

ADLEY BERGSON GONÇALVES DE ABREU

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NO SOLO PARA
REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DA APLICAÇÃO DE
HERBICIDAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A162u
2015
Abreu, Adley Bergson Gonçalves de, 1979-
Utilização de carvão vegetal no solo para redução do
impacto ambiental da aplicação de herbicidas / Adley Bergson
Gonçalves de Abreu. – Viçosa, MG, 2015.
xviii, 98f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.84-98.

1. Solos - Efeito de herbicidas. 2. Solos - Lixiviação.
3. Solos - Sorção. 4. Carvão vegetal. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação
em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

ADLEY BERGSON GONÇALVES DE ABREU

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NO SOLO PARA
REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DA APLICAÇÃO DE
HERBICIDAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 27 de julho de 2015.

Mauricio Xavier Coutrim

Francisco Cláudio L. de Freitas

Antônio Augusto Neves
(Coorientador)

Antônio Alberto da Silva
(Coorientador)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

À minha esposa Caroline Antunes Agostinho de Abreu que esteve sempre ao meu lado nesta caminhada, aos meus pais que amo muito, Abrão Gonçalves de Abreu e Eva Francisca de Abreu, por terem me ensinado o valor da educação.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus, por me dar saúde, e conforto espiritual.

Ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade cedida.

À CAPES, FAPEMIG e FAPEMAT, o primeiro pela concessão da bolsa de estudos e os demais pelo apoio financeiro que favoreceu o desenvolvimento desta tese.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Maria Eliana, por ter acreditado no meu potencial, pela amizade, por ser a mãezona da grande família Laqua e por compartilhar comigo sua sabedoria.

Aos professores e amigos Antônio Augusto, André Fernando, Antônio Alberto e José Humberto, pela amizade, orientação, confiança e incentivo, durante a realização desta tese.

Aos amigos, irmãos e irmãs, do LAQUA: Luiz Manoel, Carlos Eduardo Andrade, Gustavo Gonçalves, Ronan, Anna Isabel, Carlos Eduardo Soares, Raquel, Renata, Isadora, Flaviane Cristiane, Cyntia, Bethânia, Alessandra, Robson, Nelson, Marcos Rafael, Adriana, Ághata, Nívia e Fernanda, que estiveram comigo nessa caminhada.

Ao técnico, Ricardo Martins (DEQ-UFV) pela colaboração e auxílio.

Aos meus pais Abrão Gonçalves de Abreu e Eva Francisca de Abreu, pelo apoio, bons conselhos e fortaleza. A minha esposa Caroline Antunes Agostinho de Abreu, por estar sempre ao meu lado me apoiando e pelos “puxões de orelha”. Ao meu irmão Maxwell Gonçalves de Abreu por ser amigo e companheiro.

Meus agradecimentos a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, e que com pesar e por esquecimento, não mencionei nesses agradecimentos.

BIOGRAFIA

Adley Bergson Gonçalves de Abreu, filho de Abrão Gonçalves de Abreu e Eva Francisca de Abreu, casado com Caroline Antunes Agostinho de Abreu, nasceu em Cuiabá, Mato Grosso, em 11 de dezembro de 1979.

Em abril de 1999, iniciou o Curso de Graduação em Química Bacharelado, pela Universidade Federal de Mato Grosso, diplomando-se como Bacharel em Química em maio de 2003.

Em março de 2003, iniciou o curso de pós-graduação em Química, nível de mestrado, na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, titulando-se em julho de 2005.

Em abril de 2007, após aprovação em concurso público, foi nomeado e empossado com professor assistente na Universidade do Estado de Mato Grosso.

Em agosto de 2010 iniciou o programa de pós-graduação em Agroquímica, nível doutorado, submetendo-se à defesa de tese no dia 27 de julho de 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XVI
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1 – POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS ALACHLOR E S-METOLACHLOR EM UM LATOSSOLO VERMELHO	3
RESUMO	3
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVO	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1 PADRÕES E REAGENTES	9
3.2 LOCALIZAÇÃO E CONSTRUÇÃO DOS LISÍMETROS DE DRENAGEM MODIFICADO	9
3.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO PERFIL DO SOLO ESTUDADO	11
3.4 APLICAÇÃO DOS HERBICIDAS	11
3.5 ESTUDO DE SORÇÃO	12
3.6 MODELO MATEMÁTICO	13
3.7 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA PERCOLADA	13
3.8 EXTRAÇÃO POR MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)	13
3.9 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1 LISÍMETROS	15
4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SOLO	15
4.3 RESULTADOS DO ESTUDO DE SORÇÃO	17
4.4 RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO RF	18

4.5 OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO MEFS	20
4.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA PERCOLADA	23
5 CONCLUSÃO	26
CAPÍTULO 2 – EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E SORTIVAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO	27
RESUMO	27
ABSTRACT	28
1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVO	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 PADRÕES E REAGENTES	32
3.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	32
3.3 CARVÃO VEGETAL E AMOSTRAS DE SOLO	33
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	33
3.5 DADOS E ANALISE ESTATÍSTICA	34
3.6 MONTAGEM DO EXPERIMENTO	34
3.7 ESTUDO DE SORÇÃO	35
3.7.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE SORÇÃO	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 PROPRIEDADES DO SOLO	37
4.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
4.3 RESULTADOS DO ESTUDO DE SORÇÃO	43
4.3.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO	43
4.3.2 ENSAIOS DE SORÇÃO	43
5 CONCLUSÃO	47
CAPÍTULO 3 – ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DE UM LATOSSOLO CONDICIONADO COM CARVÃO VEGETAL	48
RESUMO	48

ABSTRACT	49
1 INTRODUÇÃO	50
2 OBJETIVO	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 PADRÕES E REAGENTES	52
3.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	52
3.3 AMOSTRAS DE SOLO E CARVÃO	52
3.4 EXPERIMENTOS DE SORÇÃO	53
3.4.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO	54
3.4.2 ISOTERMAS DE SORÇÃO	54
3.4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 ANÁLISE DO SOLO	56
4.2 TEMPO DE EQUILÍBRIO E ESTUDO DE SORÇÃO	57
5 CONCLUSÃO	64
CAPÍTULO 4 – LIXIVIAÇÃO E SORÇÃO DOS HERBICIDAS AMETRYN E ATRAZINE EM UM LATOSSOLO CONDICIONADO COM CARVÃO VEGETAL	65
RESUMO	65
ABSTRACT	66
1 INTRODUÇÃO	67
2 OBJETIVO	68
3 MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1 PADRÕES E REAGENTES	68
3.2 AMOSTRAS DE CARVÃO E SOLO	68
3.3 EXPERIMENTOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO	69
3.4 COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO	71
3.5 ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO	73

3.6 MÉTODO DE AMOSTRAGEM	74
3.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO	76
4.2 SORÇÃO E DESSORÇÃO	77
4.3 LIXIVIAÇÃO	80
5 CONCLUSÃO	82
CONCLUSÃO GERAL	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1 – Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas alachlor e s-metolachlor.	7
Tabela 2 – Resultado da análise química do solo para cada profundidade.	16
Tabela 3 – Análise das propriedades físicas do solo para cada profundidade.	16
Tabela 4 - Resultados da sorção do alachlor e s-metolachlor usando o modelo isotérmico de Freundlich.	17
Tabela 5 – Resultados de K_{OC} , do índice RF e a classificação quanto à sorção para os herbicidas alachlor e s-metolachlor.	19
Tabela 6 - Parâmetros analíticos obtidos para o método de MEFS e CG-DCE.	22
Tabela 7: Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de alachlor e s-metolachlor lixiviado.	25

Capítulo II

Tabela 1 – Fatores e níveis investigados no condicionamento do solo com carvão vegetal.	33
Tabela 2 – Variáveis dependentes avaliadas na amostra de solo e suas descrições.	34
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do Latossolo vermelho.	37
Tabela 4 – Resultados de cada variável estudada para cada combinação de fatores e seus respectivos desvios padrão.	40
Tabela 5 - Resultados da adsorção do ametryn para cada combinação de fatores e seus respectivos desvios padrão.	44

Capítulo III

Tabela 1 – Composições das amostras utilizadas no estudo do comportamento sortivo do ametryn.	53
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do Latossolo vermelho distroférico.	56
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de sorção Freundlich, Langmuir e Sips.	59

Capítulo IV

Tabela 1 – Resultado da análise química e física do solo de cada profundidade coletada.	69
Tabela 2 – Composições das amostras utilizadas no estudo do comportamento sortivo do ametryn.....	70
Tabela 3 – Parâmetros analíticos, linearidade da faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	75
Tabela 4 – Resultados do estudo de sorção e dessorção do ametryn e atrazine.	79

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

- Figura 1 – Localização dos lisímetros. Posicionamento geográfico 14°39'04.01"S 57°26'00.64"O 10
- Figura 2 – Planta de construção dos lisímetros. 10
- Figura 3 – Lisímetros após o levantamento das paredes, divisão dos blocos e instalação dos coletores de água. 11
- Figura 4 – Isoterma de Freundlich para a sorção do alachlor e s-metolachlor na amostra do Latossolo Vermelho na profundidade de 45 a 60 cm. 18

Capítulo II

- Figura 1 – Amostras de solo condicionadas com as especificações do planejamento experimental. 35
- Figura 2 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para os efeitos dos fatores, condicionador (A), concentração (B), granulometria (C) e adição de calcário (D), nas propriedades químicas do solo. 41
- Figura 3 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para as combinações de 1 á 8, e os fatores, condicionador (A), concentração (B) e granulometria (C) nas propriedades químicas do solo. 42
- Figura 4 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em solo contendo 5% de areia com granulometria $\leq 0,1$ mm (combinação 3), e em solo contendo 5% de carvão com granulometria $\leq 0,1$ mm (combinação 4). 43
- Figura 5 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para os efeitos dos fatores, condicionador (A), concentração (B), granulometria (C) e adição de calcário, na adsorção do ametryn no solo. 45
- Figura 6 – Isotermas de adsorção do ametryn: combinações 3 e 4. 46

Capítulo III

- Figura 1 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em três composições de amostras (LV; LV-5%CA; CA). 57
- Figura 2 – Gráficos dos resíduos de Q_e para cada amostra e o respectivo modelo isotérmico de sorção. 60

Figura 3 – Isotermas de sorção (modelo de Freundlich) para as amostras LV, LV-CA5% e CA.	61
Figura 4 – Comparação das isotermas de Freundlich para as amostras CA e LV-CA5% reajustado.	63

Capítulo IV

Figura 1 – Montagem das colunas de lixiviação: (A) início, (B).	72
Figura 2 – Da esquerda para a direita: amostra de solo sem carvão vegetal, solo com 1% de carvão vegetal e solo com 3% de carvão vegetal.	73
Figura 3 – Colunas de lixiviação: (A) após a aplicação dos herbicidas, (B) coleta das amostras de água.	74
Figura 4 – Cromatograma de padrões dos herbicidas atrazine (3,8 min) ametryn (5,25 min.), ambos com a concentração de $3 \mu\text{g L}^{-1}$.	75
Figura 5 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em três composições de amostras (LVA; LVA-CA1%; LVA-CA3%).	76
Figura 6 – Equilíbrio de sorção do herbicida atrazine em três composições de amostras (LVA; LVA-CA1%; LVA-CA3%).	77
Figura 7 – Isotermas de sorção, modelo de Freundlich, do ametryn e atrazine para as amostras LVA, LVA-CA1%, LVA-CA3% e LVA 20-50.	79
Figura 8 – Concentração média (μL^{-1}) de ametryn e atrazine lixiviados até a profundidade de 15 cm na primeira e segunda coleta.	81

RESUMO

ABREU, Adley Bergson Gonçalves de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2015. **Utilização de carvão vegetal no solo para redução do impacto ambiental da aplicação de herbicidas.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Antônio Alberto da Silva.

O objetivo deste trabalho foi estudar a sorção e a lixiviação de herbicidas em latossolos e otimizar um método de mitigação da lixiviação destes compostos utilizando carvão vegetal. Esta tese está dividida em quatro capítulos. No primeiro foi avaliado o comportamento dos herbicidas alachlor e metolachlor no solo, quanto ao potencial de lixiviação destes compostos. Foram utilizadas técnicas de avaliação direta e indireta. Os estudos foram conduzidos em colunas de solo estruturado, em condições de campo, e complementados com estudos de sorção, isotermas de sorção (modelo isotérmico de Freundlich) e modelagem matemática empregando o modelo RF. Para fazer as análises dos herbicidas nas amostras de águas utilizou-se a técnica de microextração em fase sólida. No segundo foi avaliado o potencial atenuador do carvão, quando utilizado como condicionador do solo. Foram avaliadas as potencialidades do carvão em alterar as propriedades químicas sortivas do solo. Um planejamento experimental, com fatorial de 2^4 completo, foi delineado para averiguar como a adição do carvão em dois níveis de concentração e granulometria podem afetar as propriedades químicas e sortivas de um latossolo vermelho (LV) com e sem adição de calcário. Os efeitos dos fatores e suas interações foram averiguados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) com base nos gráficos de Pareto. No terceiro foi realizado um estudo mais aprofundado sobre como o carvão vegetal altera a capacidade de um solo sorver o herbicida ametryn. Foram realizados estudos de sorção usando o método “*batch equilibrium*” em três composições de amostras: LV (2,0 g de solo), CA (0,10 g de carvão) e LV-CA5% (1,90 g de solo + 0,10 g de carvão). Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma de sorção de Freundlich, Langmuir e Sips. Os métodos estatísticos utilizados, para averiguar o ajuste dos modelos, foram a análise do coeficiente de determinação (R^2) e a análise do gráfico de resíduos. No quarto foi avaliado a ação mitigadora do carvão vegetal na lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine. Foram feitos estudos do tempo de equilíbrio e sorção/dessorção e lixiviação, com solos contendo 0% 1% e 3% de

carvão. Neste trabalho o estudo de lixiviação foi feito com colunas de lixiviação construídas com tubos de PVC e com canaletas instaladas nas colunas para coletar água, ou seja, a ideia foi avaliar a lixiviação em diferentes profundidades da coluna e não apenas analisar a água que tenha percolado toda a coluna. Os resultados e as conclusões obtidas em cada capítulo foram as seguintes: No primeiro capítulo os valores da constante de Freundlich (K_F) para o alachlor indicam baixa sorção e já o modelo RF classificou este herbicida como imóvel ou moderadamente imóvel, para o s-metolachlor foram obtidos valores de K_F e RF inferiores ao do alachlor. Nas amostras de água coletadas nos lisímetros as concentrações encontradas para o alachlor foram de 3,75 a 237,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as encontradas para o s-metolachlor foram de 2,93 a 153,64 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com os resultados obtidos conclui-se que os herbicidas estudados apresentam baixa retenção no solo estudado e que nos experimentos com lisímetros os herbicidas alachlor e s-metolachlor apresentaram alto potencial de lixiviação. No segundo capítulo o sistema formado por solo e 5% de carvão com diâmetro igual ou inferior a 0,1 mm sem a adição de calcário teve influências significativas nas propriedades químicas do solo, proporcionando um aumento em média de 47, 44 e 253 % nas concentrações de cálcio, magnésio e potássio respectivamente, e elevou o pH, o teor de matéria orgânica, e a concentração de cátions trocáveis no solo. Este mesmo sistema alterou de forma significativa o comportamento sortivo do solo o que proporcionou um aumento de 4 vezes a adsorção do herbicida ametryn. O carvão vegetal produzido em carvoaria pode ser utilizado como um condicionador do solo estudado e agente mitigador da lixiviação do herbicida ametryn. No terceiro capítulo o modelo de Langmuir apresentou o pior ajuste e o de Freundlich o melhor ajuste, os valores de R^2 para o modelo de Sips foram próximos aos encontrados para o modelo de Freundlich, os gráficos de resíduos confirmaram a simplificação da isoterma de Sips na isoterma de Freundlich. A alteração da isoterma do tipo C para isoterma do tipo L mostra uma ação direta do carvão vegetal no comportamento sortivo do solo. A amostra CA apresentou um K_F 250 vezes maior que o K_F da amostra LV. Na amostra LV-CA5%, em concentrações baixas de ametryn, a sorção ocorre apenas no carvão, a medida que aumenta a concentração do herbicida tende a saturação dos sítios do carvão e a sorção passa a ocorrer nos sítios do solo. Conclui-se que a adição de carvão vegetal em um solo com baixo teor de

matéria orgânica irá aumentar sua capacidade sorçiva, e desta forma ajudará na mitigação da lixiviação de pesticidas, contribuindo para a manutenção da qualidade das águas subterrâneas. No quarto capítulo a adição de 3% de carvão reduziu o tempo necessário para atingir equilíbrio do ametryn e atrazine para 8 e 4 h respectivamente. A adição de 1 e 3% de carvão proporcionaram o aumento da sorção e uma diminuição na dessorção do ametryn e atrazine. A alteração no comportamento sorçivo foi mais significativa para o ametryn. No solo estudado a adição de 1% de carvão não foi capaz de mitigar a lixiviação do ametryn e atrazine, mas o solo condicionado com 3% de carvão mitigou quase que a metade do lixiviado. Conclui-se que para o solo estudado recomenda-se o condicionamento com 3% de carvão para ter efetividade na mitigação da lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine. O objetivo deste trabalho foi alcançado, pois foi comprovada a ação mitigadora do carvão vegetal na lixiviação de agrotóxicos e foi demonstrado seu potencial como condicionador do solo, por melhorar a fertilidade do mesmo. Por ser um material de fácil aquisição e proveniente de área de reflorestamento o uso deste produto pode ser popularizado como um importante insumo agrícola.

ABSTRACT

ABREU, Adley Bergson Gonçalves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2015. **Use of charcoal into the soil to reduce the environmental impact of the application of herbicides.** Advisor: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-Advisors: Antônio Augusto Neves and Antonio Alberto da Silva.

The objective of this work was to study the sorption and leaching of herbicides in oxisols and optimize a method of mitigating the leaching of these compounds using charcoal. This thesis is divided into four chapters. In the first, the behavior of herbicides alachlor and metolachlor in soil was evaluated, for the potential of leaching of these compounds. Direct and indirect evaluation techniques were used. The studies were conducted in structured soil columns, under field conditions, and complemented by sorption studies, sorption isotherms (Freundlich isothermal model) and mathematical modeling using the RF model. To do the analysis of herbicides in the water samples, microextraction technique of the solid phase was used. In the second, the attenuator potential of the coal was evaluated when used as a soil conditioner. The coal potentials were evaluated in changing the sorption chemical properties of soil. An experimental plan, with a factor of 2^4 complete, was designed to investigate how the addition of coal in two levels of concentration and particle size can affect the chemical and sorptive properties in a oxisol (LV) with and without addition of limestone. The effects of the factors and their interactions were checked statistically by analysis of variance (ANOVA) based on Pareto charts. In the third one, further study was conducted on how charcoal changes the capacity of a soil sipping ametryn herbicide. Sorption studies were performed using the batch equilibrium method on three compositions samples: LV (2.0 g of soil), AC (0.10 g charcoal) and LV-CA5% (1.90 g soil + 0.10 g of charcoal). The results were adjusted to the Freundlich sorption isotherm, Langmuir and Sips models. Statistical methods used to assess the adjustment of the models were the analysis of the coefficient of determination (R^2) and the analysis of residues chart. On the fourth, the mitigating action of charcoal in leaching ametryn and atrazine was evaluated. Studies of the time of balance and sorption/desorption and leaching in soils containing 0%, 1% and 3% of coal were done. In this work the study of leaching was done with leaching columns built with PVC pipes and channels installed on the columns to collect water, therefore, the idea was to evaluate leaching at different depths of the column, not only to analyze the

water that has percolated the entire column. The findings and conclusions in each chapter are as follows: In the first chapter the constant values of Freundlich (K_F) for alachlor indicate low sorption and the RF model rated this herbicide as unmovable or moderately unmovable, in the s-metolachlor they obtained K_F and RF values lower than that of alachlor. In water samples collected in lysimeters the concentrations found for alachlor were 3.75 to 237.98 $\mu\text{g L}^{-1}$ and the ones found for s-metolachlor were 2.93 to 153, 64 $\mu\text{g L}^{-1}$. With the results obtained it is concluded that the herbicides studied have low retention in the soil studied and that in the experiments with lysimeters the herbicides alachlor and metolachlor-s showed high leaching potential. In the second chapter, the system formed by soil and 5% coal with diameters equal or less than 0.1 mm without the addition of limestone had significant influences on the chemical properties of the soil, resulting in an increase in average 47, 44 and 253% in the concentrations of calcium, magnesium and potassium, respectively, and increased the pH, organic matter content, and the concentration of exchangeable cations in the soil. This same system significantly altered the sorptive behavior of the soil which afforded an increase of 4 times the herbicide adsorption of ametryn. The charcoal produced in coal may be used as a studied soil conditioner and mitigating agent of the leaching of the herbicide ametryn. In the third chapter the Langmuir model had the worst adjustment and Freundlich the best adjustment, the R^2 values for the Sips model were close to those found for the Freundlich model, the residual charts confirmed the simplification of Sips isotherm in Freundlich isotherm. Changing the Type C isotherm for the L-type shows a direct action of charcoal on sorption behavior of the soil. The CA sample had a K_F 250 times higher than the K_F of the LV sample. In the LV-CA5% sample, at low concentrations of ametryn, the sorption occurs only in the coal, as it increases the concentration of the herbicide tends to saturation of the carbon sites and the sorption starts to occur on soil sites. We conclude that the addition of charcoal in a soil low in organic matter will increase their sorption capacity, and thus help in mitigating pesticide leaching, contributing to the maintenance of the quality of underground water. In the fourth chapter the addition of 3% coal reduces the time required to reach equilibrium for atrazine and ametryn, 8 and 4 h respectively. The addition of 1 and 3% charcoal provided increasing sorption and decrease in desorption in ametryne and atrazine. The change in sorption behavior was more significant

for the ametryn. In the soil studied the addition of 1% of charcoal was not able to mitigate the leaching of atrazine and ametryn, but the conditioned soil with 3% charcoal mitigated almost half the leachate. We conclude that the studied soil is recommended a conditioning with 3% charcoal to be effective in mitigating the leaching of ametryn and atrazine. The objective of this work was achieved because it was proven that the mitigating action of charcoal in leaching of pesticides and it demonstrated its potential as a soil conditioner for improving fertility. Because it is an easy material to acquire and reforestation area from the use of this product can be popularized as an important agricultural input.

INTRODUÇÃO GERAL

As plantas que competem com as culturas agrícolas, conhecidas como plantas daninhas, podem interferir na produtividade da cultura e a intensidade desta interferência normalmente é avaliada por meio dos decréscimos na produção. Para que seja mantida a alta produtividade faz-se o uso de aplicações de grandes quantidades de herbicidas para o controle das plantas daninhas (Artuzi and Contiero, 2006; Silva et al., 1999). A maioria dessas aplicações ocorre no período em que as chuvas são mais intensas e a camada superior do solo encontra-se desestruturada devido ao preparo do solo para o plantio. Em decorrência disso pode ocorrer a lixiviação desses compostos no solo, após chuvas com altos índices pluviométricos ou irrigações, contaminando camadas inferiores do solo e águas subterrâneas (Dörfler et al., 2006; Köhne et al., 2009a; Silva et al., 2011; Starrett et al., 2000).

Trabalhos realizados por Casara et al., 2012; Dores et al., 2008, 2006, confirmam a presença de resíduos dos herbicidas atrazine, metribuzine, simazine e metolachlor em águas superficiais e subterrâneas de algumas regiões do Estado de Mato Grosso. Este fato tende a se agravar devido ao uso contínuo e em grandes quantidades destes compostos.

A lixiviação é um fenômeno dependente de processos que envolvem as interações das moléculas dos herbicidas com o solo. As frações orgânicas, teores de argila e areia, o pH e as características físicas do solo influenciam na persistência e sorção dos herbicidas e conseqüentemente no seu potencial de lixiviação.

