS, S. M.; LIU, X. Demand-driven model for global phosphate rock suggests paths for phosphorus sustainability. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 17, p. 10417-10425, 2019.

WANG, C.; WANG, Z.; LIN, L.; TIAN, B.; PEI, Y. Effect of low molecular weight organic acids on phosphorus adsorption by ferric-alum water treatment residuals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 145-150, 2012.

WANG, D.; JIANG, P.; ZHANG, H.; YUAN, W. Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 723, p. 137775, 2020.

WITTER, E. M. A. M.; MÅRTENSSON, A. M.; GARCIA, F. V. Size of the soil microbial biomass in a long-term field experiment as affected by different n-fertilizers and organic manures. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 25, n. 6, p. 659-669, 1993.

WOLLMANN, I.; GAURO, A.; MÜLLER, T.; MÖLLER, K. Phosphorus bioavailability of sewage sludge-based recycled fertilizers. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 181, n. 2, p. 158-166, 2018.

XIE, S.; YU, G.; JIANG, R.; MA, J.; SHANG, X.; WANG, G.; WANG, Y.; YANG, Y.; LI, C. Moderate sewage sludge biochar application on alkaline soil for corn growth: a field study. **Biochar**, v. 3, p. 135–147, 2021.

XU, G.; SUN, J.; SHAO, H.; CHANG, S. X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological engineering**, v. 62, p. 54-60, 2014.

ZHANG, J.; LU, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific reports**, v. 5, n. 9406, p. 1-8, 2015.