A sorção de herbicidas no solo é um dos principais mecanismos de retenção destes compostos no solo. A matéria orgânica (M.O.) do solo é considerada como a principal responsável pela sorção dos herbicidas no solo (Lertpaitoonpan et al., 2009; Sun et al., 2010a). Herbicidas iônicos tem sua sorção no solo influenciado pelo pH do solo. Herbicidas aniônicos terão pouca interação com a fração do solo que tem carga negativa, já os que estão na forma catiônica podem ser sorvidos pela fração aniônica do solo aumentando a sorção destes compostos (Andrade et al., 2010; Lertpaitoonpan et al., 2009; Sheng et al., 2005; van der Linden et al., 2009).

Entender os fatores que controlam a lixiviação dos herbicidas e seus metabólitos em cada tipo de solo pode ajudar a desenvolver métodos de utilização racional destes insumos agrícolas, ou podem propiciar o desenvolvimento de materiais que aumentem a sorção destes compostos no solo, minimizando os problemas de impacto ambiental.

O carvão, produto da carbonização de materiais orgânicos como madeiras e resíduos agrícolas, é um material com alta capacidade sorviva por ser rico em carbono, poroso e ter grande área de superfície interna (Ahmad et al., 2014). Em estudos recentes é demonstrado que o carvão seria, em potencial, uma solução para contornar os problemas de contaminação de solos por herbicidas de longo efeito residual e evitar a lixiviação dos mesmos ou de seus metabólitos para camadas mais profundas do solo, ou até mesmo para os lençóis de água subterrâneos (Zhao et al., 2013; Zheng et al., 2010). Portanto, é necessário otimizar uma forma de aplicação do carvão para que este possa mitigar com maior eficiência a lixiviação de herbicidas.

O objetivo do trabalho desenvolvido nesta tese foi estudar a sorção a lixiviação e a mitigação da lixiviação de herbicidas em solos condicionados com carvão vegetal.

CAPÍTULO 1 – POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS ALACHLOR E S-METOLACHLOR EM UM LATOSSOLO VERMELHO

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o potencial de lixiviação dos herbicidas alachlor e s-metolachlor em um latossolo vermelho. Foram feitos estudos de lixiviação em colunas de solo estruturado nas profundidades de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 cm, estudos de sorção e modelagem matemática empregando o modelo RF (Retardation Factor). As amostras de água foram coletadas, dos lisímetros, duas vezes no intervalo de 60 dias. Para a determinação dos herbicidas utilizou-se as técnicas de microextração em fase sólida (MEFS) e cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE). Os valores da constante de Freundlich (K_F) para o alachlor indicam baixa sorção sendo estes 2,60; 2,33; 2,15 e 0,56 para as profundidades 15, 30, 45 e 60 respectivamente, já o modelo RF classificou este herbicida como imóvel ou moderadamente imóvel onde os valores variaram entre 11,28 a 1,82 sendo o maior valor obtido na profundidade de 15 cm e o menor valor na profundidade de 180 cm. Foram obtidos valores de K_F para o s-metolachlor inferiores aos do alachlor, sendo estes 1,10; 1,15; 1,09 e 0,54 para as profundidades 15, 30, 45 e 60 respectivamente. O modelo RF classificou o s-metolachlor como moderadamente imóvel nas três primeiras profundidades á móvel nas ultimas profundidades, os valores variaram entre 5,35 a 1,35 sendo o maior valor obtido na profundidade de 15 cm e o menor valor na profundidade de 180 cm. Na primeira coleta obtiveram-se amostras de água até a profundidade de 30 cm e dois lisímetros (L1 e L4) e de até 45 cm em outros dois lisímetros (L2 e L3). As concentrações encontradas para o alachlor foram de 3,75 a 237,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as encontradas para o s-metolachlor foram de 2,93 a 153, 64 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na segunda coleta após 60 dias foram coletadas amostras de água até a profundidade de 60 cm nos quatro lisímetros e foi encontrado apenas o s-metolachlor nas concentrações de 0,91 a 3,65 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com os resultados

obtidos conclui-se que os herbicidas estudados apresentam baixa retenção no solo estudado e que nos experimentos com lisímetros os herbicidas alachlor e s-metolachlor apresentaram alto potencial de lixiviação. No caso do s-metolachlor a lixiviação pode ocorrer até períodos de tempo iguais ou superiores a 60 dias. A profundidade de lixiviação foi dependente da intensidade das chuvas e do fluxo preferencial.

Palavras chaves: alachlor, lixiviação, s-metolachlor, solo e sorção

ABSTRACT

Leaching potential of the herbicides alachlor and s-metolachlor in red latosol

The objective of this study was to study the potential of leaching of herbicides alachlor and s-metolachlor in a oxisol. Leaching studies were made in structured columns of soil with depths of 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 and 180 cm, and in field conditions, sorption studies were made using the Freundlich isotherm and mathematical modeling using the RF model (Retardation Factor). Water samples were collected, from lysimeters, twice in 60 days and were analyzed by the solid phase microextraction technique (SPME) and quantified by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD). The values of the Freundlich constant (K_F) for alachlor indicate a low sorption 2.60; 2.33; 2.15 and 0.56 for depths 15, 30, 45 and 60 respectively, as for the RF model classified the herbicide as moderately immobile, which ranged from 11.28 to 1.82 with the maximum value obtained at 15 cm of depth and the smallest value at the 180 cm of depth. The K_F values for S-metolachlor was lower than the alachlor values, these being 1.10; 1.15; 1.09 and 0.54 for depths 15, 30, 45 and 60 respectively, the RF model rated the s-metolachlor as moderately immobile in the first three depths and movable in the remaining last depths, values ranged from 5.35 to 1.35, the highest value was obtained at a depth of 15 cm and the smallest value at the depth of 180 cm. In the first collection, water samples were obtained up to a depth of 30 cm in two lysimeters (L1 and L4) and up to 45 cm another two (L2 and L3), the alachlor concentrations were 3.75 to 237.98 $\mu\text{g L}^{-1}$ and s-metolachlor were 2.93 to 153, 64 $\mu\text{g L}^{-1}$. After 60 days, water samples were collected to a depth of 60 cm in all lysimeters and only s-metolachlor were found at concentrations from 0.91 to 3.65 $\mu\text{g L}^{-1}$. With these results, it is concluded that the herbicides studied have low retention in the soil studied and that in experiments with lysimeters the herbicides alachlor and s-metolachlor had a high potential for leaching. the s-metolachlor leaching can occur in even equal periods of time or more than 60 days. The depth of leaching was dependent of the intensity of rainfall and the preferential flow

Keywords: alachlor, leaching, s-metolachlor, soil and sorption

1 INTRODUÇÃO

O estado de Mato Grosso, Brasil, é o maior produtor nacional de grãos e um dos maiores produtores de algodão e cana-de-açúcar. Como consequência o estado é, também, o maior consumidor de herbicidas (Inoue et al., 2010; Silva et al., 2010). O estado de Mato Grosso (MT) é banhado por três grandes bacias, a Amazônica, a do Araguaia e do Paraguai, e alguns estudos indicam que os recursos hídricos, principalmente áreas de recarga de nascentes de rios, do estado já estão contaminados por herbicidas (Casara et al., 2012; Dores et al., 2008; Dores and De-Lamonica-Freire, 2001).

A contaminação de águas subterrâneas ocorre devido à lixiviação do pesticida ao longo do perfil do solo. A lixiviação é um fenômeno dependente de processos que envolvem as interações dos princípios ativos dos pesticidas com a água e com o solo. As propriedades físicas e químicas do solo como, pH, matéria orgânica (M.O.), teor de argila, capacidade de troca catiônica (CTC), porosidade do solo e condutividade hidráulica exercem uma importante influencia nos processos de sorção e conseqüentemente na lixiviação destes compostos (Andrade et al., 2010; Bajeer et al., 2012; Lertpaitoonpan et al., 2009; Sheng et al., 2005; van der Linden et al., 2009; Wauchope et al., 2002; Zhang et al., 2000).

Compreender como os fatores ligados à sorção dos herbicidas no solo e a dinâmica de percolação da água ao longo do perfil do solo estão correlacionados com a lixiviação destes compostos é o objeto de pesquisa de muitos trabalhos (Köhne et al., 2009a, 2009b; Larsbo et al., 2009; Martinazzo et al., 2011; Wauchope et al., 2002).

O estudo de lixiviação de pesticidas no solo pode ser abordado diretamente, sendo realizado em colunas de solo no campo ou em laboratório. Este estudo pode ser realizado indiretamente, também, quando se faz uso de ensaios de sorção, modelos matemáticos ou sistemas de simulação de lixiviação (Casara et al., 2012; Lourencetti et al., 2005; Spadotto et al., 2002).

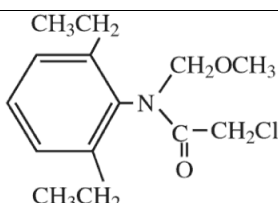
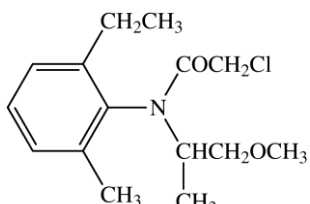
Os experimentos realizados com lisímetros no campo ou no laboratório tem como vantagem a proximidade com a condição real do comportamento dos pesticidas no meio ambiente e assim oferecem informações mais consistentes para o dimensionamento do impacto no ambiente e para buscar técnicas que

possam minimizar a poluição da água subterrânea (Bergström, 1990; Delphin and Chapot, 2006; Francaviglia and Capri, 2000; Reichenberger et al., 2002).

No entanto, experimentos de abordagem direta demandam muito tempo e são onerosas, então, quando não é possível executá-los pode-se recorrer aos métodos de avaliação do potencial de lixiviação, técnicas indiretas, que se baseiam em representações físicas, conceituais ou matemáticas. Essas técnicas requerem menor número de dados, portanto seus resultados são menos precisos, e por isso são utilizados para identificar problemas potenciais, e dentre elas destacam-se o estudo de sorção e das isothermas de sorção e os modelos matemáticos (Kodešová et al., 2011; Lourencetti et al., 2005; Piasarolo et al., 2008; Rangabhashiyam et al., 2014; Rezende et al., 2011; Spadotto et al., 2002).

Neste trabalho procurou-se estudar o comportamento dos herbicidas alachlor e s-metolachlor no solo, e assim averiguar os possíveis impactos ambientais ocasionados por estes compostos em águas subterrâneas. As propriedades físico-químicas dos herbicidas alachlor e s-metolachlor estão descritas na Tabela 1. A solubilidade do s-metolachlor, em água, é o dobro da solubilidade do alachlor, os coeficientes de partição (octanol/água) são semelhantes e ambos são classificados como herbicidas não iônicos devido ao baixo valor de pKa do alachlor e pelo s-metolachlor não ionizar.

Tabela 1 – Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas alachlor e s-metolachlor.

Herbicida	Molécula	S (mg L ⁻¹) ^a	Log K _{ow} ^b	K _H ^c	pKa ^d
Alachlor		240	3,09	1,31 10 ⁻⁶	0,62
S-metolachlor		530	3,40	4,13 10 ⁻⁷	Não ioniza

Fonte: IUPAC (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>) – ^a solubilidade em água á 20 °C; ^b coeficiente de partição em pH 7 á 20 °C; ^c constante de Henry adimensional á 20 °C; ^d constante de ionização á 20 °C.

Foram utilizados dois critérios que levaram a seleção destes herbicidas, primeiramente por serem aplicados em pré-emergência, e segundo por possuírem registros de contaminação dos recursos hídricos no Brasil (Costa et al., 2008; Dores et al., 2009). Esses herbicidas são aplicados diretamente no solo, num período em que este está com sua camada superior desestruturada e desprotegida contra intemperes, e as chuvas são mais intensas, influenciando a mobilidade destes no solo (Dores and De-Lamonica-Freire, 2001).

Foram utilizadas técnicas de avaliação direta e indireta. Os estudos foram conduzidos em colunas de solo estruturado, em condições de campo, e complementados com estudos de sorção, isotermas de sorção (modelo isotérmico de Freundlich) e modelagem matemática empregando o modelo RF (Retardation Factor). O modelo RF representa o retardo da lixiviação do pesticida nos solos devido à sorção e sua fórmula matemática inclui dados referente às propriedades químicas do pesticida e propriedades físico-químicas do solo (Lourencetti et al., 2005; Rao et al., 1985; Spadotto et al., 2002).

2 OBJETIVO

Quantificar a movimentação vertical dos herbicidas alachlor e s-metolachlor em latossolo empregando lisímetros de drenagem modificados, estudos de sorção e modelo matemático.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Padrões e reagentes

Os padrões dos herbicidas alachlor Pestanal[®] (99,2 %) e s-metolachlor Pestanal[®] (98 %) foram adquiridos com a Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Inc., Steinheim, Germany). Foi utilizado acetonitrila grau HPLC (LiChrosolv[®] - Merck, Germany). Foi preparado uma solução estoque de ametryn (1000 mg L⁻¹) dissolvendo-se a quantidade apropriada do padrão em acetonitrila e foi armazenado em um freezer. Por diluição preparou-se as soluções de trabalho em água ultra pura que foi obtido pelo sistema de purificação Millipore (Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

Foram utilizados os reagentes azida de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio e ácido clorídrico, todos com grau analítico, e foram adquiridos com a Synth (Brasil).

Produtos comerciais dos herbicidas, Laço[®] CE (Monsanto, Brasil) e Dual Gold (Syngenta, Brasil), foram adquiridos para serem utilizados no experimento em campo.

3.2 Localização e construção dos lisímetros de drenagem modificado

Os lisímetros foram construídos, dentro do *campus* da Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), posicionamento geográfico 14°39'04.01"S 57°26'00.64"O, localizado no município de Tangará da Serra, MT, Brasil (Figura 1).



Figura 1 – Localização dos lisímetros. Posicionamento geográfico 14°39'04.01"S 57°26'00.64"O

Os lisímetros foram construídos em blocos de maneira que possuíssem áreas retangulares de 3 m × 2 m e 2,1 m de profundidade. Foram construídas paredes para impedir a drenagem lateral no sistema e o desmoronamento das colunas de solo. Com o auxílio de um trado fez-se oito perfurações nas paredes dos lisímetros nas profundidades de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 cm, mantendo-os equidistantes em sentido diagonal, e um aclave de 17,6% para a instalação dos coletores de água. Os coletores foram construídos com tubos de PVC branco de 100 mm de diâmetro e 1,5 m de comprimento, com corte longitudinal de 1 m de comprimento numa das pontas, formando uma canaleta receptora de água percolada. Na extremidade que ficou fora da coluna de solo foi colocada uma torneira para a coleta da água. Na Figura 2 encontra-se a planta do lisímetro.

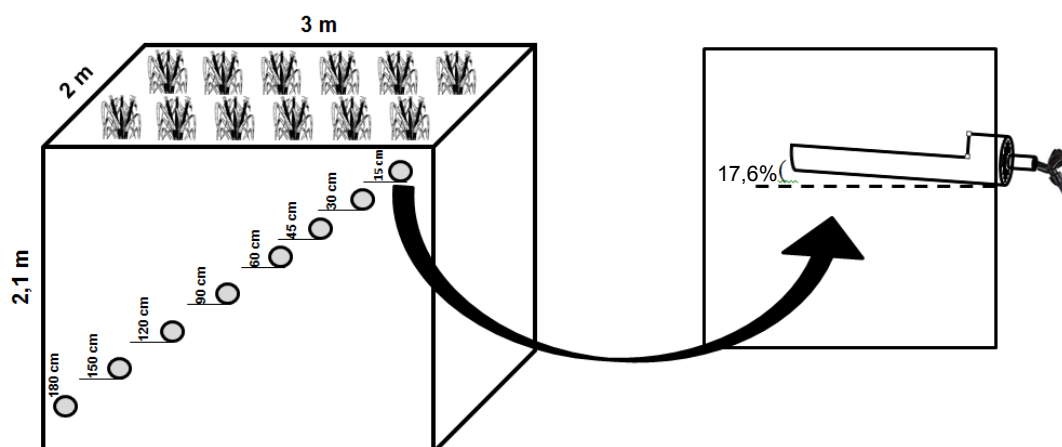


Figura 2 – Planta de construção dos lisímetros.

Foi aberta uma trincheira com 1,5 m de largura, 9 m de comprimento e 2,1 m de profundidade, entre as colunas de solo, para permitir a coleta de água, Figura 3.



Figura 3 – Lisímetros após o levantamento das paredes, divisão dos blocos e instalação dos coletores de água.

Após a construção dos lisímetros, montou-se o sistema de irrigação por gotejamento, fazendo-se a saturação de toda coluna de solo com água para testar a captação de água pelos coletores.

3.3 Análise físico-química do perfil do solo estudado

Durante a perfuração do lisímetro, o solo retirado com o trado de cada profundidade foi levado para análise, determinando-se suas características físicas e químicas, tais como, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), teor de magnésio, de cálcio, de alumínio, de matéria orgânica, de silte, de areia, de argila, densidade, macro e micro porosidades e a capacidade de campo. Todas as análises seguiram as técnicas propostas pela EMBRAPA, 1997.

3.4 Aplicação dos herbicidas

No dia 05 de fevereiro do ano de 2010 fez-se o plantio direto de algodão nos lisímetros 1 e 2, e de cana-de-açúcar nos lisímetros 3 e 4 conforme as recomendações técnicas. Os herbicidas foram aplicados logo após o plantio com um pulverizador costal pressurizado por CO₂, sendo aplicada uma dosagem 1,5 vezes maior que a recomendação máxima prescrita na bula agrônômica para aplicação em pré-hemergência. As doses de alachlor e s-metolachlor aplicados foram de 5040 g ha⁻¹ e 2160 g ha⁻¹, respectivamente.

Após a pulverização dos herbicidas, fez-se uma irrigação aplicando-se uma lâmina de 20 mm, para minimizar perdas do princípio ativo por volatilização ou dispersão da camada superior do solo com o vento.

3.5 Estudo de sorção

Os ensaios de sorção foram baseados no Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD, 2000).

Triplicatas das amostras de solo (2 g), das quatro primeiras camadas (até 60 cm de profundidade), foram transferidas para frascos cônicos de vidro para centrifuga (50 mL). A essas amostras foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaN_3 (250 mg L^{-1}) fortificadas com os herbicidas alachlor ou s-metolachlor. Os frascos foram tampados e as amostras foram agitadas em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-420, Brasil) a 180 rotações por minuto (rpm), á uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm ($605 \times g$) durante 5 min. Logo após, 1 mL do sobrenadante foi retirado com uma seringa, filtrado em discos contendo membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade, e analisado por HPLC-UV.

A quantidade do herbicida sorvido no solo foi calculada pela Eq. 01.

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad \text{eq. 01}$$

Onde Q_e é a quantidade de herbicida sorvido por grama do solo (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial do herbicida na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração do herbicida na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), determinada por HPLC-UV, e V é o volume da solução de ametryn adicionado e m é a massa do solo.

Os ensaios de sorção foram conduzidos com cinco concentrações de alachlor ou s-metolachlor ($1; 5; 10; 15$ e 25 mg L^{-1}) e o tempo de agitação foi de 24 horas. As isotermas de sorção foram ajustadas a equação de Freundlich, Eq. 02.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{eq. 02}$$

Onde K_F ($(\text{mg L g}^{-1})^{1/n}$) é o coeficiente de sorção e $1/n$ é o grau de não-linearidade da adsorção.

3.6 Modelo matemático

Para a determinação do potencial de retenção dos herbicidas alachlor e s-metolachlor foi utilizado o modelo *Retardation Factor* (RF). O fator de retardo do movimento do pesticida é obtido pela Eq. 03.

$$RF = 1 + \left[\frac{(\rho f_{OC} K_{OC})}{\theta_{FC}} \right] + \left[\frac{(\delta K_H)}{\theta_{FC}} \right] \quad \text{eq. 03}$$

Onde, ρ é a densidade do solo (g cm^{-3}), θ_{FC} é a capacidade de campo, f_{OC} a fração do carbono orgânico do solo, K_{OC} coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (L kg^{-1}), δ é a porosidade do solo (%) e K_H (adimensional) é a constante de Henry.

Os valores de K_{OC} foram obtidos utilizando-se a Eq. 04.

$$K_{OC} = \frac{Q_e}{C_e} \times \frac{100}{f_{OC}} \quad \text{eq. 04}$$

Os valores dos parâmetros ρ , f_{OC} , δ e K_H foram determinados através das propriedades físicas do solo e das propriedades químicas dos herbicidas. Os valores de Q_e e C_e foram determinados fazendo-se a sorção de cada herbicida, com concentração de 1 mg L^{-1} , para cada profundidade do lisímetro.

3.7 Coleta das amostras de água percolada

A água percolada no lisímetro foi coletada em frascos de vidro âmbar, com tampa rosqueável e septo de PTFE, e identificada. As amostras foram estocadas e congeladas em um freezer até serem encaminhadas para análise por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE).

A primeira coleta de amostras de água ocorreu no dia 8 de fevereiro de 2010 após uma chuva intermitente entre os dias 6 e 7 de fevereiro, obtendo um índice pluviométrico superior a 100 mm de água.

No mês de abril, início do período de seca na região, foi feita uma chuva simulada de 200 mm por irrigação, com a finalidade de observar se ainda restavam resíduos dos herbicidas após 60 dias.

3.8 Extração por micro extração em fase sólida (SPME)

Para extração dos herbicidas alachlor e s-metolachlor foi empregado o método de micro extração em fase sólida (MEFS). Foram avaliadas três fibras com diferentes recobrimentos poliméricos, polidimetilsiloxano (PDMS 100 μm),

carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), e poliacrilato todas adquiridas com a Supelco (Supelco Inc., Bellefonte – PA, USA). As fibras foram acopladas ao aplicador manual “sample holder” (Supelco Inc., Bellefonte – PA, USA) para injetor split/splitless. Antes do uso, as fibras foram condicionadas no injetor do cromatógrafo de acordo com o tempo e temperatura especificados para cada fibra, conforme o recomendado no manual do fabricante.

Os analitos foram extraídos das amostras de água com a fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) 100 μm , usando o modo de extração direto. O volume da amostra foi de 10 mL. O pH da amostra foi ajustado entre 5 e 8, e a força iônica em 5% pela adição de NaCl (m/v). A amostra foi agitada e aquecida (50 °C) em banho ultrassônico (frequência do ultrassom: 42 khz), o tempo de extração foi de 35 minutos e o de dessorção foi de 5 minutos.

O método analítico foi validado, para as figuras de mérito linearidade e faixa de aplicação, limite de detecção, limite de quantificação, precisão intermediária e exatidão (Cassiano et al., 2009; ICH, 2005; Ribani et al., 2004; SANCO, 2011).

3.9 Análises Cromatográficas

A quantificação dos herbicidas alachlor e s-metolachlor nas amostras de água percolada nos lisímetros foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás (modelo HP 6890, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA) com detector de captura de elétrons (CG-DCE), equipado com uma coluna capilar HP5-MS (5% fenilmetilsiloxano), 30,0 m x 250 μm diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme. A injeção foi feita no modo splitless, o gás nitrogênio foi empregado como gás de arraste a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A programação da temperatura inicial do forno foi de 50 °C a qual foi mantida por 5 min, indo para 90 °C a 40 °C min⁻¹, depois para 175 °C a 15 °C min⁻¹ permanecendo por 8 min, e posterior a 280 °C a 10 °C min⁻¹ mantendo por 4 min. As temperaturas do injetor e do detector foram 270 e 300 °C, respectivamente.

A quantificação do alachlor e do s-metolachlor nas amostras de água, proveniente dos ensaios de sorção, foram quantificados em um HPLC (modelo Shimadzu LC 20AT, Japão), acoplado a um detector de UV-vis (modelo Shimadzu SPD 20A, Japão). Foi utilizada uma coluna Ascentis[®] C-18, 3 μm , 150 x 4.6 mm. Foram injetados 20 μL da amostra, eluidos em modo isocrático

60:40 ACN:H₂O, fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura constante em 40 °C e comprimento de onda em 230 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Lisímetros

A instalação do sistema de irrigação e os testes com os lisímetros foram todos bem sucedidos. Foram necessários dois dias ininterruptos de irrigação para saturar as colunas de solo até a última profundidade, sendo possível captar água de todos os coletores.

4.2 Propriedades físicas e químicas do solo

Os dados da análise química do solo para cada profundidade dos lisímetros são apresentados na Tabela 2. As camadas superiores das colunas de solo apresentaram pH menor que os de maior profundidade. A variação do pH na profundidade de 15 cm até a profundidade de 180 cm foi de uma unidade. Essa variação pode afetar o comportamento de herbicidas ionizáveis com pKa dentro deste intervalo. Como os herbicidas alachlor e s-metolachlor são classificados como não iônicos, o pH de cada profundidade não irá interferir no comportamento sortivo de cada um.

Em todas as profundidades a CTC é baixa, característica comum em solos do cerrado, tendo, desta forma, pouca influência no comportamento sortivo dos herbicidas no solo.

O teor de matéria orgânica diminuiu à medida que aumentou a profundidade, sendo assim, a retenção será mais efetiva entre as profundidades de 0 a 60 cm. Caso o herbicida ultrapasse essa profundidade a influência da matéria orgânica será menor.

Tabela 2 – Resultado da análise química do solo para cada profundidade.

Camada (cm)	pH ^a	Al ³⁺	H+Al	Ca+Mg ^b	CTC ^c	K ⁺	Na ⁺	MO ^d
		(cmol _c dm ⁻³)				(mg dm ⁻³)		(%)
0-15	4,79	0,15	2,42	0,70	1,00	18,54	23,57	3,36
15-30	4,77	0,14	1,55	0,55	0,66	12,43	19,43	3,10
30-45	5,14	0,15	0,87	0,47	0,60	8,97	11,85	2,58
45-60	5,24	0,10	0,95	0,41	0,55	6,35	9,34	2,20
60-90	5,12	0,18	1,22	0,38	0,51	4,63	4,71	1,81
90-120	5,52	0,25	1,23	0,43	0,70	4,21	4,47	1,68
120-150	5,95	0,23	0,23	0,34	0,68	4,48	3,82	1,16
150-180	5,97	0,11	0,96	0,30	0,49	3,92	4,10	0,90

^a pH em solução de KCl; ^b somatório das concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺; ^c capacidade de troca catiônica efetiva; ^d matéria orgânica

Propriedades físicas do solo, como a densidade, e a porosidade influem na velocidade de difusão da água no solo afetando a lixiviação dos pesticidas (Paradelo et al., 2012). Alguns estudos citam que o fluxo de água é facilitado quando existe predominância de macroporos no solo, vindo a favorecer a lixiviação dos pesticidas (Laegdsmand et al., 1999; Malone et al., 2003). No entanto no solo estudado a microporosidade foi predominante em todas as profundidades, Tabela 3.

Tabela 3 – Análise das propriedades físicas do solo para cada profundidade.

Camada (cm)	ρ ^a	θ _{FC} ^b	Argila	Silte	Areia	MA ^c	MI ^d
	(g cm ⁻³)	(%)	(g kg ⁻¹)			(%)	
0--15	1,00	0,253	469	140	391	23,0	34,7
15--30	1,03	0,260	549	60	391	28,3	32,9
30--45	1,02	0,274	549	80	371	29,1	33,7
45--60	1,05	0,283	569	100	331	28,0	35,1
60--90	1,07	0,291	629	70	301	24,1	39,8
90-120	1,04	0,283	729	60	211	21,9	39,2
120-150	1,14	0,259	609	80	311	10,5	47,9
150-180	1,14	0,259	629	80	291	8,8	45,5

^a densidade do solo; ^b capacidade de campo; ^c macroporosidade; ^d microporosidade

O solo apresentou alto potencial em reter água, a sua capacidade de campo variou de 25,3% á 29,1 % entre as profundidades, ou seja, para cada metro cúbico de solo são necessários de 250 á 300 litros de água para atingir a sua saturação. A textura do solo foi classificada como argilosa.

4.3 Resultados do estudo de sorção

Os ensaios de sorção foram feitos nas quatro primeiras camadas (0 á 60 cm) por apresentarem os maiores teores de matéria orgânica, Tabela 4. Os dados obtidos nos ensaios de sorção ajustaram a isoterma de Freundlich apresentando boa correlação com coeficiente de determinação (R^2) superior á 0,97.

Para a faixa de concentração estudada os valores das constantes de Freundlich (K_F) para o alachlor diminuíram ao longo da profundidade do solo, os resultados de K_F para o s-metolachlor foram praticamente constantes nas três primeiras camadas, e diminuiu na camada de 45-60 cm devido à diminuição do teor de matéria orgânica nessas regiões, isso ocorreu porque a sorção do alachlor e metolachlor é dependente do teor de matéria orgânica no solo (Bedmar et al., 2011; Patakioutas and Albanis, 2002). Os valores de K_F do alachlor foram o dobro dos encontrados para o s-metolachlor, esse resultado pode estar relacionado com a solubilidade do s-metolachlor em água e uma afinidade maior do alachlor com os sítios ativos do solo (Patakioutas e Albanis, 2002).

Tabela 4 - Resultados da sorção do alachlor e s-metolachlor usando o modelo isotérmico de Freundlich.

Camada (cm)	Herbicidas					
	Alachlor			S-metolachlor		
	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_F	$1/n$
0-15	0,9833	2,60	0,99	0,9967	1,10	1,00
15-30	0,9905	2,33	1,03	0,9975	1,15	1,04
30-45	0,9986	2,15	1,02	0,973	1,09	1,00
45-60	0,9933	0,56	1,37	0,9921	0,46	1,36

Até a profundidade de 45 cm o parâmetro $1/n$ para o alachlor e o s-metolachlor foram iguais ou próximos de 1 o que indica sorção linear, com energias de sorção idênticas em todos os sítios ativos (Rangabhashiyam et al., 2014). Ao analisar o valor deste parâmetro para a camada que vai de 45 á 60 cm observa-se que foi maior que 1, ou seja, a isoterma não é linear e adquire a forma semelhante a de uma isoterma do tipo S (Figura 4). A formação dessa isoterma ocorreu porque nesta camada tem-se um baixo teor de matéria orgânica e alto teor de argila, e em baixas concentrações os herbicidas tem uma fraca adsorção com essa fração inorgânica do solo, mas após o recobrimento das partículas de argila ocorre a sorção das demais moléculas (adsorção cooperativa) com uma energia de sorção maior que a etapa inicial (Limousin et al., 2007; Torrents and Jayasundera, 1997).

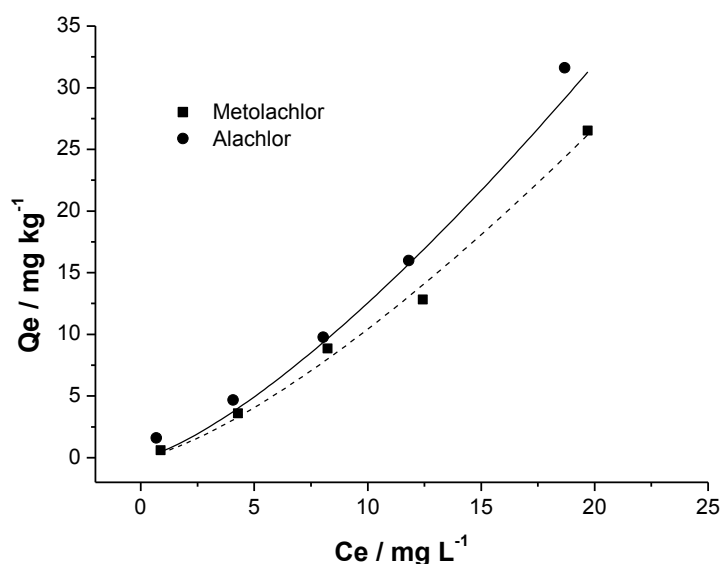


Figura 4 – Isoterma de Freundlich para a sorção do alachlor e s-metolachlor na amostra do Latossolo Vermelho na profundidade de 45 a 60 cm.

4.4 Resultados do modelo matemático RF

O modelo RF é dependente da adsorção do pesticida no solo, portanto é dependente do teor de matéria orgânica e do K_{OC} dos herbicidas para cada profundidade da coluna de solo (Lourencetti et al., 2005; Spadotto et al., 2002).

Os valores de K_{OC} do alachlor foram maiores que os do s-metolachlor em todas as profundidades, o que resulta em uma maior adsorção. Estes resultados comprovam o que foi observado nos estudos de sorção onde o alachlor foi mais adsorvido que o s-metolachlor.

O modelo RF classifica os pesticidas organizando-os em classes relativas de mobilidade: $RF = 1,0$ muito móvel; $1,0 < RF < 2,0$ móvel; $2,0 \leq RF < 3,0$ moderadamente móvel; $3,0 \leq RF < 10,0$ moderadamente imóvel; $RF \geq 10,0$ muito imóvel (Khan and Liang, 1989; Lourencetti et al., 2005)

Os resultados do modelo RF para o alachlor o classifica como um herbicida de baixo potencial de lixiviação por considera-lo pouco móvel até a profundidade de 120 cm, abaixo desta profundidade o alachlor foi considerado móvel.

O s-metolachlor apresentou valores de RF menores que o alachlor este resultado está associado com os baixos valores de K_{OC} do s-metolachlor. Até a profundidade de 120 cm o s-metolachlor tem uma mobilidade maior que o alachlor e até a profundidade de 180 cm ele foi classificado como móvel, ou seja, este herbicida tem um alto potencial de lixiviação no solo estudado.

Tabela 5 – Resultados de K_{OC} , do índice RF e a classificação quanto à sorção para os herbicidas alachlor e s-metolachlor.

Profundidade (cm)	Alachlor			S-metolachlor		
	K_{OC}	RF	Classificação	Koc	RF	Classificação
0-15	133,10	11,28	Praticamente imóvel	56,31	5,35	Moderadamente imóvel
15-30	129,28	10,23	Praticamente imóvel	63,81	5,56	Moderadamente imóvel
30-45	143,33	9,00	Moderadamente imóvel	72,67	5,06	Moderadamente imóvel
45-60	87,15	5,14	Moderadamente imóvel	36,87	2,75	Moderadamente móvel
60-90	71,70	3,77	Moderadamente imóvel	30,33	2,17	Moderadamente móvel
90-120	66,55	3,39	Moderadamente imóvel	28,15	2,01	Moderadamente móvel
120-150	45,95	2,36	Moderadamente móvel	19,44	1,58	Móvel
150-180	35,65	1,82	Móvel	15,08	1,35	Móvel

4.5 Otimização e validação do método MEFS

Foram feitas análises univariadas dos principais parâmetros a serem avaliados, tipo de fibra, modo de extração (“headspace” ou imersão direta na amostra líquida), concentração iônica, pH, tempo de extração e temperatura. Alguns parâmetros foram mantidos constantes, o volume da amostra foi de 10 mL, e optou-se pela agitação em banho ultrassônico devido às vantagens apresentadas por Boussahel et al., 2002.

Para determinar o tipo de fibra e o modo de extração a amostra estava á uma temperatura de 30 °C e o tempo de agitação foi de 15 min. A fibra PDMS, 100 µm, imersa diretamente na amostra apresentou o melhor desempenho. O baixo rendimento da extração no modo “headspace” ocorreu porque os herbicidas apresentam boa solubilidade em água e baixa constante de Henry (K_h).

A influência da adição de cloreto de sódio em concentrações de 0; 5; 10; 15 e 20% sobre a eficiência de extração dos herbicidas foi investigada, mantendo-se a temperatura da amostra em 30 °C e o tempo de agitação de 15 min. A concentração de 15% proporcionou o melhor resultado, no entanto, optou-se pela concentração salina de 5% devido às dificuldades encontradas em se trabalhar com concentrações mais elevadas de sal, principalmente pela saturação da fibra PDMS 100 µm. O mesmo problema foi constatado por Costa et al., 2008.

A influencia do pH na extração foi averiguada e a faixa avaliada foi de 3 a 8. A eficiência da extração em pH 3 e 4 foram as menores. A região que compreende o pH entre 5 e 8, não apresentou influência significativa na extração dos analitos, portanto aceitou-se essa região como a ideal para realizar as extrações.

O tempo na extração dos analitos influenciou significativamente na eficiência da extração dos herbicidas, os tempos avaliados foram 15, 25 e 35 min., obtendo-se as melhores respostas no tempo de 35 min.

A temperatura foi a variável que afetou de forma mais contundente, avaliou-se as temperaturas 30, 40 e 50 °C. Na temperatura de 50 °C foram obtidas as melhores respostas.

Para verificar o efeito de memória (efeito “carryover”) foram testados 3 diferentes tempos: 2, 5 e 10 min de dessorção dos analitos da fibra na

temperatura de 270 °C. Com 5 min de dessorção os analitos estavam totalmente dessorvidos

O método foi validado pelos parâmetros de desempenho analítico, linearidade e faixa de aplicação, limite de detecção, limite de quantificação, precisão intermediária e exatidão. Todos os resultados são apresentados na Tabela 6.

Para confecção da curva de linearidade amostras comerciais de água mineral foram fortificadas para gerar o intervalo de trabalho de 0,10 á 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos herbicidas. O coeficiente de determinação (R^2) nas faixas de concentração avaliadas, foi maior que 0,99 em ambas as curvas analíticas.

Os limites de detecção e quantificação do método foram baseados na razão sinal/ruído da linha de base. Amostras comerciais de água mineral foram fortificadas com os analitos em baixas concentrações, sendo o limite de detecção definido como a concentração que apresentou um valor do sinal medido 3,3 vezes maior que o nível de ruído médio medido e o limite de quantificação sendo o sinal 10 vezes maior que o nível do ruído.

Os limites de quantificação obtidos para os herbicidas alachlor e s-metolachlor para o método proposto foram satisfatórios, pois são inferiores aos limites aceitáveis pela lei brasileira regulamentada na Resolução Nº 357 (CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005).

A exatidão e precisão intermediária do método foram avaliadas pela técnica de ensaios de recuperação (Ribani et al., 2004; SANCO, 2011), usando amostras comerciais de água mineral em 3 níveis de fortificação com quantidades conhecidas dos herbicidas (“spike”), os testes ocorreram em três dias diferentes.

Os resultados obtidos para as recuperações encontram-se na faixa de 95 a 99%, atestando o bom desempenho do método. Os coeficientes de variação (CV) ficaram abaixo de 10%, comprovando a precisão intermediária do método.

Tabela 6 - Parâmetros analíticos obtidos para o método de MEFS e CG-DCE.

Herbicidas	Inclinação	Intersecção	R ²	LD	LQ	Valor Máximo	
				(µg L ⁻¹)		CONAMA (2005)	
Alachlor	2,13 10 ⁷	1,64 10 ⁶	0,9988	0,096	0,320	20,00	
S-metolachlor	9,62 10 ⁶	2,05 10 ⁵	0,9992	0,085	0,255	10,00	

	Fortificação (µg L ⁻¹)	Ensaio de Recuperação				Exatidão Recuperado (%)	Precisão Intermediária	
		1º dia	2º dia	3º dia	Média		Desvio Padrão	CV (%)
		(µg L ⁻¹)						
Alachlor	0,350	0,341	0,330	0,358	0,343	98,0	0,014	4,18
	1,500	1,542	1,288	1,478	1,436	95,7	0,133	9,23
	4,500	4,100	4,373	4,524	4,332	96,3	0,215	4,96
S-metolachlor	0,350	0,341	0,326	0,338	0,335	95,7	0,008	2,51
	1,500	1,590	1,392	1,480	1,487	99,2	0,099	6,69
	4,500	4,390	4,374	4,512	4,425	98,3	0,075	1,70

4.6 Análise das amostras de água percolada

A primeira coleta das amostras de água ocorreu após dois dias de chuvas intermitentes, totalizando em uma precipitação de 105 mm. A segunda coleta ocorreu 60 dias após a primeira, foi simulada uma precipitação de 200 mm por irrigação. Desta vez foi possível coletar amostras de água até a profundidade de 60 cm para todos os lisímetros. Na Tabela 7 encontram-se as concentrações de alachlor e s-metolachlor obtidas nas amostras de água e suas respectivas profundidades. As profundidades que não houve coleta não foram inseridas na tabela.

Durante o intervalo de tempo entre a primeira e a segunda coleta não ocorreram precipitações volumosas que propiciassem amostragens. Isso demonstra que para um solo com alta capacidade de campo e com predominância de microporos a velocidade de infiltração da água na coluna do solo é dependente do volume de chuva precipitado (Lewan et al., 2009).

Na primeira amostragem coletou-se água até a profundidade de 30 cm para os lisímetros 1 e 4 e até aos 45 cm para os lisímetros 2 e 3. As concentrações encontradas para os herbicidas estavam acima do permitido pela Resolução Nº 357 do CONAMA (CONAMA, 2005). O fato dos herbicidas terem sido lixiviados até uma profundidade considerável em dois dias de chuva é explicado pelos seguintes motivos: grande volume de água precipitado logo após a aplicação dos herbicidas, baixa sorção dos herbicidas no solo, afinidade com a água e fluxo preferencial.

Na primeira coleta observa-se que as concentrações de alachlor e s-metolachlor, em todos os lisímetros, na profundidade de 15 cm apresentaram proximidade nas concentrações encontradas, no entanto, a partir da profundidade de 30 cm têm-se variações contrastantes. As camadas profundas são mais estruturadas, tornando o fluxo de água mais heterogêneo. Esse fluxo dependerá da compactação dos grânulos do solo e da existência de fendas que propiciem o fluxo preferencial. No trabalho de Reichenberger et al., 2002 os autores relatam que o fluxo preferencial foi o principal fator no movimento de pesticidas no solo estudado.

Na segunda amostragem, após 60 dias da aplicação, apenas o s-metolachlor foi encontrado em concentrações acima do limite de quantificação (LQ), inclusive na profundidade de 60 cm nos lisímetros L1 e L2, o que denota

a uma considerável persistência e alto potencial de lixiviação deste herbicida ao longo do tempo no solo e condições ambientais estudados, Dores et al., 2009, encontraram resultados semelhantes para o s-metolachlor, realizando o seu trabalho em outra região do Estado de Mato Grosso.

Para averiguar qual dos herbicidas apresentou maior potencial de lixiviação foi preciso padronizar um valor de referencia, o qual foi obtido fazendo-se a razão das massas dos herbicidas ($m_{alachlor}/m_{s-metolachlor}$) que foram aplicados em cada lisímetro, e assim obteve-se o valor igual a 2,33(Tabela 7). Desta forma, foi feita a razão das massas dos herbicidas lixiviados para cada profundidade. No entanto, na segunda coleta em alguns coletores encontrou-se s-metolachlor numa concentração acima do limite de quantificação (LQ), mas o alachlor não foi encontrado em concentrações acima do limite de detecção (LD) ou em alguns casos acima do LQ. Por isso, não foi possível fazer essa análise para a segunda amostragem.

Os resultados encontrados, exceto no L1 á uma profundidade de 30 cm, foram inferiores ao índice de 2,33 indicando que em razão de massa o s-metolachlor lixiviou mais que o alachlor, confirmando os dados obtidos nos ensaios de sorção e do modelo RF.

Tabela 7: Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de alachlor e s-metolachlor lixiviado.

Coleta	Coletor	Alachlor ($\mu\text{g L}^{-1}$)				S-metolachlor ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Razão ($m_{\text{alachlor}}/m_{\text{s-metolachlor}}$)			
		L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4
1ª Coleta	15	131,85	104,80	113,2	113,18	73,75	61,00	123,84	69,58	1,79	1,71	0,91	1,63
	30	41,02	237,98	3,75	59,63	11,23	153,64	2,93	33,66	3,65	1,55	1,30	1,77
	45	NC	19,90	30,32	NC	NC	11,08	28,29	NC	—	1,80	1,07	—
	60	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	—	—	—	—
2ª Coleta	15	ND	D	ND	ND	D	0,37	1,01	D	—	—	—	—
	30	ND	D	ND	ND	0,31	0,59	ND	0,30	—	—	—	—
	45	ND	ND	ND	ND	D	D	0,30	ND	—	—	—	—
	60	ND	ND	ND	ND	0,43	D	0,25	ND	—	—	—	—

^D detectado; ND não detectado; ^{NC} não coletado.

5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos conclui-se que é possível quantificar o potencial de lixiviação dos herbicidas usando técnicas de abordagem indireta para complementarem os resultados encontrados em um experimento feito no campo.

Nas condições ambientais em que os estudos foram conduzidos, os herbicidas alachlor e s-metolachlor apresentaram alto potencial de lixiviação no solo estudado. No caso do s-metolachlor a lixiviação pode ocorrer até períodos de tempo iguais ou superiores a 60 dias. A profundidade de lixiviação foi dependente da intensidade das chuvas e do fluxo preferencial.

Os resultados deste trabalho ajudam a explicar a presença do s-metolachlor em mananciais de água do estado de Mato Grosso.

CAPÍTULO 2 – EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E SORTIVAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO

RESUMO

Neste trabalho avaliaram-se as hipóteses relacionadas ao uso do carvão vegetal, produzido em carvoaria, como um condicionador do solo e agente mitigador na lixiviação do herbicida ametryn. Um planejamento experimental, com fatorial de 2⁴ completo, foi delineado para averiguar como a adição do carvão em dois níveis de concentração e granulometria podem afetar as propriedades químicas e sortivas de um Latossolo vermelho (LV) com e sem adição de calcário. Os efeitos dos fatores e suas interações foram averiguados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) com base nos gráficos de Pareto. A concentração de fósforo no solo não sofreu alterações estatisticamente significativas com a adição de carvão. O sistema formado por solo e 5% de carvão com diâmetro igual ou inferior a 0,1 mm sem a adição de calcário teve influências significativas nas propriedades químicas do solo, proporcionando um aumento em média de 47, 44 e 253 % nas concentrações de cálcio, magnésio e potássio respectivamente, e elevou o pH, o teor de matéria orgânica, e a concentração de cátions trocáveis no solo. Este mesmo sistema alterou de forma significativa o comportamento sortivo do solo o que proporcionou um aumento de 4 vezes a adsorção do herbicida ametryn. O uso concomitante de carvão vegetal e calcário não apresentou interações estatisticamente significativas. O carvão vegetal produzido em carvoaria pode ser utilizado como um condicionador do solo estudado e agente mitigador da lixiviação do herbicida ametryn.

Keywords: ametryn; carvão vegetal; mitigação; solo; sorção.

ABSTRACT

Effects of charcoal on chemical and sorption characteristics of Oxisols

This study evaluated hypotheses related to the use of coal-mined charcoal as a soil amendment and as a herbicide (Ametryn) leaching mitigator. An experimental design, 2^4 complete factorial, was delineated to evaluate the effect of the addition, concentration and particle size of charcoal on Oxisols' chemical and sorption properties, with and without liming. Effects and interactions were statistically evaluated using analysis of variance (ANOVA), based on Pareto charts. The results showed that phosphorus concentration in soils was not statistically altered with charcoal addition. The system comprising soil and 5% charcoal (particle size $\leq 0,1$ mm) without liming, significantly influenced soil chemical properties, increasing calcium, magnesium and potassium concentrations by 47%, 44% and 253%, respectively. It also increased the pH, organic matter content and cation exchange capacity of soils. The same system significantly increased the sorption characteristics of soil, as evaluated in the adsorption of the herbicide Ametryn. The concomitant use of charcoal and limestone did not present statistically significant interactions. Charcoal produced in coal mines can amend soils to mitigate herbicide (Ametryn) leaching.

Keywords: ametryn; charcoal; mitigation; soil; sorption.

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos produtos, técnicas e tecnologias que visam o aumento da produtividade agrícola é intensa, visto a crescente demanda por alimentos. Esta crescente demanda está associada à necessidade de abastecer a população mundial com alimentos de qualidade com o mínimo de agressão ao meio ambiente. Dentro deste cenário o carvão vegetal surge, dentro de uma grande expectativa, como um insumo agrícola promissor. Inúmeros e recentes trabalhos publicados em importantes revistas científicas abordam o uso do carvão vegetal como um condicionador do solo, fato impulsionado pela busca da mimetização das *Terras Pretas de Índio da Amazônia* (Madari et al., 2012; Mankasingh et al., 2011; Novotny et al., 2009; Oguntunde et al., 2004).

Solos antropogênicos (Anthroposols) conhecidos como *Terras Pretas de Índio (TPI)* são solos encontrados na região amazônica. Esses solos são resultantes da atividade humana no período pré-colombiano (Lehmann, 2009; Novotny et al., 2009). Este tipo de solo tem como principal característica alto nível de fertilidade o que lhe confere alta produtividade agrícola (Novotny et al. 2009; Downie et al., 2011). Esta singularidade dos solos TPI vem sendo atribuída à presença de concentrações elevadas de matéria orgânica carbonizada que em algumas regiões da Amazônia Central chega a 50 ton de carvão por hectare (Glaser and Birk, 2012). A essa matéria orgânica pode ser atribuída a retenção dos nutrientes do solo, impedindo suas perdas por lixiviação. Além disso, o carvão favorece o aumento do pH e da capacidade de troca iônica (Laird et al., 2010; Yuan et al, 2011).

O carvão presente nesse solo (TPI) é o resultado da conversão termoquímica da madeira ou biomassa em um produto com baixo teor de O e H e rico em C aromático conferindo-lhe características recalcitrantes e resistentes à decomposição biológica (Awad et al. 2012; Glaser and Birk 2012; Lehmann, Gaunt, and Rondon 2006; Zimmerman, Gao, and Ahn 2011).

É crescente o número de trabalhos que investigam a hipótese do carvão vegetal ou carvão de biomassa ser utilizado como um condicionador do solo e esses estudos sugerem que a incorporação de carvão vegetal melhora a

fertilidade do solo (Asai et al., 2009; Enders et al., 2012; Jeffery et al., 2011; Laird et al., 2010; Oguntunde et al., 2004; Yuan et al., 2011). Mas, somente os dados obtidos até o momento não são suficientes para viabilizar a utilização do carvão vegetal em maior escala nas lavouras. Há muito o que estudar sobre a influencia do mesmo nas propriedades física, química e sortiva do solo. A popularização do carvão vegetal como um importante insumo agrícola seria um fator econômico importante para o país, que produz 1/3 de toda produção mundial do insumo deste material (Santos and Hatakeyama, 2012).

Uma ação secundária do carvão condicionado no solo pode ser atribuída à sua ação mitigadora evitando a lixiviação de agrotóxicos através do perfil de solo e com isso diminuindo a contaminação de águas subterrâneas (Delwiche, Lehmann, and Walter 2014; Larsbo, et al., 2013; Si, et al., 2011). A adição do carvão ao solo altera o comportamento das moléculas de agrotóxicos, sendo observado o aumento da adsorção destes compostos nos solos condicionados (Cabrera et al. 2014; Cabrera et al. 2011; Chao, Mi-dao, and You-bin 2010; Lou et al. 2011; Nag et al. 2011; Si et al. 2011; Sun et al. 2011; Yao et al. 2012).

As propriedades físico-químicas do carvão influenciam o processo de sorção de alguns agrotóxicos. Foi verificado que carvões com área específica menor não apresentaram bons resultados na sorção de alguns herbicidas (Cabrera et al., 2011; Zheng et al., 2010) e a alteração do pH do solo pela adição do carvão favoreceu a adsorção do biocida tributyltin (Fang et al., 2010).

Na obtenção do carvão, vários são os fatores que podem contribuir para que o mesmo tenha características específicas. Por exemplo, a origem da matéria orgânica e a temperatura de pirólise podem definir as propriedades físico-químicas do carvão, como pH, área específica e a relação de C:H:O (Ahmad et al., 2012; Bergeron et al., 2013; Cantrell et al., 2012; Peng et al., 2011).

No Brasil, 75% dos carvões são produzidos artesanalmente, utilizando-se madeira de mata nativa ou de reflorestamento (Santos and Hatakeyama, 2012). Nesse processo são obtidos carvões com características físico-químicas heterogêneas. Essa heterogeneidade justifica a necessidade de estudar o comportamento deste tipo de carvão como condicionador de solo e agente mitigador da lixiviação de pesticidas.

Neste trabalho procurou-se avaliar as hipóteses relacionadas ao uso do carvão vegetal, produzido artesanalmente, como um condicionador do solo e agente mitigador na lixiviação de agrotóxicos. Para tanto, fez-se o uso de ferramentas quimiométricas e tratamento estatístico para obter a melhor condição de uso do carvão vegetal, e compreender os seus efeitos no solo. Os fatores avaliados foram: adição, concentração e a granulometria do carvão. O herbicida ametryn foi empregado para avaliar as propriedades sortivas do solo. Este herbicida foi escolhido por ser um dos mais utilizados em culturas de cana de açúcar no Brasil e por apresentar potencial para contaminar águas subterrâneas (Andrade et al., 2010).

2 OBJETIVO

Estudar os efeitos da adição de carvão vegetal nas propriedades químicas e sortivas de um Latossolo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Padrões e Reagentes

Padrão analítico do ametryn PESTANAL[®] (98,5% de pureza) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Germany). Acetonitrila grau HPLC (LiChrosolv[®] - Merck, Germany) foi utilizada como solvente. Foi preparada uma solução estoque de ametryn (1000 mg L⁻¹) em acetonitrila. Também, foi adquirida uma formulação comercial do herbicida ametryn, Gesapax 500[®] - Ciba Geigy (Brasil). Foram utilizados os reagentes azida de sódio e cloreto de cálcio ambos com grau analítico, adquiridos da Synth (Brasil).

3.2 Análise Cromatográfica

O ametryn foi quantificado em um HPLC (modelo Shimadzu LC 20AT, Japão), acoplado a um detector de UV-vis (modelo Shimadzu SPD 20A, Japão). Foi utilizada uma coluna Ascentis[®] C-18, 3 µm, 150 x 4.6 mm. Foram injetados 20 µL da amostra, eluidos em modo isocrático 60:40 ACN:H₂O, fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura constante em 40 °C e comprimento de onda em 230 nm. O tempo de análise foi de 8 min. e o tempo de retenção do ametryn foi de 5 min.

A quantificação do ametryn foi realizada pelo método de calibração externa. A curva analítica foi preparada a partir da diluição da solução padrão de ametryn em acetonitrila.

3.3 Carvão vegetal e amostras de solo

Carvão vegetal produzido em uma carvoaria do estado de Minas Gerais, Brasil, proveniente de reflorestamento com *Eucalyptus*, foi adquirido no comércio local do município de Viçosa, MG, Brasil. O carvão vegetal foi triturado e peneirado obtendo-se duas frações, a primeira contendo partículas com tamanhos entre 0,5 mm e 1 mm e a segunda com partículas iguais ou menores que 0,1 mm. O material triturado e peneirado foi deixado em estufa á 50 °C por 24 h para eliminar a umidade.

Amostra de Latossolo vermelho (LV) foi coletada no campus da Universidade do Estado de Mato Grosso, município de Tangará da Serra, MT, Brasil, isenta de contaminação pelo herbicida ametryn. A amostra de solo foi retirada em profundidade entre 0 e 45 cm. A amostra foi seca ao ar e passada em peneira com malha de 2 mm obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). As propriedades físicas e químicas foram determinadas no laboratório de análises de solo da Universidade Federal de Viçosa seguindo as normas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997).

3.4 Planejamento experimental

Um planejamento experimental, com fatorial de 2⁴ completo, foi delineado para averiguar como a adição do carvão ao solo, em dois níveis de concentração e dois de granulometria, em presença ou ausência de calcário, podem afetar as propriedades químicas e sortivas do LV. Os fatores e níveis investigados estão mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Fatores e níveis investigados no condicionamento do solo com carvão vegetal.

Fatores (código)	Nível	
	-1	+1
Condicionador (A)	Areia	Carvão
Concentração (B)	1 % m/m	5 % m/m
Granulometria do condicionador (C)	≤ 0,1 mm	0,5 -1,0 mm
Adição de calcário (D)	0,00 g	0,11 g

A areia foi empregada como nível inferior da variável condicionador por ser considerado um material inerte.

3.5 Dados e análise estatística

Neste experimento, 9 variáveis foram avaliadas, **Tabela 2**. Os efeitos dos fatores e suas interações nas variáveis foi averiguada estatisticamente por análise de variância (ANOVA) com base nos gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95%, gerados no software Statistica 7.

Tabela 2 – Variáveis dependentes avaliadas na amostra de solo e suas descrições.

Variáveis	Descrição das variáveis
K	Concentração de íons potássio
P	Concentração de fósforo
MO	Teor de matéria orgânica
V	Saturação por bases
pH	pH do solo condicionado ou não com carvão determinado em água destilada.
Ca	Concentração de íons cálcio
Mg	Concentração de íons magnésio
CTC	Capacidade de troca catiônica
K _F	Constante de Freundlich para o herbicida ametryn.

3.6 Montagem do experimento

O carvão vegetal foi triturado e peneirado obtendo-se duas frações com granulometrias: 0,5 mm a 1 mm e ≤ 0,1 mm. A areia também foi peneirada para obter as mesmas granulometrias.

Em recipientes plásticos foram medidas as massas de 1,5 e 7,5 g de carvão ou areia, para as duas granulometrias. Foram adicionados aos recipientes 148,5 e 142,5 g do solo (TFSA) que somados às correspondentes massas do

condicionador (carvão ou areia) obteve-se o total de 150 g de amostra (Figura 1).

A calagem das amostras foi feita com a adição de 0,11 g de calcário agrícola, para 2 g de solo, massa necessária para atingir o índice de saturação por bases (V) de 50% (EMBRAPA, 2004).

A umidade do solo, de todas as amostras, foi ajustada em 70% da capacidade de campo, pela adição de 31,5 g de água destilada.



Figura 1 – Amostras de solo condicionadas com as especificações do planejamento experimental.

As amostras foram deixadas à sombra e em local aberto até obter novamente a terra fina seca ao ar (15 dias). As amostras tiveram algumas propriedades físicas e químicas determinadas no laboratório de análises de solo da Universidade Federal de Viçosa seguindo as normas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997)

3.7 Estudo de sorção

Os ensaios de sorção foram baseados no Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (2000).

Triplicatas das amostras (2 g), descritas no planejamento, foram transferidas para frascos cônicos de vidro para centrifuga (50 mL). A essas amostras foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaN_3 (250 mg L^{-1}) fortificada com o produto comercial do ametryn. Os frascos foram tampados e as amostras foram agitadas em mesa

agitadora orbital (Tecnal TE-420, Brasil) a 180 oscilações por minuto (opm), á uma temperatura de 25 °C ±2. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm (605 x g) durante 5 min. Logo após, 1 mL do sobrenadante foi retirado com uma seringa, filtrado em discos contendo membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com 0,22 µm de porosidade, e analisado por HPLC-UV.

A quantidade do ametryn sorvido no solo foi calculada pela equação $Q_e = (C_i - C_e) \times V/m$, onde Q_e é a quantidade de ametryn sorvido por grama do solo (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial do herbicida na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração do herbicida na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), determinada por HPLC-UV, e V é volume da solução de ametryn adicionado e m é a massa do solo.

3.7.1 Tempo de equilíbrio e isotermas de sorção

Na determinação do tempo de equilíbrio foram utilizadas amostras de solo contendo 5% de areia ou carvão e ambos com a menor granulometria (≤ 0.1 mm) adicionando-se, a cada amostra, uma solução de concentração única de ametryn (10 mg L^{-1}). Os tempos de agitação foram 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15; 18; 21 e 24 horas. O tempo de equilíbrio foi considerado como aquele que a partir do qual não se observou diferenças significativas na quantidade de ametryn adsorvido.

Os ensaios de sorção foram conduzidos com seis concentrações de ametryn (1; 5; 10; 15; 25 e 50 mg L^{-1}) e o tempo de agitação foi de 21 horas. As isotermas de sorção foram ajustadas a equação de Freundlich: $C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$, onde K_F ($(\text{mg L g}^{-1})^{1/n}$) é o coeficiente de sorção e $1/n$ é o grau de não-linearidade da adsorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades do solo

O solo utilizado foi classificado como um Latossolo vermelho distroférico com textura argilosa (Santana et al., 2012) com pH, teores de matéria orgânica, índice de saturação e capacidade de troca catiônica baixos. Algumas propriedades físicas e químicas do solo encontram-se na **tabela 3**.

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do Latossolo vermelho.

Latossolo vermelho distroférico – Caracterização Química									
pH		P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	MO ^a	V ^b	CTC ^c
H ₂ O	KCl	(mg/dm ³)		(cmol _c /dm ³)			(%)		(cmol _c /dm ³)
5.71	5.10	0.31	30.0	0.34	0.16	0.00	3.23	15.3	0.60
Latossolo vermelho distroférico – Caracterização Física									
E.U. ^d		Ds ^e		Areia	Silte	Argila	Classe		
(kg/kg)		(g cm ⁻³)		(g kg ⁻¹)			Textural		
0.301		1.00		260	160	580	Argiloso		

^a matéria orgânica; ^b saturação de bases; ^c capacidade de troca catiônica efetiva; ^d equivalente de umidade; ^e densidade do solo.

4.2 Resultados do planejamento experimental

Os resultados obtidos no planejamento experimental são apresentados na **Tabela 4**. A adição de carvão vegetal alterou significativamente algumas características químicas do solo, com destaque para as combinações 4 e 12.

Devido à acidez e baixa fertilidade de solos, é uma prática comum os produtores fazerem a incorporação de calcário ao solo para corrigir a acidez e aumentar a concentração de macronutrientes como Mg e Ca (EMBRAPA, 2004). A inclusão da adição de calcário como um dos fatores estudados (combinações de 9 a 16) foi feita no intuito de averiguar como um solo condicionado com carvão se comporta após a incorporação de calcário.

Comparando os resultados obtidos na combinação 4 com os da combinação 9, que não tem carvão mas tem a adição de calcário, observa-se

que ambos apresentaram resultados semelhantes para pH e V (saturação de bases), sendo que a combinação 4 proporcionou, também, um aumento considerável na concentração de K e um acréscimo no teor de matéria orgânica. O experimento 9 teve resultados melhores para as concentrações Ca e Mg, o que já era esperado, uma vez que essas espécies foram incorporadas.

Pelos gráficos de Pareto, figura 1, é possível fazer melhores análises dos efeitos de cada um dos fatores. Estatisticamente o fósforo foi à única variável em que nenhum dos fatores avaliados apresentou efeitos significativos.

A interação entre o carvão e o calcário (fator A×D) não foi significativo para as variáveis estudadas, exceto CTC. Isto significa que o carvão vegetal estudado não interfere na ação do calcário quando este é adicionado ao solo condicionado, o que não impossibilita o uso concomitante de ambos.

A adição de calcário foi um fator que apresentou efeitos significativos nas variáveis pH, V, Ca, Mg e CTC. Esses resultados mascararam os efeitos do carvão nas propriedades químicas do solo. Por este motivo novos gráficos de Pareto foram elaborados, considerando apenas as combinações de 1 à 8, retirando-se o fator adição de calcário (Figura 2).

Os resultados obtidos com os novos gráficos de Pareto mostram que de modo geral, a adição e o aumento da concentração de carvão vegetal no solo tiveram efeitos significativos nas variáveis estudadas, com exceção do fósforo. O aumento da granulometria do carvão vegetal apresentou efeito significativo negativo, uma vez que a sua área superficial é menor se comparado com as partículas de tamanho $\leq 0,1$ mm. Esse resultado demonstra que o tamanho das partículas do carvão vegetal é um fator determinante para a melhoria da fertilidade do solo.

A adição de carvão vegetal ao solo aumentou o pH do mesmo devido a sua natureza alcalina. Durante a produção do carvão vegetal a carbonização da celulose e hemicelulose, até 300 °C, leva à formação de grupos carboxílicos e fenólicos protonados. Quando se ultrapassa esta temperatura, ocorre a separação da fração inorgânica (sais alcalinos) da matriz orgânica. Os metais desses sais interagem eletrostaticamente com os grupos ácidos favorecendo a sua desprotonação conferindo ao carvão vegetal um caráter alcalino. O efeito final é dependente da matéria-prima que lhe dá origem e as condições de

pirolise, como tempo e temperatura de combustão (Cabreria et al., 2014; Ahmad et al. 2013; Ahmad et al. 2012; Cantrell et al. 2012; Enders et al. 2012; Laird et al. 2010; Shinogi & Kanri, 2003).

O carvão vegetal adicionado foi provedor de macronutrientes ao solo proporcionando um aumento de 47, 44 e 253 % nas concentrações de cálcio, magnésio e potássio respectivamente. Resultados de outros autores que investigaram os efeitos do carvão nas propriedades químicas do solo confirmam essa aptidão do carvão vegetal (Mankasingh et al., 2011; Oguntunde et al., 2004; Omil et al., 2013; Petter et al., 2012). A alta concentração de K disponibilizada pelo carvão é consequência da composição majoritária da sua fração inorgânica por este elemento nas madeiras das árvores do gênero *Eucalyptus*, seguido pelo cálcio e magnésio. As concentrações dos elementos no carvão vegetal podem variar, pois os mesmos dependem do solo e condições climáticas de onde ocorre o plantio destas árvores (Fredo et al., 2009).

Estes estudos mostraram que a adição de carvão nas condições da combinação 4 (5% de carvão e granulometria $\leq 0,1$ mm) pode ser usada para aumentar o pH, CTC, V e o teor de matéria orgânica do solo. Apesar desta combinação, também, aumentar as concentrações de Ca e Mg, o calcário continua sendo a principal fonte destes macronutrientes. O carvão vegetal utilizado neste experimento pode ser usado para substituir a adubação potássica.

Tabela 4 – Resultados de cada variável estudada para cada combinação de fatores e seus respectivos desvios padrão.

Combinções	Fatores				Variáveis							
	A	B	C	D	K	P	MO	V	pH	Ca	Mg	CTC
					mg/dm ³		%			cmol _c /dm ³		
1	-1	-1	-1	-1	29,0 ±0,5	0,30 ±0,01	3,17 ±0,09	12,30 ±0,28	5,58 ±0,03	0,33 ±0,01	0,18 ±0,02	0,58 ±0,01
2	1	-1	-1	-1	44,5 ±3,5	0,30 ±0,01	3,17 ±0,23	14,35 ±0,92	5,73 ±0,04	0,36 ±0,02	0,19 ±0,02	0,66 ±0,05
3	-1	1	-1	-1	29,5 ±0,7	0,30 ±0,07	3,10 ±0,07	13,45 ±0,78	5,79 ±0,02	0,35 ±0,01	0,19 ±0,01	0,61 ±0,01
4	1	1	-1	-1	106,5 ±0,7	0,40 ±0,07	3,72 ±0,12	24,90 ±1,27	5,95 ±0,07	0,50 ±0,01	0,23 ±0,01	1,00 ±0,02
5	-1	-1	1	-1	26,0 ±1,4	0,30 ±0,02	3,10 ±0,01	13,20 ±1,00	5,75 ±0,01	0,34 ±0,01	0,20 ±0,04	0,60 ±0,04
6	1	-1	1	-1	34,5 ±0,7	0,40 ±0,06	3,23 ±0,01	14,00 ±0,42	5,75 ±0,04	0,34 ±0,01	0,21 ±0,01	0,64 ±0,02
7	-1	1	1	-1	19,0 ±1,5	0,20 ±0,01	2,97 ±0,18	11,55 ±0,35	5,73 ±0,01	0,31 ±0,01	0,16 ±0,01	0,52 ±0,01
8	1	1	1	-1	45,0 ±4,2	0,40 ±0,04	3,23 ±0,01	16,70 ±0,99	5,81 ±0,01	0,33 ±0,01	0,20 ±0,01	0,63 ±0,03
9	-1	-1	-1	1	17,0 ±1,4	0,30 ±0,02	3,10 ±0,20	25,95 ±1,20	5,93 ±0,04	0,79 ±0,08	0,38 ±0,03	1,21 ±0,04
10	1	-1	-1	1	25,5 ±2,1	0,25 ±0,04	3,30 ±0,10	26,85 ±2,19	6,04 ±0,04	0,76 ±0,05	0,39 ±0,04	1,21 ±0,08
11	-1	1	-1	1	13,5 ±0,7	0,35 ±0,04	3,04 ±0,10	25,60 ±0,71	5,98 ±0,01	0,76 ±0,03	0,39 ±0,01	1,19 ±0,02
12	1	1	-1	1	61,5 ±3,5	0,50 ±0,07	3,88 ±0,10	35,10 ±3,39	6,18 ±0,04	0,87 ±0,01	0,37 ±0,01	1,40 ±0,02
13	-1	-1	1	1	14,0 ±1,4	0,20 ±0,07	2,78 ±0,10	24,20 ±4,24	5,97 ±0,05	0,66 ±0,06	0,32 ±0,07	1,01 ±0,06
14	1	-1	1	1	15,5 ±0,7	0,23 ±0,02	2,84 ±0,10	26,00 ±0,20	5,97 ±0,02	0,66 ±0,01	0,32 ±0,01	1,02 ±0,02
15	-1	1	1	1	19,5 ±2,1	0,25 ±0,11	2,84 ±0,37	30,90 ±1,41	6,05 ±0,10	0,78 ±0,06	0,34 ±0,05	1,17 ±0,08
16	1	1	1	1	44,0 ±3,5	0,25 ±0,04	2,65 ±0,10	31,60 ±1,56	6,14 ±0,08	0,63 ±0,04	0,27 ±0,03	1,07 ±0,08

(A) condicionador, (B) concentração, (C) granulometria, (D) adição de calcário

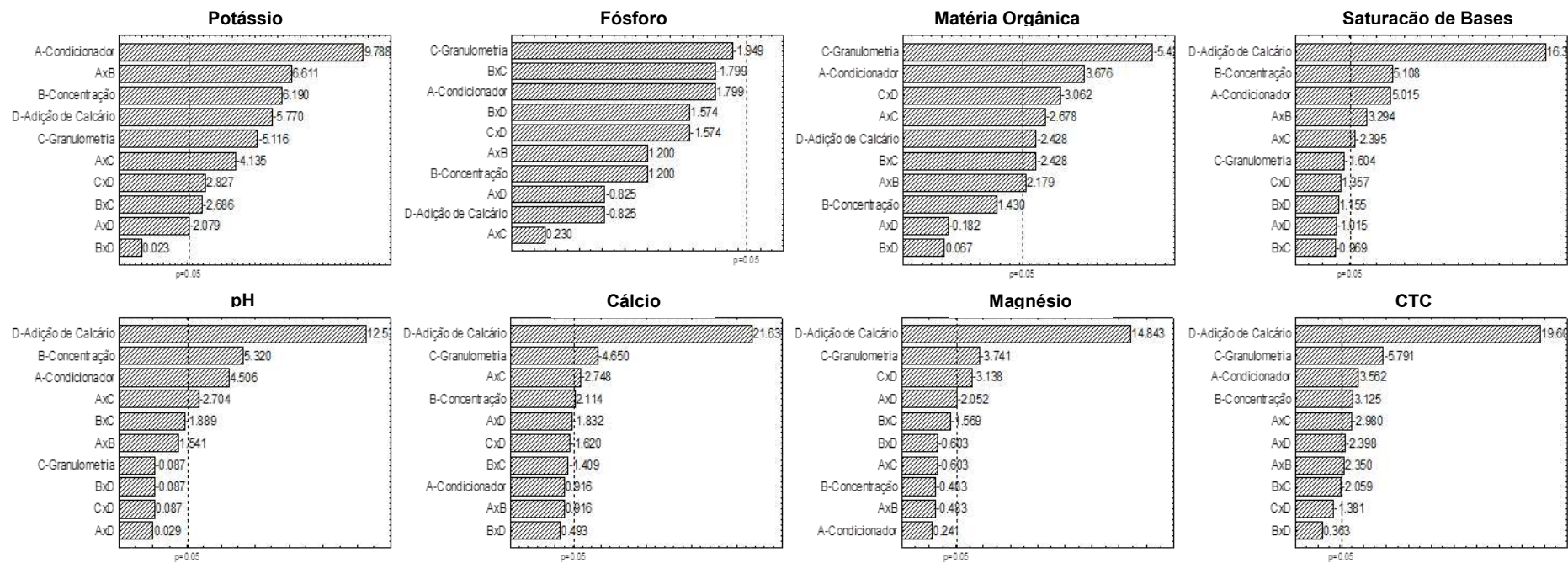


Figura 2 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para os efeitos dos fatores, condicionador (A), concentração (B), granulometria (C) e adição de calcário (D), nas propriedades químicas do solo.

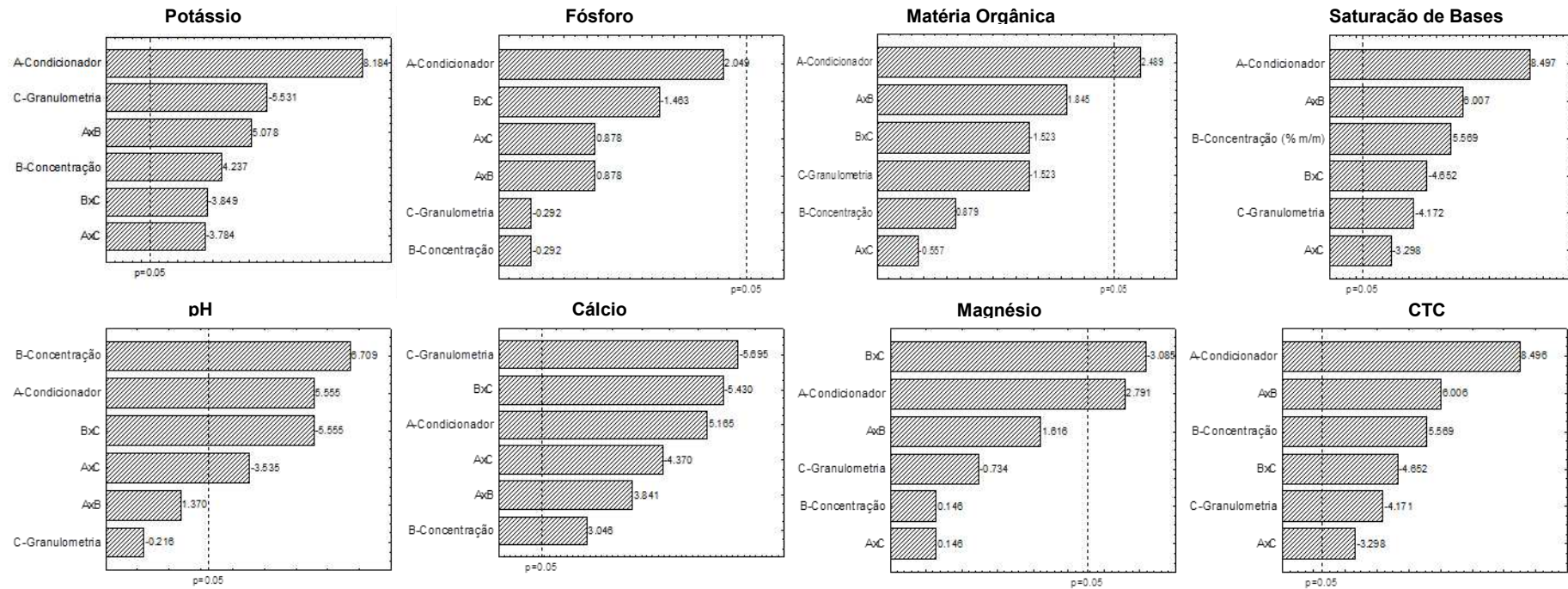


Figura 3 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para as combinações de 1 á 8, e os fatores, condicionador (A), concentração (B) e granulometria (C) nas propriedades químicas do solo.

4.3 Resultados do estudo de sorção

4.3.1 Tempo de equilíbrio

Tanto no solo em que foi adicionado areia quanto no solo que foi adicionado carvão a etapa inicial de sorção foram similares (Figura 3). Observa-se, no entanto, que a quantidade de ametryn adsorvida é maior na presença do carvão. O equilíbrio foi estabelecido após 8 h de agitação. Para os ensaios de sorção foi escolhido um tempo de 21 h.

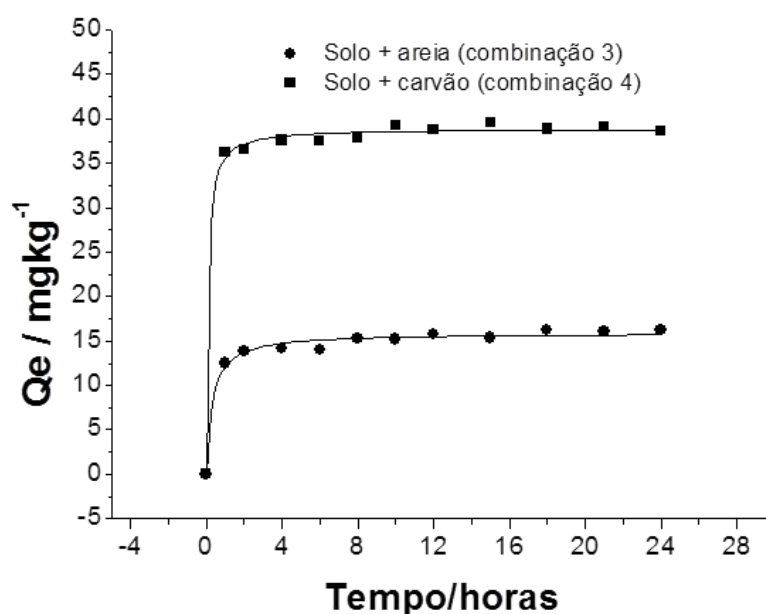


Figura 4 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em solo contendo 5% de areia com granulometria $\leq 0,1$ mm (combinação 3), e em solo contendo 5% de carvão com granulometria $\leq 0,1$ mm (combinação 4).

4.3.2 Ensaios de sorção

A sorção para todas as combinações se ajustaram a isoterma de Freundlich apresentando boa correlação com R^2 superior á 0.98, confirmando que o processo de sorção ocorre em superfície heterogênea (Yang, 1998). A adsorção do herbicida ametryn foi afetada significativamente pelo condicionamento do solo com carvão. A combinação 4 e 12 apresentaram valores de K_F , em média, quatro vezes maiores que a combinação 1 (tabela 5).

Tabela 5 - Resultados da adsorção do ametryn para cada combinação de fatores e seus respectivos desvios padrão.

Combinações	Fatores				K _F	1/n	R ²
	A	B	C	D			
1	-1	-1	-1	-1	4,68 ±0.25	0,91 ±0.01	0,9981 ±0.0023
2	1	-1	-1	-1	6,12 ±0.21	0,83 ±0.01	0,9990 ±0.0004
3	-1	1	-1	-1	4,57 ±0.17	0,91 ±0.05	0,9972 ±0.0022
4	1	1	-1	-1	18,54 ±0.21	0,56 ±0.01	0,9971 ±0.0012
5	-1	-1	1	-1	4,70 ±0.35	0,90 ±0.02	0,9987 ±0.0001
6	1	-1	1	-1	4,83 ±0.33	0,90 ±0.01	0,9977 ±0.0026
7	-1	1	1	-1	5,00 ±0.42	0,90 ±0.01	0,9964 ±0.0015
8	1	1	1	-1	5,57 ±0.40	0,86 ±0.04	0,9956 ±0.0006
9	-1	-1	-1	1	4,85 ±0.20	0,94 ±0.02	0,9981 ±0.0001
10	1	-1	-1	1	6,31 ±0.10	0,88 ±0.04	0,9844 ±0.0153
11	-1	1	-1	1	4,89 ±0.17	0,94 ±0.01	0,9982 ±0.0006
12	1	1	-1	1	20,06 ±0.34	0,57 ±0.01	0,9855 ±0.0163
13	-1	-1	1	1	4,35 ±0.32	0,96 ±0.02	0,9915 ±0.0021
14	1	-1	1	1	4,58 ±0.10	0,96 ±0.01	0,9908 ±0.0063
15	-1	1	1	1	4,23 ±0.12	0,97 ±0.01	0,9959 ±0.0040
16	1	1	1	1	5,02 ±0.08	0,91 ±0.01	0,9894 ±0.0090

(A) condicionador, (B) concentração, (C) granulometria, (D) adição de calcário

O gráfico de Pareto (Figura 4) mostra que a adição e o aumento da concentração de carvão, no solo, são fatores preponderantes para a adsorção do ametryn. Já a granulometria apresentou efeito negativo, isso porque as partículas maiores apresentam menor área específica em relação às partículas de tamanho menor. No trabalho desenvolvido por Chao et al., 2010, também, foi observado que partículas menores de carvão adsorvem mais que as partículas maiores.

Ao fazer a comparação entre as combinações 2 (1% de carvão e granulometria ≤0,1 mm) e 8 (5% de carvão e granulometria 1 - 0,5 mm), 10 (1% de carvão, granulometria ≤0,1 mm e adição de calcário) e 16 (5% de carvão, granulometria 1 - 0,5 mm e adição de calcário) através dos seus resultados de K_F e 1/n é possível entender como a redução da granulometria influencia significativamente no comportamento sortivo do ametryn. Quando se tem uma

concentração menor de carvão e uma granulometria inferior a 0,1 mm que é caso das combinações 2 e 10 o comportamento sortivo será semelhante ao de um sistema que tem uma concentração maior de carvão e granulometria de 1 – 0,5 mm, que é o caso das combinações 8 e 16.

A adição de calcário não teve efeito significativo na adsorção do ametryn. Herbicidas que tem caráter ácido ou básico, fracos, apresentam comportamentos sortivos diferentes no mesmo solo desde que se tenha uma alteração do pH deste solo (Lertpaitoonpan et al., 2009; Sheng et al., 2005). O ametryn é um herbicida com caráter básico ($pK_a = 4,10$), portanto a sua adsorção é dependente do pH do solo. O solo, antes da adição do carvão ou calcário, tem pH acima do pK_a do ametryn, nessa condição o herbicida se encontra na sua forma desprotonada o que desfavorece as interações eletrostáticas com a fração ionizada do solo (Andrade et al., 2010; Kasozi et al., 2012). Por isso a adição de calcário não afetou as concentrações relativas das espécies do herbicida e conseqüentemente não alterou a quantidade adsorvida do mesmo.

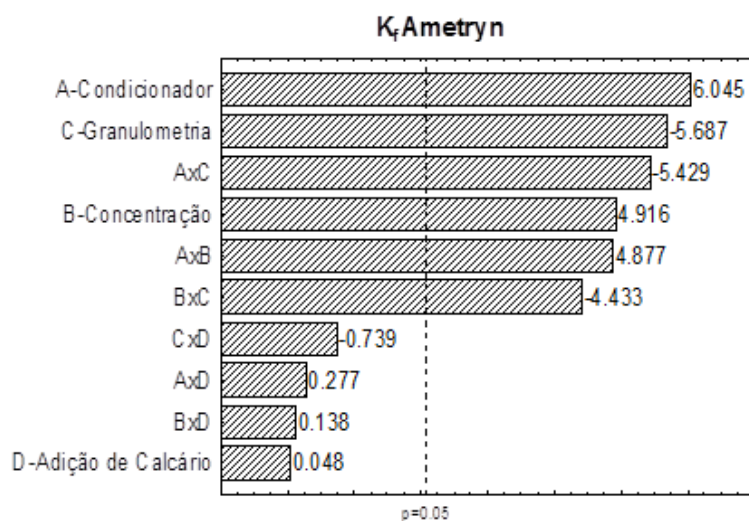


Figura 5 – Análise de variância (ANOVA) por gráficos de Pareto, ao nível de confiança de 95% para os efeitos dos fatores, condicionador (A), concentração (B), granulometria (C) e adição de calcário, na adsorção do ametryn no solo.

A adição de carvão proporcionou um aumento nos sítios sortivos do solo provocando alterações no seu comportamento sortivo.

O parâmetro $1/n$ das isotermas das combinações, onde o condicionador era a areia, foram iguais ou superiores á 0,90, o que demonstra uma tendência linear da isoterma, ou seja a adsorção é proporcional a concentração do

ametryn. Já as isotermas em que o condicionador foi o carvão os valores de $1/n$ foram inferiores à 0,90 adquirindo a configuração de isotermas do tipo L. As isotermas de adsorção do tipo L mostram que inicialmente a molécula é rapidamente adsorvida pelos sítios de maior energia. À medida que esses sítios vão sendo saturados, os sítios de menor energia passam a serem ocupados (Foo and Hameed, 2010; Limousin et al., 2007; Pavlović et al., 2014; Rangabhashiyam et al., 2014). Para exemplificar, na figura 5 encontram-se as isotermas das combinações 3 e 4.

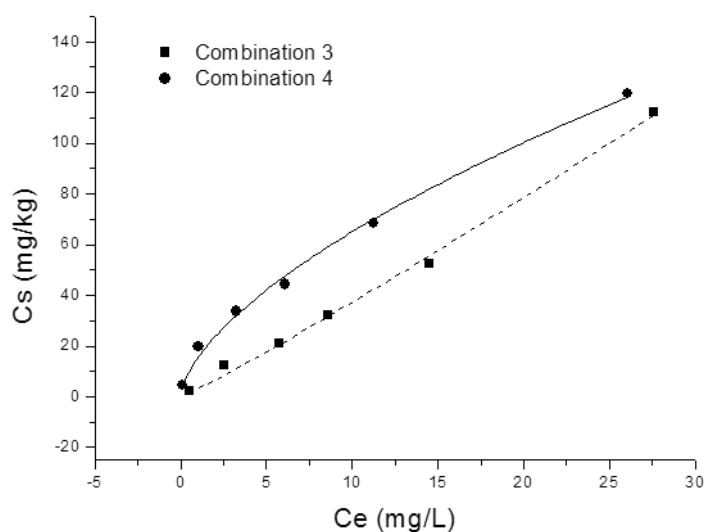


Figura 6 – Isotermas de adsorção do ametryn: combinações 3 e 4.

5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos concluiu-se que os efeitos do carvão nas propriedades químicas e sortivas do solo estudado são, estatisticamente, dependentes da concentração e do tamanho das partículas do mesmo. O calcário e o carvão não apresentaram interações significativas, podendo serem utilizados em conjunto ou não. Com o planejamento fatorial foi possível esboçar uma condição que potencializa o uso do carvão vegetal. A combinação 4 (5% de carvão e diâmetro $\leq 0,1$ mm) proporcionou uma melhora na fertilidade do solo e um aumento na adsorção do herbicida ametryn. Portanto, nestas condições, o carvão vegetal produzido em carvoaria pode ser utilizado como um condicionador dos solos e agente mitigador da lixiviação do herbicida ametryn.

CAPÍTULO 3 – ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DE UM LATOSSOLO CONDICIONADO COM CARVÃO VEGETAL

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi explicar como o carvão vegetal, altera a capacidade de um solo sorver o herbicida ametryn. Foram realizados estudos de sorção usando o método de “*batch equilibrium*”. Os resultados obtidos foram ajustados a três modelos de isoterma de sorção de Freundlich, Langmuir e Sips. Os métodos estatísticos utilizados, para averiguar o ajuste dos modelos, foram a análise do coeficiente de determinação (R^2) e a análise do gráfico de resíduos. Foram estudados três composições de amostras: LV (2,0 g de solo), CA (0,10 g de carvão) e LV-CA5% (1,90 g de solo + 0,10 g de carvão). As três amostras necessitaram de 12 h para alcançarem o estado de equilíbrio. O modelo de Langmuir apresentou o pior ajuste, baixos valores de R^2 e maior amplitude dos erros observados nos gráficos de resíduos. Os valores de R^2 para o modelo de Sips foram próximos aos encontrados para o modelo de Freundlich, os gráficos de resíduos confirmaram a simplificação da isoterma de Sips na isoterma de Freundlich. O parâmetro Q_{m_s} da isoterma de Sips estimou a capacidade sortiva das amostras, onde a amostra CA, apesar de ter apenas 0,10 g de carvão vegetal, apresentou uma capacidade sortiva 1000 vezes maior que a amostra LV. A alteração da isoterma do tipo C para isoterma do tipo L mostra uma ação direta do carvão vegetal no comportamento sortivo do solo. A amostra CA apresentou um K_F 250 vezes maior que o K_F da amostra LV. Na amostra LV-CA5%, em concentrações baixas de ametryn, a sorção ocorre apenas no carvão, a medida que aumenta a concentração do herbicida tende a saturação dos sítios do carvão e a sorção passa a correr nos sítios do solo. Conclui-se que a adição de carvão vegetal em um solo com baixo teor de matéria orgânica irá aumentar sua capacidade sortiva, e desta forma ajudará na mitigação da lixiviação de pesticidas, contribuindo para a manutenção da qualidade das águas subterrâneas.

Palavras chaves: ametryn, carvão vegetal, isotermas, solo, sorção.

ABSTRACT

Sorptive capacity study of a oxisol conditioned with charcoal

The study's objective was to explain how the charcoal alters the sorption ability of the soil to the ametryn herbicide. Sorption studies were performed using the method of batch equilibrium. The results were adjusted at three models, Freundlich, Sips and Langmuir sorption isotherm. Statistical methods used to determine the adjustment of the models were the analysis of the coefficient of determination (R^2) and the analysis of residues chart. Compositions of three samples were studied: LV (2.0 g of soil), CA (0.10 g charcoal) and LV-CA5% (1.90 g soil + 0.10 g charcoal). The three samples required 12 hours to achieve a state of equilibrium. The Langmuir model had the worst adjustment, low R^2 values and higher amplitude of the errors observed in the residual charts. The R^2 values for the Sips model were close to those found for the Freundlich model, the residual charts confirmed the simplification of the Sips isotherm in the Freundlich isotherm. The Q_{mS} parameter estimated the Sips isotherm sorption capacity of the samples, where the sample CA, despite having only 0.10 g of charcoal, showed a sorptive capacity 1000 times bigger than the LV sample. Changing the Type C isotherm to the L-type shows a direct action of the charcoal on sorption behavior of the soil. The CA sample had a K_F 250 times higher than the K_F of the LV sample. In the LV-CA5% sample at low concentrations of ametryn, the sorption occurs only in the charcoal, as the concentration of herbicide increases, it tends to saturation of the charcoal sites and the sorption starts to occur on soil sites. It is concluded that the addition of charcoal in a soil low in organic matter will increase their sorption capacity, and thus help in mitigating pesticide leaching, contributing to the maintenance of the quality of underground waters.

Key words: ametryn, charcoal, isotherms, soil, sorption

1 INTRODUÇÃO

A lixiviação de pesticidas usados em áreas agrícolas é o principal risco de contaminação das águas subterrâneas, e pode vir a prejudicar a saúde do ser humano devido ao uso desta água contaminada (Arias-Estévez et al., 2008). Desenvolver métodos que possam mitigar a lixiviação destes pesticidas torna-se uma prerrogativa para um desenvolvimento agrícola sustentável.

O uso do carvão vegetal ou carvão de biomassa como um condicionador do solo vem sendo difundido como uma possível solução na mitigação de pesticidas (Beesley et al., 2011). O carvão é um material rico em carbono produzido pela pirolise da madeira ou de outras biomassas, apresenta grande área específica e alta afinidade com os princípios ativos dos pesticidas. Muitos estudos reportam que sua capacidade sorviva supera em centenas de vezes a capacidade de o solo sorver os pesticidas (Cabrera et al., 2014, 2011; Cheng et al., 2014; Dechene et al., 2014; Kearns et al., 2014; Lou et al., 2011; Reid et al., 2013; Sun et al., 2011; Xie et al., 2014; Yao et al., 2012).

A sorção de pesticidas no solo é um dos principais mecanismos de retenção destes compostos no solo (Bedmar et al., 2011), por isso entender esse mecanismo ao longo do perfil do solo é de suma importância. A sorção é a relação entre a quantidade do adsorbato sorvido por grama de adsorbente e a quantidade do adsorbato restante em solução no equilíbrio a uma temperatura constante (Rangabhashiyam et al., 2014).

No equilíbrio, a sorção pode ser representada por gráficos conhecidos como isotermas de sorção, esses gráficos ajudam a compreender a relação intrínseca entre o adsorbato e o adsorbente. Existem vários tipos de modelos de isotermas de sorção, e a utilização de cada uma está condicionada a especificidade exigida pelos resultados obtidos nos estudos de sorção (Limousin et al., 2007; Rangabhashiyam et al., 2014).

Este o estudo reportado neste capítulo procurou explicar como o carvão vegetal, produzido em carvoaria, com madeiras de reflorestamento de *Eucalyptus*, altera a capacidade sorviva de um Latossolo vermelho com baixo teor de matéria orgânica. Foram realizados estudos de sorção usando o método de “*batch equilibrium*”. Os resultados obtidos nos estudo de sorção

deste trabalho foram ajustados a três modelos de isoterma de sorção: Freundlich, Langmuir e Sips.

Optar por um modelo de isoterma significa escolher o modelo que apresenta, estatisticamente, o melhor ajuste. Dentre os métodos estatísticos foram utilizados a análise do coeficiente de determinação (R^2) e a análise do gráfico de resíduos, que permite observar o comportamento das variâncias do modelo (Guarheiro et al., 2008; Draper and Smith, 1998).

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar as alterações no comportamento sortivo de um Latossolo após a adição de carvão vegetal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Padrões e reagentes

Padrão analítico do ametryn Pestanal[®] (98,5% de pureza) foi comprado da Sigma-Aldrich Inc. (Steinheim, Germany). Foi preparado uma solução estoque de ametryn (1000 mg L⁻¹) dissolvendo-se a quantidade apropriada do padrão em acetonitrila grau HPLC (LiChrosolv[®] - Merck, Germany). Também, foi adquirida uma formulação comercial do herbicida ametryn, Gesapax 500[®] - Ciba Geigy (Brasil). Foram utilizados os reagentes azida de sódio e cloreto de cálcio ambos com grau analítico, adquiridos da Synth (Brasil).

3.2 Análise Cromatográfica

O ametryn foi quantificado em um HPLC modelo Shimadzu (LC 20AT, Japão), acoplado a um detector de UV-vis modelo Shimadzu (SPD 20A, Japão). Foi utilizada uma coluna Ascentis[®] C-18 3 µm, 150 x 4,6 mm. Foram injetados 20 µL da amostra, e eluidos no modo isocrático 60:40 ACN:H₂O, fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura constante em 40 °C e detecção em 230 nm.

A quantificação do ametryn ocorreu pelo método de calibração externa. A curva analítica foi preparada a partir da diluição da solução padrão de ametryn em acetonitrila.

3.3 Amostras de solo e carvão

Foi utilizado um carvão vegetal proveniente de reflorestamento com *Eucalyptus*, produzido em uma carvoaria e comprado no mercado local. O carvão vegetal foi triturado e peneirado obtendo-se granulometria igual ou

inferior á 0,1 mm. O material triturado e peneirado foi deixado em estufa á 50 °C por 24 h para eliminar a umidade.

Amostra de solo isenta de contaminação pelo herbicida ametryn foi coletada no campus da Universidade do Estado de Mato Grosso, município de Tangará da Serra, estado de Mato Grosso, Brasil. A amostra de solo foi retirada em profundidade entre 0 e 45 cm. A amostra foi seca ao ar e passada em peneira 2 mm obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). As propriedades físicas e químicas foram determinadas no laboratório de análises de solo da Universidade Federal de Viçosa seguindo as normas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997).

3.4 Experimentos de sorção

Os experimentos de sorção foram baseados no Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (2000).

Foram estudados três composições de amostras: Latossolo vermelho (LV), Latossolo vermelho + 5% de carvão vegetal (LV-5%CA) e carvão (CA). Na tabela 1 é discriminada a quantidade de solo e carvão que compõem cada amostra.

Tabela 1 – Composições das amostras utilizadas no estudo do comportamento sortivo do ametryn.

Amostra	Composição da amostra	
	Latossolo vermelho	Carvão
LV	2,00 g	—
LV-CA5%	1,90 g	0,10 g
CA	—	0,10 g

As amostras foram transferidas para frascos para centrifuga (50 mL). Adicionou-se 10 mL de uma solução fortificada com o produto comercial do ametryn, contendo CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaN_3 (250 mg L^{-1}). Os frascos foram tampados e agitados em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-420, Brasil) a 180 oscilações por minuto (opm), á uma temperatura de $25 \text{ °C} \pm 2$. Após a agitação,

as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm (605×g) durante 5 min. Ao final da separação 1 mL do sobrenadante foi retirado com uma seringa e foram filtrados em discos com membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com 0,22 µm de porosidade, e armazenados em vials de 2 mL para serem analisado por HPLC-UV. Para calcular a quantidade do ametryn sorvido no solo foi utilizada a eq. 1.

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (1)$$

Onde Q_e é a quantidade de ametryn sorvido por grama de sorbente (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial do herbicida na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração do herbicida na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), V (L) é volume da solução de ametryn adicionado e m (g) é a massa do solo.

3.4.1 Tempo de equilíbrio

Na determinação do tempo de equilíbrio foram utilizadas as amostras apresentadas na tabela 1, adicionando-se a cada amostra uma solução de concentração única de ametryn (10 mg L^{-1}). Os tempos de agitação foram 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15; 18; 21 e 24 horas. O tempo de equilíbrio foi determinado plotando-se os valores de C_e em função do tempo de agitação. Os experimentos foram realizados em triplicata.

3.4.2 Isotermas de sorção

Os ensaios de sorção foram conduzidos com oito níveis de concentrações de ametryn (1; 5; 10; 15; 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1}) o tempo de agitação foi de 18 horas.

As isotermas de sorção foram ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo de Freundlich

O modelo isotérmico de Freundlich (eq. 2) é um modelo empírico de dois parâmetros que descreve a sorção do adsorbato em multicamadas na superfície heterogênea do adsorbente, com uma distribuição não uniforme do calor de sorção (Foo and Hameed, 2010; Limousin et al., 2007; Pavlović et al., 2014; Rangabhashiyam et al., 2014).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde os parâmetros K_F ($(\text{mg L g}^{-1})^{1/n}$) é a constante de Freundlich que é relativo a capacidade sortiva do adsorbente e $1/n$ é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorbente indicando uma relação não linear entre a concentração da solução e a sorção (Rangabhashiyam et al., 2014).

Modelo de Langmuir

O modelo isotérmico de sorção de Langmuir (eq. 3) representa o equilíbrio na distribuição do adsorbato entre as fases líquida e sólida. O modelo assume que a sorção ocorre em monocamada e em um número finito e homogêneo de sítios, onde a relação é de um adsorbato ocupando um sítio, e a energia de sorção é constante e independe da ocupação dos sítios do adsorbente (Foo and Hameed, 2010; Ghabbour and Davies, 2011; Limousin et al., 2007; Pavlović et al., 2014; Rangabhashiyam et al., 2014).

$$Q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde os parâmetros q_m (mg g^{-1}) é a capacidade de cobertura da monocamada e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Modelo de Sips

O modelo de Sips (eq. 4) é a combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir, e assume que em baixas concentrações segue-se o comportamento do modelo de Freundlich, considerando uma adsorção heterogênea, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (Debrassi et al., 2011; Jeppu and Clement, 2012; Rangabhashiyam et al., 2014)

$$Q_e = \frac{q_m K_S C_e^{a_S}}{1 + K_S C_e^{a_S}} \quad (4)$$

Onde Qm_s (mg g^{-1}) expressa a capacidade máxima de adsorção, K_S (L mg^{-1})^a é a constante de Sips, e a_s é o expoente do modelo de Sips, cujo valor pode variar de 0 á 1.

3.4.3 Análise Estatística

Para verificar a adequação dos modelos avaliaram-se os valores do coeficiente de determinação (R^2), e fez-se a análise dos gráficos de resíduos. O resíduo foi calculado através da diferença entre o valor de Q_e observado e Q_e calculado pela equação do modelo. O gráfico de resíduos foi construído plotando-se os valores dos resíduos em função de C_e .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise do solo

O solo foi classificado como um Latossolo vermelho distroférico com textura argilosa (Santana et al., 2012) que apresenta pH 5,10 em KCl e 3,23 % de matéria orgânica. As propriedades físicas e químicas do solo encontram-se na **tabela 2**.

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do Latossolo vermelho distroférico.

Latossolo vermelho distroférico – Caracterização Química									
pH		P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	MO ^a	V ^b	CTC ^c
H ₂ O	KCl	mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³			%		cmol _c dm ⁻³
5.71	5.10	0.31	30.0	0.34	0.16	0.00	3.23	15.3	0.60
Latossolo vermelho distroférico – Caracterização Física									
E.U. ^d		Ds ^e		Areia	Silte	Argila	Classe		
kg kg ⁻¹		g cm ⁻³			g kg ⁻¹		Textural		
0.301		1.0		260	160	580	Argiloso		

^a matéria orgânica; ^b saturação de bases; ^c capacidade de troca catiônica efetiva; ^d equivalente de umidade; ^e densidade do solo.

4.2 Tempo de equilíbrio e estudo de sorção

A cinética de sorção das três amostras, dentro do período de tempo estudado, mostrou ser rápida e não apresentou alteração significativa no tempo de equilíbrio de adsorção do ametryn (Fig. 1). O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 12 horas.

A quantidade de ametryn sorvida nas amostras CA e LV-CA5% são significativamente maiores que na amostra LV, e foram praticamente idênticas entre si. As explicações para esta similaridade serão discutidas mais a frente, após a apresentação dos resultados dos ensaios de sorção.

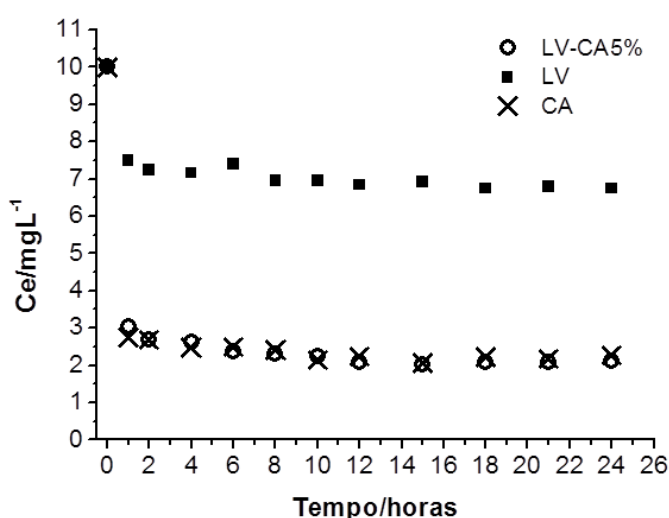


Figura 1 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em três composições de amostras (LV; LV-5%CA; CA).

Os resultados dos ensaios de sorção encontram-se na Tabela 3. O modelo de Freundlich apresentou os melhores valores de R^2 , entre 0,97 e 0,99. O modelo de Langmuir apresentou um bom ajuste apenas para a amostra LV em que o R^2 ficou acima de 0,98, as demais ficaram abaixo de 0,93.

Os valores de R^2 para o modelo de Sips foram próximos aos encontrados para o modelo de Freundlich, sendo que a maior diferença ocorreu na amostra CA. Ao comparar os expoentes que indicam o grau de heterogeneidade desses dois modelos, observa-se que o modelo de Sips reduziu-se ao modelo de Freundlich, devido à igualdade dos valores.

O gráfico de resíduos (Fig.2) permitiu observar o ajuste dos modelos estudados. Na amostra LV as distribuições dos resíduos foram semelhantes. Nas amostras LV-CA5% e CA a amplitude dos resíduos da isoterma de

Langmuir foram maiores que nos dos modelos de Freundlich e Sips, o que comprovou o não ajuste deste modelo para amostras que contem o carvão vegetal. Os gráficos de resíduos confirmaram a simplificação da isoterma de Sips na isoterma de Freundlich visto que os gráficos de resíduos para as três amostras foram similares.

Apesar da isoterma de Sips assumir o modelo de Freundlich, ela traz consigo mais informações sobre o comportamento sortivo das amostras, essas informações ajudam na elucidação de alguns questionamentos e por isso serão utilizados nas discussões de alguns resultados.

Na amostra LV o parâmetro $1/n$ foi igual a 1, mostrando que a sorção do ametryn no solo estudado é linear (isoterma C), nas outras duas amostras o valor deste parâmetro foi menor que 1, indicando uma alta sorção em concentrações baixas, a sorção decresceu com o aumento da concentração de ametryn na solução (isoterma L). A alteração da isoterma C para isoterma L mostra uma ação direta do carvão vegetal no comportamento sortivo do solo (Fig. 3).

Através do parâmetro Qm_s foi possível estimar a capacidade sortiva das amostras, ao comparar os valores observa-se que a amostra CA, apesar de ter apenas 0,10 g de carvão vegetal, apresentou a maior capacidade sortiva, 10000 vezes maior que a amostra LV, isso explica como a adição de 5% de carvão vegetal no solo aumentou substancialmente a sorção do ametryn.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de sorção Freundlich, Langmuir e Sips.

Amostra	Modelo de Sorção									
	Freundlich			Langmuir			Sips			
	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_L	q_m	R^2	K_s	q_{m_s}	a_s
LV	0.9894	1.82	1.03	0.9889	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-5}$	0.9872	$2.01 \cdot 10^{-4}$	8837.02	1.04
LV+5%CA	0.97615	21.51	0.534	0.93854	292.71	0.030	0.97136	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^5$	0.535
CA	0.97103	455.85	0.427	0.90049	3446.59	0.051	0.96523	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$2.50 \cdot 10^7$	0.427

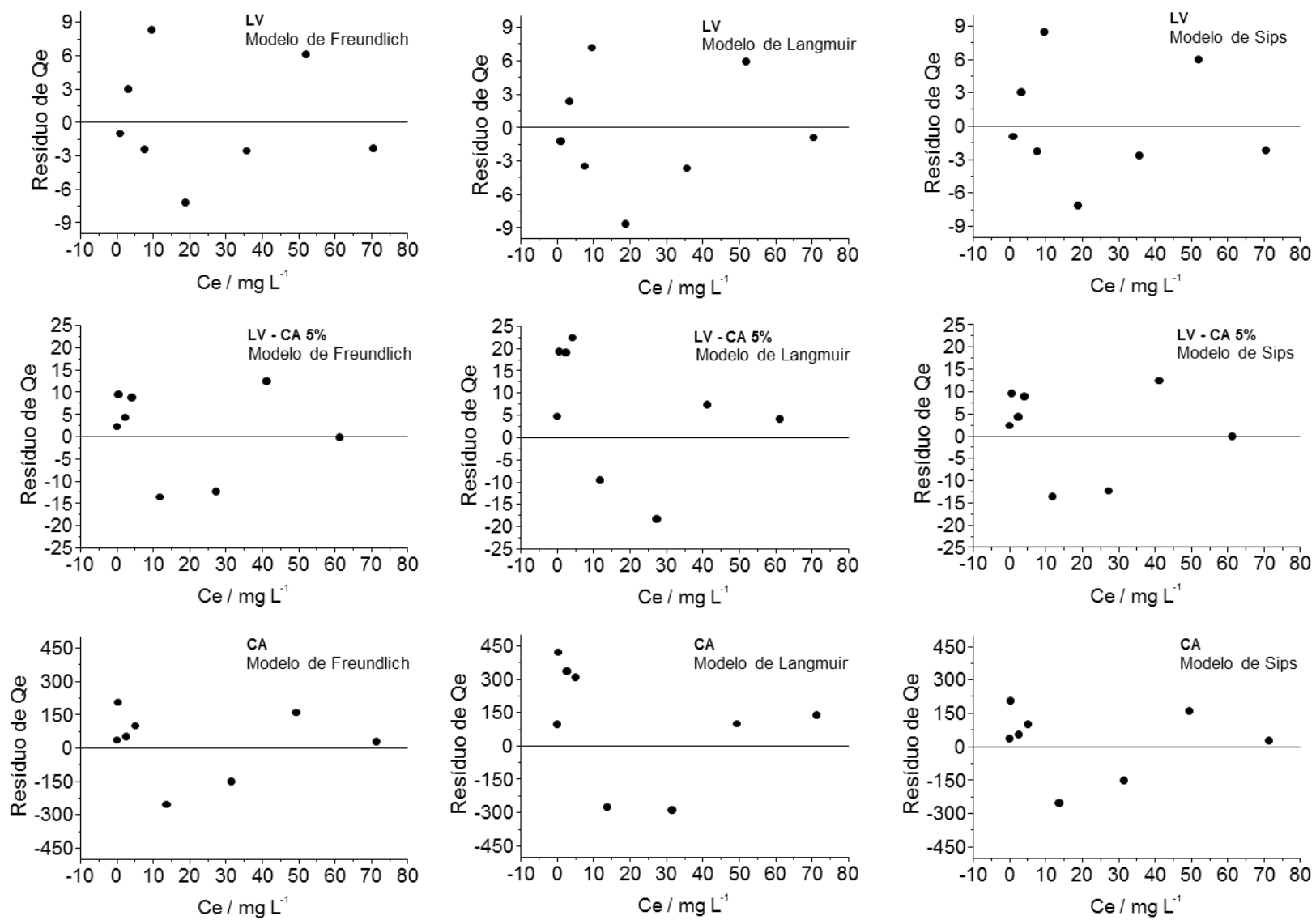


Figura 2 – Gráficos dos resíduos de Q_e para cada amostra e o respectivo modelo isotérmico de sorção.

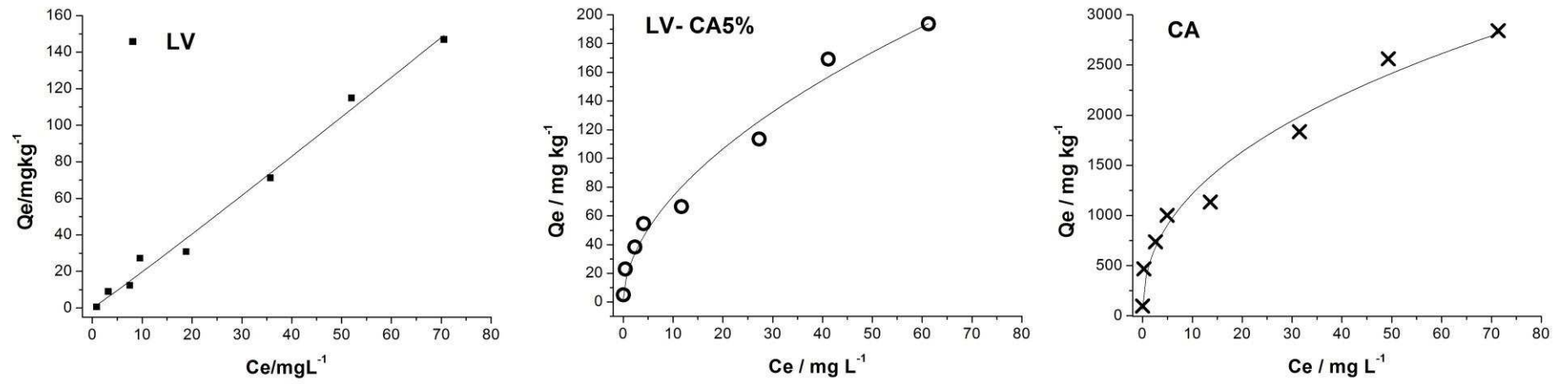
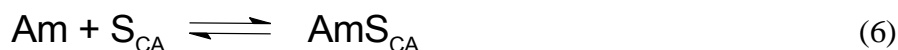


Figura 3 – Isotermas de sorção (modelo de Freundlich) para as amostras LV, LV-CA5% e CA.

O equilíbrio de sorção entre o ametryn em solução (Am) e os sítios ativos do solo (S_{LV}), e os sítios ativos do carvão (S_{CA}) são representados pelas equações 5 e 6.



Na amostra LV o equilíbrio de sorção é representado pela eq. 5, já na amostra CA o equilíbrio é representado pela eq. 6, mas na amostra LV-CA5% temos a coexistência das duas condições de equilíbrio representados por ambas as equações 5 e 6.

Aplicando a lei da ação das massas para as equações 5 e 6, temos:

Amostra LV

$$K_1 = \frac{[AmS_{LV}]}{[Am][S_{LV}]} \quad (7)$$

Amostra CA

$$K_2 = \frac{[AmS_{CA}]}{[Am][S_{CA}]} \quad (8)$$

Amostra LV-CA5%

$$K_1 = \frac{[AmS_{LV}]}{[Am][S_{LV}]} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{[AmS_{CA}]}{[Am][S_{CA}]} \quad (7) \text{ e } (8)$$

A amostra CA apresentou um K_F 250 vezes maior que o K_F da amostra LV, ou seja, uma amostra contendo apenas 0,10 g de carvão tem uma capacidade sorção maior que 2,0 g de solo. Portanto presume-se que na amostra LV-CA5% a sorção ocorre preferencialmente no carvão, o que provocaria uma sorção similar ao da amostra CA. Para provar essa hipótese fez a análise das isotermas de Freundlich para as amostras LV e LV-CA5%. Uma vez que a massa de carvão vegetal é igual em ambas às amostras, a isoterma de Freundlich para a amostra LV-CA5% teve os valores de Q_e reajustados, considerando apenas a massa de carvão que compõem a amostra, e em seguida construiu-se um gráfico contendo as duas isotermas (Fig. 4).

Quando a concentração inicial de ametryn na solução está entre $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ a sorção, em ambas as amostras, são semelhantes e ocorrem nos sítios ativos do carvão, conforme descrito pela equação 8. Por este motivo o estudo do tempo de equilíbrio para as amostras CA e LV-CA5% foram similares, pois a concentração utilizada ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) estava dentro da faixa em que a sorção ocorre apenas no carvão.

A diferenciação no processo sortivo só é observada quando a concentração inicial de ametryn é igual a $25,0 \text{ mg L}^{-1}$, a partir deste ponto a amostra LV – CA5% passa a ter uma sorção maior que a amostra CA, o que significa que acima desta concentração temos as condições descritas pelas equações 7 e 8 ocorrendo simultaneamente, onde os sítios do carvão estão próximos da saturação e o ametryn passa a ser sorvido pelos sítios do solo.

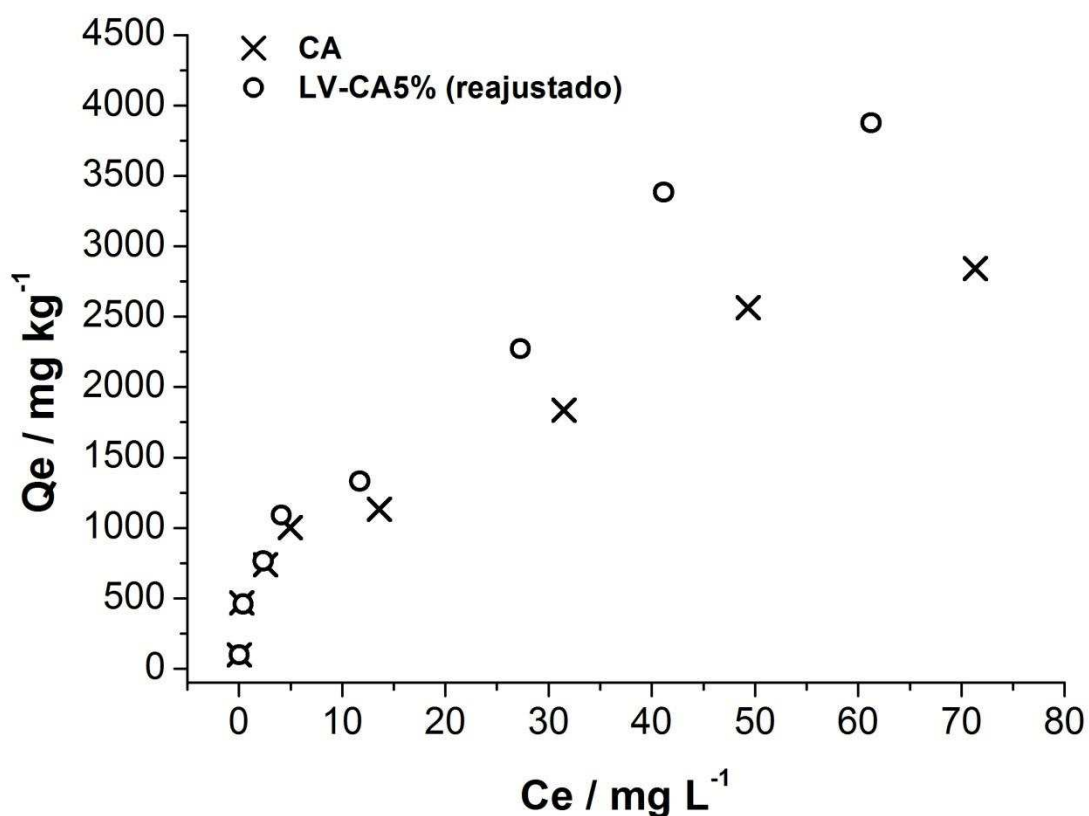


Figura 4 – Comparação das isotermas de Freundlich para as amostras CA e LV-CA5% reajustado.

Com base nesses resultados podemos dizer que, para o solo estudado, em baixas concentrações de ametryn na solução aquosa a sorção ocorre apenas no carvão vegetal presente no solo, quando em concentrações elevadas de ametryn na solução aquosa, a sorção ocorre tanto no carvão vegetal quanto no solo.

A adição de carvão vegetal em um solo com baixo teor de matéria orgânica irá aumentar sua capacidade sortiva, e desta forma ajudará na mitigação da lixiviação de pesticidas, contribuindo para a manutenção da qualidade das águas subterrâneas.

5 CONCLUSÃO

O uso dos gráficos de resíduos é um método estatístico que fornece informações suficientes para determinar o modelo que apresenta o melhor ajuste para avaliar as alterações no comportamento sortivo de um solo condicionado com carvão vegetal. No caso particular deste trabalho o gráfico de resíduos comprovou que o modelo de Sips foi resumido ao modelo de Freundlich. O modelo de Sips proporciona uma estimativa da capacidade sortiva do carvão vegetal. O modelo de Freundlich mostrou-se ser o modelo apropriado para o estudo de sorção de pesticidas em solos condicionados com carvão, devido a heterogeneidade do processo de sorção ocasionado pela competição entre sítios ativos do solo e do carvão. Após a interpretação dos modelos isotérmicos conclui-se que o carvão vegetal alterou significativamente a capacidade sortiva do latossolo vermelho aumentando a sorção do herbicida ametryn neste solo.

CAPÍTULO 4 – LIXIVIAÇÃO E SORÇÃO DOS HERBICIDAS AMETRIN E ATRAZINE EM UM LATOSSOLO CONDICIONADO COM CARVÃO VEGETAL

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi averiguar a ação mitigadora do carvão vegetal produzido em carvoaria, com madeiras de reflorestamento de *Eucalyptus*, na lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine. Foram feitos estudos de sorção/dessorção e lixiviação, com solos contendo 0% 1% e 3% de carvão. Foram construídas colunas de lixiviação com tubos de PVC com 70 cm de altura e 15 cm de diâmetro, nelas foram instaladas canaletas feitas de tubo de PVC com ½ polegada de diâmetro para coletar água. As amostras de águas foram coletadas nas profundidades de 15, 30, 45 e 60 cm. A adição de 3% de carvão reduziu o tempo necessário para atingir equilíbrio do ametryn e atrazine para 8 e 4 h respectivamente. A adição de 1 e 3% de carvão proporcionaram o aumento da sorção e uma diminuição na dessorção do ametryn e atrazine. A alteração no comportamento sortivo foi mais significativa para o ametryn que teve seu K_F dobrado no solo condicionado com 3% de carvão. No solo estudado a adição de 3% de carvão foi capaz de mitigar a lixiviação do ametryn e atrazine. Conclui-se que para o solo estudado recomenda-se o condicionamento com 3% de carvão para ter efetividade na mitigação da lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine.

Palavras chaves: ametryn, atrazine, carvão vegetal, lixiviação, sorção

ABSTRACT

Leaching and sorption of herbicides ametryn and atrazine in a latosol conditioned with charcoal

The objective of this study was to investigate the mitigating action of the charcoal made from reforestation wood of Eucalyptus, in leaching ametryn and atrazine. Sorption/desorption and leaching studies were undertaken in the soil amended 0%, 1% and 3% of charcoal. Leaching columns were constructed of PVC tubes 70 cm high and 15 cm in diameter, in them were installed canals made of the PVC pipe with ½ inch diameter to collect water. The water samples were collected at depths of 15, 30, 45 and 60 cm. The addition of 3% charcoal reduced the time necessary to achieve equilibrium of atrazine and ametryn for 8 and 4 hours respectively. The addition of 1 and 3% charcoal increased the sorption and decreased the desorption of ametryn and atrazine. The change in soil sorption behavior was more significant for the ametryn which had its K_F doubled in the soil amended with 3% carbon. In the soil, the addition of 3% of charcoal was able to mitigate the leaching of atrazine and ametryn. We conclude that for the studied soil it is recommended 3% charcoal conditioning to be effective in mitigating the leaching of the herbicides atrazine and ametryn.

Keywords: ametryn, atrazine, charcoal, leaching, sorption

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, os herbicidas ametryn e atrazine são muito utilizados nas culturas de cana-de-açúcar e milho, e devido ao longo período de uso e ao alto potencial de lixiviação de ambos, estes compostos já são encontrados em água superficial e subterrânea de algumas regiões do Brasil (Armas et al., 2007; Casara et al., 2012; Costa et al., 2008; Dores et al., 2008; Laabs et al., 2002; Nogueira et al., 2012; Silva et al., 2011). Esses compostos apresentam um sério risco ao meio ambiente e a saúde humana, pois são desreguladores endócrinos, citotóxicos e podem alterar o sistema reprodutor de alguns animais (Giusi et al., 2006; Mona et al., 2013; Nevado et al., 2007; Song et al., 2014).

Para diminuir os riscos da contaminação de águas superficiais ou subterrâneas por esses herbicidas, um dos caminhos seria o condicionamento do solo com materiais que aumentem a sorção destes compostos (Sun et al., 2010b). Muitos autores estudaram diferentes materiais orgânicos que proporcionaram o aumento da sorção destes herbicidas e outros pesticidas no solo, Lu et al., 2009 avaliou o uso de nanopartículas recobertas com ácido húmico, Rojas et al., 2013 estudou o uso de esterco de frango, resíduos da produção de óleo de oliva e de lodo de esgoto compostado, mas estudos recentes mostram que o solo condicionado com carvão vegetal ou carvão de biomassa é o que apresenta maior sorção (Zhao et al., 2013; Zheng et al., 2010a). O carvão, produto da carbonização de materiais orgânicos como madeiras e resíduos agrícolas, é um material com alta capacidade sorçiva por ser rico em carbono, poroso e ter grande área de superfície interna (Ahmad et al., 2014).

Alguns trabalhos mostram que o potencial impacto do carvão na lixiviação de pesticidas requer mais estudos para obter resultados mais conclusivos. Fatores como predominância de macroporos no solo, transporte facilitado de coloides e fluxo preferencial podem prejudicar a ação mitigadora do carvão (Delwiche et al., 2014; Larsbo et al., 2013).

O trabalho descrito neste capítulo teve o intuito de averiguar a ação mitigadora do carvão vegetal produzido em carvoaria, com madeiras de reflorestamento de *Eucalyptus*, na lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine.

Foram feitos estudos de sorção/dessorção e lixiviação, com solos contendo 0% 1% e 3% de carvão.

2 OBJETIVO

O objetivo foi estudar o potencial do carvão em mitigar a lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine em um Latossolo vermelho-amarelo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Padrões e reagentes

Padrões analíticos do ametryn PESTANAL[®] (98,5% de pureza) e atrazine PESTANAL[®] (97,4 % de pureza) foram adquiridos com a Sigma-Aldrich Inc. (Steinheim, Germany). Foi preparado uma solução estoque de ametryn (1000 mg L⁻¹) e outra de atrazine (1000 mg L⁻¹) dissolvendo-se uma quantidade apropriada dos padrões em acetonitrila grau HPLC (LiChrosolv[®] - Merck, Germany. Também, foi adquirida a formulação comercial de cada herbicida, ametryn Gesapax 500[®] - Ciba Geigy (Brasil) e atrazine Gesaprim 500[®] - Ciba Geigy (Brasil). Foi utilizado água purificada em um sistema Milli-Q da Merck Millipore (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Foram utilizados os reagentes azida de sódio e cloreto de cálcio ambos com grau analítico, adquiridos da Synth (Brasil).

3.2 Amostras de carvão e solo

Foi utilizado um carvão vegetal proveniente de reflorestamento com *Eucalyptus*, produzido em uma carvoaria e comprado no mercado local do município de Viçosa – MG, Brasil. O carvão vegetal foi triturado e peneirado obtendo-se granulometria igual ou inferior á 0,1 mm e foi aquecido em estufa á 50 °C por 24 h para eliminar a umidade.

O solo utilizado nos experimentos foi um Latossolo Vermelho-Amarelo coletado em área isenta de resíduos dos herbicidas, no município de Viçosa-

MG, Brasil. As amostras de solo foram retiradas em duas profundidades, 0 a 20 cm (LVA 0-20) e de 20 a 50 cm (LVA 20-50). Ambas as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm. As propriedades físicas e químicas foram determinadas no laboratório de análises de solo da Universidade Federal de Viçosa seguindo as normas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997). Na Tabela 1 estão os resultados das análises físico-químicas e texturais.

Tabela 1 – Resultado da análise química e física do solo de cada profundidade coletada.

Latossolo vermelho amarelo – Caracterização Química								
Camada (cm)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CTC ^a	K ⁺	P	MO ^b
			(cmol _c /dm ³)			(mg dm ⁻³)		(%)
0-20	4,50	3,88	0,16	0,07	2,08	19,0	3,5	5,81
20-50	4,18	4,18	0,14	0,04	1,30	6,0	1,3	3,10

Latossolo vermelho amarelo – Caracterização Física				
Camada (cm)	Areia	Silte (g kg ⁻¹)	Argila	Classe Textural
0-20	340	10	650	Muito argilosa
20-50	250	20	730	Muito argilosa

^a capacidade de troca catiônica efetiva, ^b matéria orgânica

3.3 Experimentos de sorção e dessorção

Os experimentos de sorção e dessorção foram baseados no Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD, 2000).

Os estudos de sorção e dessorção foram conduzidos em 4 composições de amostras: Latossolo vermelho amarelo coletado na profundidade de 0 a 20 cm (LVA), Latossolo vermelho amarelo coletado na profundidade de 0 a 20 cm + 1% de carvão vegetal (LVA-CA1%), Latossolo vermelho amarelo coletado na profundidade de 0 a 20 cm + 3% de carvão vegetal (LVA-CA3%) e Latossolo vermelho amarelo coletado na profundidade de 20 a 50 cm (LVA 20-

50). Na Tabela 2 é discriminada a quantidade de solo e carvão que compõem cada amostra.

A determinação do tempo de equilíbrio e dos estudos de sorção/dessorção foram feitos com os herbicidas ametryn e atrazine separadamente.

Tabela 2 – Composições das amostras utilizadas no estudo do comportamento sortivo do ametryn.

Amostra	Composição da amostra	
	Latossolo vermelho	Carvão
LVA	2,00 g	—
LVA-CA1%	1,98 g	0,02 g
LVA-CA3%	1,94 g	0,06 g
LVA 20-50	2,00g	—

Na determinação do tempo de equilíbrio foram utilizadas as amostras LVA, LVA-CA1% e LVA-CA3%, adicionando-se a cada amostra uma solução de concentração única de ametryn ou atrazine (10 mg L^{-1}). Os tempos de agitação foram 0; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 16 e 20 horas. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Os ensaios de sorção foram conduzidos com seis níveis de concentrações de ametryn ou atrazine (2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg L^{-1}) para cada amostra da Tabela 2. O tempo de agitação foi de 15 horas. As amostras foram transferidas para frascos de 50 mL para centrifuga. Adicionou-se 10 mL de uma solução fortificada com o produto comercial do ametryn ou atrazine na concentração desejada, contendo CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaN_3 (250 mg L^{-1}). Os frascos foram tampados e agitados em mesa agitadora (Tecnal TE-420, Brasil) a 180 rotações por minuto (rpm), á uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm ($605 \times g$) durante 5 min. Ao final da separação 1 mL do sobrenadante foi retirado com uma seringa e foram filtrados em discos com membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade, e armazenados em vials de 2 mL para serem analisado por HPLC-UV.

Para fazer o estudo de dessorção, retirou-se a solução aquosa restante nas amostras utilizadas no estudo de sorção, medindo sua massa em seguida. Depois adicionou-se, a mesma quantidade em massa de uma solução contendo apenas CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaN_3 (250 mg L^{-1}). Em seguida repetiu-se o mesmo procedimento realizado no estudo de sorção. O tempo de agitação, também, foi de 15 horas.

Para calcular a quantidade do ametryn sorvido e dessorvido nas amostras foi utilizada a eq. 1.

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (1)$$

Onde Q_e é a quantidade de ametryn sorvido por grama de sorbente (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial do herbicida na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração do herbicida na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), V (L) é volume da solução de ametryn adicionado e m (g) é a massa do solo.

As isotermas de sorção e dessorção foram ajustadas ao modelo de Freundlich (eq. 2) que é um modelo empírico que descreve a sorção e a interação entre as moléculas do adsorbato em multicamadas na superfície heterogênea do adsorbente (Foo and Hameed, 2010; Limousin et al., 2007; Pavlović et al., 2014; Rangabhashiyam et al., 2014).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde os parâmetros K_f ($(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$) é a constante de Freundlich que é relativo a capacidade sorvida do adsorbente e $1/n$ é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorbente indicando uma relação não linear entre a concentração da solução e a sorção (Rangabhashiyam et al., 2014).

3.4 Colunas de lixiviação

O estudo de lixiviação foi conduzido em 21 colunas construídas com tubos de PVC com diâmetro de 150 mm. As colunas foram montadas por empilhamento, na base 1 tampão para tubos com altura de 5 cm seguido por 3 anéis com altura de 15 cm e no topo da coluna 1 anel com altura de 20 cm e. Os pontos de contato entre os anéis foram unidos com silicone. As superfícies

internas das colunas foram recobertas com parafina, a fim de evitar o escorrimento lateral da água. Na base inferior de cada coluna onde fica a junção entre o tampão e o anel foi adaptada uma tela de náilon com papel de filtro para evitar perda de solo.

Em cada coluna foram feitas perfurações nas paredes para a instalação dos coletores de água nas profundidades de 15, 30, 45 e 60 cm. Os coletores foram construídos com tubos de PVC de $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro e 20 cm de comprimento, com um corte longitudinal de 15 cm de comprimento formando uma canaleta receptora de água percolada. As canaletas foram preenchidas com areias e instaladas nas colunas com um aclave de 17,65% (10°). A extremidade que ficou fora da coluna foi vedada com papel de filtro, Figura 1.



Figura 1 – Montagem das colunas de lixiviação: (A) início, (B).

Todas as colunas, na profundidade de 15 á 60 cm, foram preenchidas uniformemente com o solo LVA 20-50. Depois as colunas foram separadas em 3 séries de 7 colunas. Na primeira série as colunas tiveram a profundidade entre 0 e 15 cm preenchidas com o solo LVA 0-20. Na segunda série as colunas tiveram a profundidade entre 0 e 15 cm preenchidas com o solo LVA 0-20 + 1% de carvão vegetal, e na terceira série as colunas tiveram a profundidade entre 0 e 15 cm preenchidas com o solo LVA 0-20 + 3% de carvão vegetal, as misturas do solo com o carvão vegetal foram feita anteriormente em um recipiente plástico, Figura 2.



Figura 2 – Da esquerda para a direita: amostra de solo sem carvão vegetal, solo com 1% de carvão vegetal e solo com 3% de carvão vegetal.

Logo após o preenchimento foi adicionado água até a saturação do solo e a observação de água saindo em todos os coletores, este procedimento foi repetido por mais uma vez no dia seguinte.

3.5 Estudo de lixiviação

Em 18 erlenmeyers foram adicionados 50 g de solo, em 9 erlenmeyers foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa contendo 10,60 mg de ametryn, e nos erlenmeyers restantes foram adicionados 5 mL de uma solução contendo 10,60 mg de atrazine. Deixou-se secando em temperatura ambiente por 24 h e depois agitou-se em mesa agitadora (Tecnal TE-420, Brasil) a 200 rotações por minuto (rpm) por 30 min á uma temperatura de 25 °C \pm 2. Foi feita a saturação das colunas de solo com água e depois se transferiu o solo fortificado para o topo das colunas de lixiviação distribuindo-os uniformemente, obtendo uma aplicação dos herbicidas com uma dosagem duas vezes maior que a recomendada pelo receituário agrônômico (3000 g há⁻¹). Em cada série de 7 colunas de lixiviação, 3 colunas foram contaminadas com ametryn e outras 3 colunas foram contaminadas com atrazine e uma coluna foi o branco. Em seguida adicionou-se 200 mL de água no topo de cada caoluna para evitar perdas, do solo fortificado, pela ação do vento, Figura 3.

Após a aplicação dos herbicidas as colunas de lixiviação foram deixadas em repouso por 24 h. No dia seguinte foi feito uma simulação de uma chuva com precipitação de 80 mm com uma única adição de 1400 mL de água. Após 48 h foi feita mais uma simulação de chuva com precipitação de 80 mm.

Fig. 3A**Fig. 3B**

Figura 3 – Colunas de lixiviação: (A) após a aplicação dos herbicidas, (B) coleta das amostras de água.

3.6 Método de amostragem

As amostras de água percolada foram coletadas em frascos de vidro, que foram tampados e armazenados em geladeira. As amostras de água foram analisadas diretamente sem a necessidade da etapa de extração, foi feito apenas uma etapa de limpeza onde as amostras de água foram filtradas em discos contendo membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com 0,22 µm de porosidade, 1 mL de água foi retirado de cada amostra e foram transferidos para vials de 2 mL para serem analisados por HPLC-UV. Foram avaliadas as figuras de mérito, linearidade da faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), Tabela 3.

Para verificar a linearidade da faixa de trabalho utilizou-se amostras de água mineral que foram fortificadas para gerar o intervalo de trabalho de 10,0 a 500,0 µg L⁻¹ para o atrazine e 10,0 a 100,0 µg L⁻¹ para o ametryn. O coeficiente de determinação (R²) foi maior que 0,99 em ambas as curvas analíticas.

Os limites de detecção e quantificação dos herbicidas foram calculados como sendo os limites de detecção e quantificação do equipamento, fazendo uso das equações 3 e 4.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (3)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão da do coeficiente linear da equação e S é a inclinação curva analítica. Para calcular estes dados, foram utilizadas as informações obtidas com a curva analítica construída para a faixa de trabalho.

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (4)$$

Tabela 3 – Parâmetros analíticos, linearidade da faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Herbicidas	Inclinação	Intersecção	R ²	LD	LQ
				(µg L ⁻¹)	
Ametryn	135,55	-405,00	0,9954	4,8	15,80
Atrazine	129,34	-1369,02	0,9998	2,91	9,60

3.7 Análise Cromatográfica

O ametryn e o atrazine foram quantificados em um HPLC modelo Shimadzu (LC 20AT, Japão), acoplado a um detector de UV-vis modelo Shimadzu (SPD 20A, Japão). Foi utilizada uma coluna Ascentis[®] C-18 3 µm, 150 x 4.6 mm. Foram injetados 20 µL da amostra, e eluidos no modo isocrático 60:40 ACN:H₂O, fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura constante em 40 °C e detecção em 230 nm.

A quantificação do ametryn e atrazine ocorreu pelo método de calibração externa. A curva analítica foi preparada a partir da diluição da solução padrão de ametryn em acetonitrila. O tempo de retenção do atrazine e ametryn foram de 3,8 e 5,25 min respectivamente e o tempo total de corrida cromatográfica foi de 8 min (Figura 4).

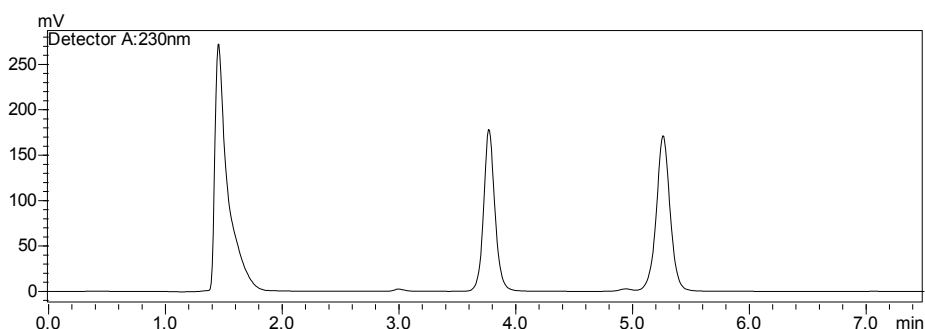


Figura 4 – Cromatograma de padrões dos herbicidas atrazine (3,8 min) ametryn (5,25 min.), ambos com a concentração de 3 µg L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tempo de equilíbrio

A sorção, nos primeiros minutos, das amostras LVA e LVA-CA1% foram mais lenta que a sorção da amostra LVA-CA3%. Para as amostras LVA e LVA-CA1% o equilíbrio foi estabelecido com 12 h de agitação, já a amostra LVA-CA3% o equilíbrio foi atingindo com 8 h, o que evidencia que o tempo de equilíbrio de sorção do ametryn, no solo estudado, foi dependente da concentração do carvão, quanto maior a concentração de carvão menor o tempo de equilíbrio (Figura 5). Observa-se que a quantidade de ametryn sorvida aumentou nas amostras com carvão sendo que a amostra LVA-CA3% apresentou a maior sorção deste herbicida.

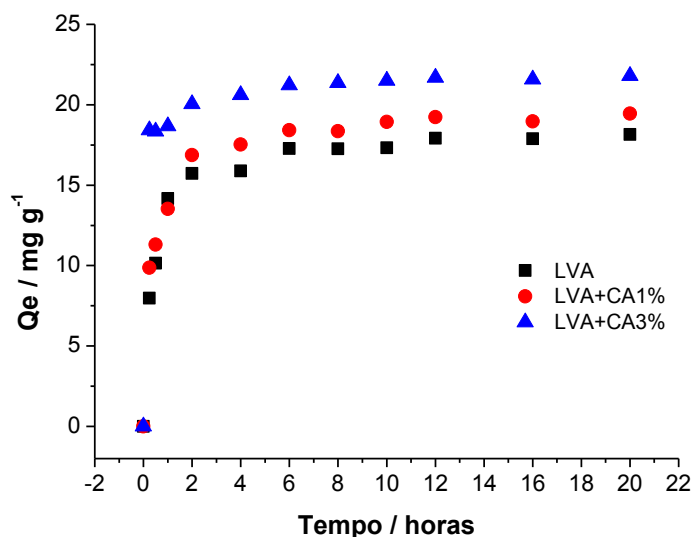


Figura 5 – Equilíbrio de sorção do herbicida ametryn em três composições de amostras (LVA; LVA-CA1%; LVA-CA3%).

No estudo do tempo de equilíbrio do atrazine foi observado um comportamento diferente do que foi visto para o ametryn, a etapa inicial de sorção das três amostras LVA, LVA-CA1% e LVA-CA3% foram semelhantes. O equilíbrio das amostras LVA, LVA-CA1% foram atingidos com 8 h, e o tempo de equilíbrio da amostra LVA-CA3% foi atingido com 4 h de agitação. O aumento da concentração de carvão de 1% para 3%, também, influenciou no tempo de equilíbrio de sorção do atrazine (Figura 6). Observa-se que a quantidade de atrazine sorvida foi maior na amostra LVA-CA3%.

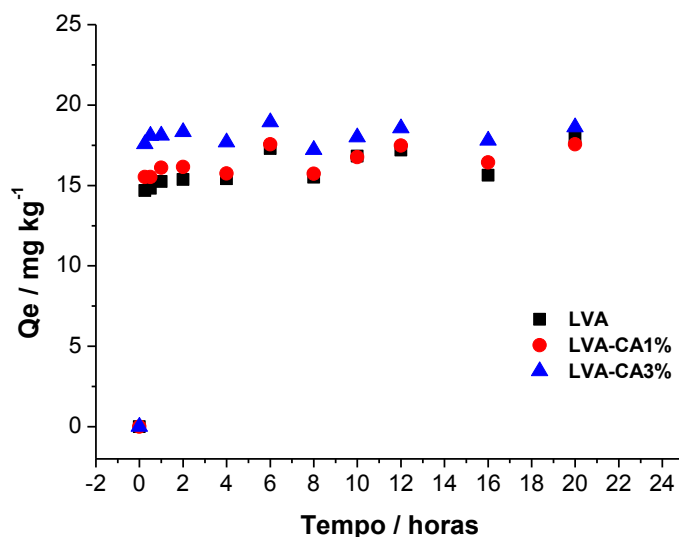


Figura 6 – Equilíbrio de sorção do herbicida atrazine em três composições de amostras (LVA; LVA-CA1%; LVA-CA3%).

4.2 Sorção e dessorção

As isotermas de sorção e dessorção, como podem ser observadas na Tabela 4, tiveram um bom ajuste ao modelo de Freundlich, os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,98. As amostras que continham carvão apresentaram valores de K_F maiores que as amostras sem carvão, ou seja, a adição de carvão proporcionou um aumento nos sítios sortivos do solo estudado, mesmo este tendo uma concentração de matéria orgânica apreciável (6% de MO). O parâmetro $1/n$ das isotermas foram inferiores a 0,70, o que significa que inicialmente as moléculas dos herbicidas são rapidamente adsorvidas pelos sítios de maior energia, tanto do carvão quanto do solo, à medida que esses sítios vão sendo saturados, os sítios de menor energia passam a serem ocupados (Foo and Hameed, 2010; Limousin et al., 2007; Pavlović et al., 2014; Rangabhashiyam et al., 2014).

O K_F de sorção e de dessorção do atrazine nas amostras LVA e LVA 20-50 foram maiores que os dos ametryn o que significa que o atrazine tem uma afinidade maior com o solo do que o ametryn. O pH das amostras LVA e LVA 20-50 medidos em água foram 4,50 e 4,18 respectivamente, nessa faixa de pH o atrazine existe na forma molecular, pois o seu pK_a é 1,68, então sua sorção ocorre predominantemente na matéria orgânica das amostras (Kasozi et al.,

2012; Sun et al., 2010). O ametryn é um herbicida com caráter básico e seu pKa é 4,2 (Andrade et al., 2010), e esse valor coincide com o pH das amostras, portanto 50% do ametryn estarão na forma molecular e os outros 50% estarão na forma catiônica, portanto, a alta concentração de moléculas ionizadas de ametryn fez diminuir a partição da espécie catiônica com a matéria orgânica do solo (Sheng et al., 2005). O ametryn catiônico tem preferencia em interagir com as cargas negativas do solo (Lertpaitoonpan et al., 2009; van der Linden et al., 2009), mas as amostras LVA e LVA 20-50 apresentam uma baixa capacidade de troca catiônica (2,08 e 1,30 respectivamente), e por isso as moléculas, de ametryn ionizada, que não participam da troca catiônica estão suscetíveis às interações com as moléculas de água, o que faz diminuir a sua sorção nas amostras LVA e LVA 20-50.

A presença do carvão nas amostras LVA-CA1% e LVA-CA3% não proporcionou um aumento substancial na sorção do atrazine (Figura 7), apresentado uma variação pequena entre os valores de K_F de sorção e de dessorção das amostras sem carvão e com carvão. O efeito do carvão na capacidade sortiva do solo foi mais acentuado para o ametryn onde o K_F da amostra LVA-CA3% foi o dobro do K_F da amostra LVA e treze vezes maior que o da amostra LVA 20-50. Como já foi discutido no capítulo III o carvão vegetal aumenta o pH e a CTC do solo, o que faz diminuir a concentração de moléculas de ametryn ionizados e promove o aumento de cargas negativas no solo favorecendo troca catiônica, somando-se á essas ações a grande área superficial do carvão tem-se como resultado um aumento expressivo na sorção do ametryn, sendo que o K_F do ametryn na amostra LVA-CA3% se iguala ao do atrazine. O K_F do ametryn na amostra LVA 20-50 foi muito baixo, o que faz presumir que ao atingir a profundidade de 20 cm no solo a metryn encontrará pouca resistência para lixiviar.

Tabela 4 – Resultados do estudo de sorção e dessorção do ametryn e atrazine.

Amostra	Ametryn						Atrazine					
	Sorção			Dessorção			Sorção			Dessorção		
	R^2	K_{Fs}	$1/n_s$	R^2	K_{Fd}	$1/n_d$	R^2	K_{Fs}	$1/n_s$	R^2	K_{Fd}	$1/n_d$
LVA	0,9951	9,88	0,74	0,9902	14,46	0,67	0,9965	16,35	0,76	0,9814	29,22	0,50
LVA-CA1%	0,9966	12,03	0,72	0,9933	19,87	0,61	0,9968	18,40	0,69	0,9906	32,42	0,53
LVA-CA3%	0,9950	20,93	0,62	0,9952	29,33	0,55	0,9950	20,96	0,67	0,9963	33,29	0,56
LVA 20-50	0,9919	1,53	0,87	*	*	*	0,9984	9,61	0,78	0,9808	19,31	0,45

* o ametryn foi dessorvido totalmente em todas as amostras.

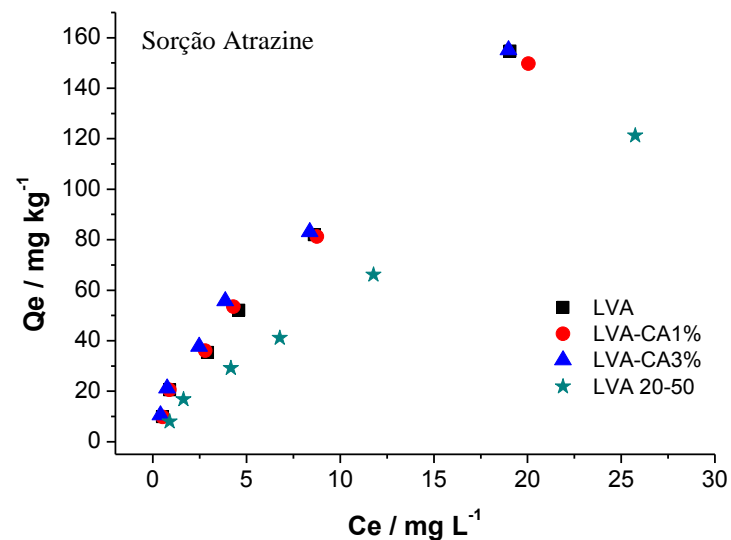
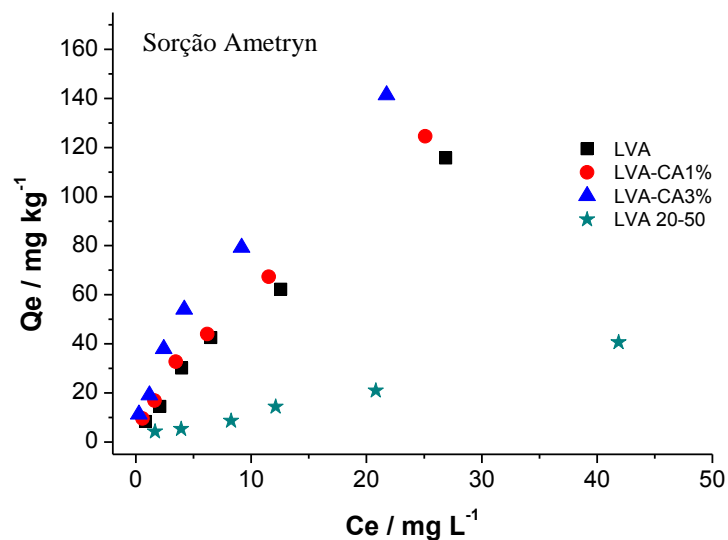


Figura 7 – Isotermas de sorção, modelo de Freundlich, do ametryn e atrazine para as amostras LVA, LVA-CA1%, LVA-CA3% e LVA 20-50.

4.3 Lixiviação

No estudo de lixiviação obtiveram-se amostras de água em todos os coletores de todas as colunas, no entanto os herbicidas ametryn e atrazine foram encontrados acima do limite de detecção ou quantificação apenas nas amostras de água coletadas na profundidade de 15 cm. As colunas foram identificadas de acordo com a concentração de carvão condicionado no solo, as colunas que não tinham carvão foram identificadas como CA 0%, as colunas que tinham 1% de carvão foram identificadas como CA 1% e as colunas compostas por 3% de carvão foram identificadas como CA 3%, Figura 8.

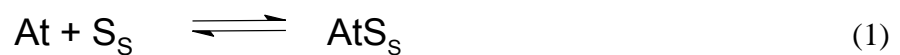
Na primeira coleta a concentração média de ametryn lixiviado, nas colunas CA 0% e CA 1%, são praticamente iguais e foi observada uma redução na concentração lixiviada nas colunas CA 3%. Fez-se a mesma constatação para o atrazine, onde a sua concentração lixiviada nas colunas CA 3%, foi 3 vezes menor que nas colunas CA 0% e CA 1%. Comparando a lixiviação entre os herbicidas o atrazine tem um potencial de lixiviação maior que o ametryn, nas colunas CA 0% e CA 1% a concentração média de atrazine lixiviado foi o dobro do ametryn, mas na coluna CA 3% a diferença foi pequena.

Na segunda coleta foi observada uma redução no lixiviado do ametryn nas colunas CA 0% e CA 3%, quando comparados com a primeira coleta, mas nas colunas CA 1% a concentração encontrada foi igual ao da primeira coleta. O contrário ocorreu com o lixiviado do atrazine, as concentrações médias da segunda coleta, em todas as colunas, foram maiores que os encontrados na primeira coleta. Mas tanto no caso da metryn quando do atrazine as colunas CA 3% apresentaram, na segunda coleta, as menores concentrações de lixiviado. Assim como na primeira coleta, o atrazine lixiviou mais que o ametryn nesta segunda coleta. Delwiche et al., 2014 observaram que em colunas de solo indeformados a adição de carvão promoveu a mitigação da lixiviação do atrazine.

As moléculas ionizadas do ametryn quando são percoladas juntamente com a água vão interagindo eletrostaticamente com as frações aniônicas do solo e do carvão ao longo do perfil da coluna, essas forças de atração eletrostáticas são mais fortes que as forças de Van der Waals, e por isso o montante do lixiviado de ametryn é menor que o do atrazine. Alguns trabalham

relatam que herbicidas s-triazinicos em meio ácido apresentam maior sorção no solo condicionado com carvão. (Andrade et al., 2010; Zheng et al., 2010).

O aumento no lixiviado do atrazine na segunda coleta pode ser um efeito do alto volume de água precipitado num intervalo de 48 h. Como as forças de atração de Van der Waals são fracas elas acabam sendo rompidas pelo grande volume de água precipitado durante a simulação da chuva, o rompimento dessas interações não permite que o equilíbrio de sorção seja estabelecido (eq. 1), pois o fluxo descendente da água diminui a concentração de atrazine na solução do solo, provocando um desequilíbrio químico que favorece a migração do atrazine sorvido no solo para a solução do solo, este processo se repete até o término da percolação da água.



O uso de 3% de carvão conseguiu mitigar a lixiviação do ametryn mesmo sob uma simulação de chuva com grande volume de água. Como foi visto no capítulo III o aumento da concentração de carvão vegetal no solo aumenta significativamente sua capacidade sorviva.

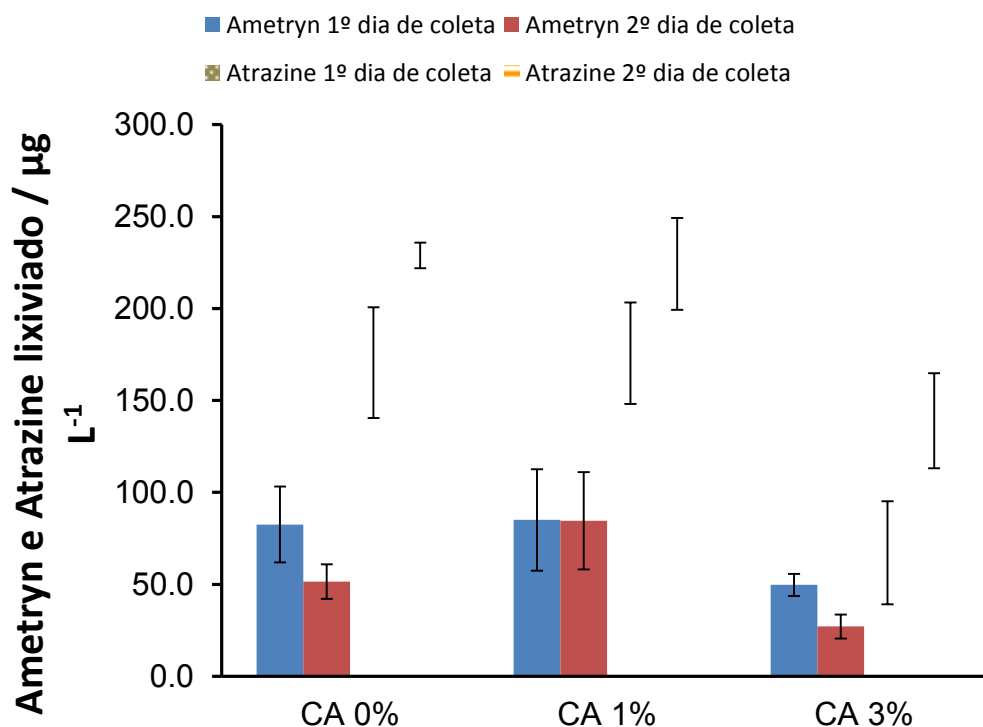


Figura 8 – Concentração média (μL^{-1}) de ametryn e atrazine lixiviados até a profundidade de 15 cm na primeira e segunda coleta.

A adição de 1%, em massa, de carvão não é suficiente para mitigar a lixiviação do ametryn e atrazine, os resultados obtidos com as amostras de sorção e lixiviação indicam que o comportamento sortivo do solo estudado condicionado com 1% de carvão vegetal é igual ao do solo sem carvão. O solo condicionado com 3% de carvão vegetal consegue mitigar a lixiviação dos herbicidas estudados. O carvão favoreceu mais a mitigação do ametryn do que do atrazine, devido ao aumento na capacidade de troca catiônica do solo. O volume de chuva interferiu na lixiviação do atrazine, grandes volumes água provocam um aumento no lixiviado, pois altera o equilíbrio sortivo do atrazine no solo.

5 CONCLUSÃO

A adição de 3% de carvão vegetal no solo aumentou a sorção dos herbicidas ametryn e atrazine e mitigou a lixiviação de ambos os herbicidas, sendo mais eficiente na mitigação da lixiviação do ametryn. Portanto, conclui-se que o carvão vegetal feito em carvoaria pode ser utilizado como um agente mitigador da lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine

CONCLUSÃO GERAL

A lixiviação de herbicidas no solo é dependente de inúmeros fatores os quais devem ser estudados nos diferentes tipos de solos brasileiros. Estes estudos devem ser conduzidos com trabalhos de pesquisa realizados tanto em laboratório quanto no campo e se possível tendo um suporte com modelos matemáticos. As hipóteses relacionadas ao uso do carvão vegetal, produzido em carvoaria como um condicionador do solo e agente mitigador na lixiviação de herbicidas foram confirmadas. O carvão produzido em carvoaria teve influências significativas nas propriedades químicas e físicas do solo e mostrou ser um bom agente mitigador da lixiviação dos herbicidas ametryn e atrazine. Mais estudos devem ser efetuados para averiguar os efeitos do carvão vegetal em diferentes tipos de solos brasileiros para que no futuro este produto possa ser popularizados como um importante insumo agrícola, visando a melhoria do solo e a mitigação da lixiviação, o que seria um fator econômico importante para o país, que produz 1/3 de toda produção mundial de carvão vegetal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology* 118, 536–44. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.042
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2013. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Andrade, S.R.B., Silva, A.A., Lima, C.F., D'Antonino, L., Queiroz, M.E.L.R., França, A.C., Felipe, R.S., Victoria Filho, R., 2010. Ametryn Leaching on Red-Yellow Latosol and Red-Yellow Ultisol with Different pH Values. *Planta Daninha* 28, 655–663. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582010000300023
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. doi:10.1016/j.agee.2007.07.011
- Armas, E.D. de, Monteiro, R.T.R., Antunes, P.M., Santos, M.A.P. dos F., Camargo, P.B. de, Abakerli, R.B., 2007. Spatial-temporal diagnostic of herbicide occurrence in surface waters and sediments of Corumbataí river and main affluents. *Quimica Nova* 30, 1119–1127. doi:10.1590/S0100-40422007000500013

- Artuzi, J.P., Contiero, R.L., 2006. Herbicidas aplicados na soja e produtividade do milho em sucessão. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 41, 1119–1123. doi:10.1590/S0100-204X2006000700007
- Asai, H., Samson, B.K., Stephan, H.M., Songyikhangsuthor, K., Homma, K., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T., Horie, T., 2009. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos. *Field Crops Research* 111, 81–84. doi:10.1016/j.fcr.2008.10.008
- Awad, Y.M., Blagodatskaya, E., Ok, Y.S., Kuzyakov, Y., 2012. Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and plant residues as determined by ¹⁴C and enzyme activities. *European Journal of Soil Biology* 48, 1–10. doi:10.1016/j.ejsobi.2011.09.005
- Bajeer, M.A., Nizamani, S.M., Sherazi, S.T.H., Bhangar, M.I., 2012. Adsorption and Leaching Potential of Imidacloprid Pesticide through Alluvial Soil. *American Journal of Analytical Chemistry* 03, 604–611. doi:10.4236/ajac.2012.38079
- Bedmar, F., Daniel, P.E., Costa, J.L., Giménez, D., 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1990–1996. doi:10.1002/etc.602
- Beesley, L., Moreno-jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Encyclopedia of Soil Science*, Second Edition 159, 3269–3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Bergeron, S.P., Bradley, R.L., Munson, A., Parsons, W., 2013. Physico-chemical and functional characteristics of soil charcoal produced at five different temperatures. *Soil Biology and Biochemistry* 58, 140–146. doi:10.1016/j.soilbio.2012.11.017

- Bergström, L., 1990. Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils. *Environmental pollution* 67, 325–47.
- Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Baudu, M., Montiel, A., 2002. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. *Water Research* 36, 1909–1911.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K. a, Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *Journal of agricultural and food chemistry* 59, 12550–60. doi:10.1021/jf202713q
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the total environment* 470-471, 438–43. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.080
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology* 107, 419–28. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.084
- Casara, K.P., Vecchiato, A.B., Lourencetti, C., Pinto, A. a., Dores, E.F.G.C., 2012. Environmental dynamics of pesticides in the drainage area of the São Lourenço River headwaters, Mato Grosso State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23, 1719–1731. doi:10.1590/S0103-50532012005000037
- Cassiano, N.M., Barreiro, J.C., Martins, L.R.R., Oliveira, R.V., Cass, Q.B., 2009. Chromatographic methods validation for analysis of small molecules in biological matrices. *Quimica Nova* 32, 1021–1030.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Resolução N° 357 de 2005, Diário Oficial da União N° 053.

- Costa, L.L.F., Sant'ana, E.S., Suchara, E.A., Benato, V.S., Carasek, E., 2008. Determination of herbicides used in irrigated rice cultivation in the south of Santa Catarina using SPME-GC-ECD. *Quim. Nova* 31, 79–83.
- Debrassi, A., Largura, M.C.T., Rodrigues, C.A., 2011. Adsorption of congo red dye by hydrophobic O-carboxymethyl chitosan derivatives. *Química Nova* 34, 764–770.
- Dechene, A., Rosendahl, I., Laabs, V., Amelung, W., 2014. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere* 109, 180–186. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.010>
- Delphin, J.E., Chapot, J.Y., 2006. Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil. *Chemosphere* 64, 1862–9. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.01.049
- Delwiche, K.B., Lehmann, J., Walter, M.T., 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere* 95, 346–52. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.043
- Dores, E.F.G.C., Carbo, L., Ribeiro, M.L., De-Lamonica-Freire, E.M., 2008. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *Journal of chromatographic science* 46, 585–590.
- Dores, E.F.G.C., Navickiene, S., Cunha, M.L.F., Carbo, L., Ribeiro, M.L., De-Lamonica-Freire, E.M., 2006. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17, 866–873. doi:10.1590/S0103-50532006000500008
- Dores, E.F.G.C., Spadotto, C.A., Weber, O.L.S., Carbo, L., Vecchiato, A.B., Pinto, A.A., 2009. Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 197, 175–183. doi:10.1007/s11270-008-9801-1

- Dores, E.F.G.D., De-Lamonica-Freire, E.M., 2001. Aquatic environment contamination by pesticides. Case study: Water used for human consumption in Primavera do Leste, Mato Grosso - Preliminary analyses. *Quimica Nova* 24, 27–36.
- Dörfler, U., Cao, G., Grundmann, S., Schroll, R., 2006. Influence of a heavy rainfall event on the leaching of [¹⁴C]isoproturon and its degradation products in outdoor lysimeters. *Environmental pollution* 144, 695–702. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.034
- Downie, A.E., Van Zwieten, L., Smernik, R.J., Morris, S., Munroe, P.R., 2011. Terra Preta Australis: Reassessing the carbon storage capacity of temperate soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140, 137–147. doi:10.1016/j.agee.2010.11.020
- Draper, N.R., Smith, H., 1998. *Applied regression analysis*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- EMBRAPA, 1997. *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 2nd ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro.
- EMBRAPA, 2004. *Cerrado: Correção do solo e adubação*, 2nd ed. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J., 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource technology* 114, 644–53. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.022
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- Francaviglia, R., Capri, E., 2000. Lysimeter experiments with metolachlor in Tor Mancina (Italy). *Agricultural Water Management* 44, 63–74. doi:10.1016/S0378-3774(99)00084-0

- Fredo, A., Foelkel, C., Frizzo, S., Silva, M., 2009. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. *Ciência Florestal* 9, 193–209.
- Ghabbour, E.A., Davies, G., 2011. Environmental insights from Langmuir adsorption site capacities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 381, 37–40. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.03.014
- Giusi, G., Facciolo, R.M., Canonaco, M., Alleva, E., Belloni, V., Dessì-Fulgheri, F., Santucci, D., 2006. The endocrine disruptor atrazine accounts for a dimorphic somatostatinergic neuronal expression pattern in mice. *Toxicological Sciences* 89, 257–264. doi:10.1093/toxsci/KFj012
- Glaser, B., Birk, J.J., 2012. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de ??ndio). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82, 39–51. doi:10.1016/j.gca.2010.11.029
- Guarieiro, L.L.N., Pinto, A.C., De Aguiar, P.F., Ribeiro, N.M., 2008. DETERMINATION OF BIODIESEL PERCENTAGE IN BIODIESEL:DIESEL MIXTURES USING MID-INFRARED SPECTROSCOPY. *Química Nova* 31, 421–426. doi:10.1590/S0100-40422008000200041
- ICH - International Conference on Harmonisation, 2005. Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1), 4th ed, ICH Harmonised Tripartite Guideline.
- Inoue, M.H., Santana, D.C. De, Oliveira Jr., R.S., Clemente, R. a, Dallacort, R., Possamai, a C.S., Santana, C.T.C., Pereira, K.M., 2010. Leaching potential of herbicides used in cotton crop under soil column conditions. *Planta Daninha* 28, 825–833.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G. a., van der Velde, M., Bastos, a. C., 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 144, 175–187. doi:10.1016/j.agee.2011.08.015

- Jeppu, G.P., Clement, T.P., 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of contaminant hydrology* 129-130, 46–53. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.12.001
- Kasozi, G.N., Nkedi-Kizza, P., Li, Y., Zimmerman, a R., 2012. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environmental pollution* 169, 12–9. doi:10.1016/j.envpol.2012.05.002
- Kearns, J.P., Wellborn, L.S., Summers, R.S., Knappe, D.R.U., 2014. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water Research* 62, 29–28. doi:10.1016/j.watres.2014.05.023
- Khan, M.A., Liang, T., 1989. Mapping pesticide contamination potential. *Environmental Management* 13, 233–242. doi:10.1007/BF01868370
- Kodešová, R., Kočárek, M., Kodeš, V., Drábek, O., Kozák, J., Hejtmánková, K., 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials* 186, 540–550. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.040
- Köhne, J.M., Köhne, S., Simůnek, J., 2009a. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. *Journal of contaminant hydrology* 104, 4–35. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.10.002
- Köhne, J.M., Köhne, S., Simůnek, J., 2009b. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of contaminant hydrology* 104, 36–60. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.10.003
- Laabs, V., Amelung, W., Pinto, A.A., Wantzen, M., da Silva, C.J., Zech, W., 2002. Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. *Journal of Environment Quality* 31, 1636. doi:10.2134/jeq2002.1636

- Lægdsmand, M., Villholth, K.G., Ullum, M., Jensen, K.H., 1999. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma* 93, 33–59. doi:10.1016/S0016-7061(99)00041-5
- Laird, D. a., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D.L., 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158, 443–449. doi:10.1016/j.geoderma.2010.05.013
- Larsbo, M., Löfstrand, E., de Veer, D. van A., Ulén, B., 2013. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of contaminant hydrology* 147, 73–81. doi:10.1016/j.jconhyd.2013.01.003
- Larsbo, M., Stenström, J., Etana, A., Börjesson, E., Jarvis, N.J., 2009. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. *Soil and Tillage Research* 105, 200–208. doi:10.1016/j.still.2009.08.003
- Lehmann, J., 2009. *Encyclopedia of Soil Science Terra Preta de Indio*, Second Edi. ed. Taylor & Francis. doi:10.1081/E-ESS-120045010
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11, 395–419. doi:10.1007/s11027-005-9006-5
- Lertpaitoonpan, W., Ong, S.K., Moorman, T.B., 2009. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. *Chemosphere* 76, 558–64. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.066
- Lewan, E., Kreuger, J., Jarvis, N., 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agricultural Water Management* 96, 1633–1640. doi:10.1016/j.agwat.2009.06.006

- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249–275. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010
- Lou, L., Wu, B., Wang, L., Luo, L., Xu, X., Hou, J., Xun, B., Hu, B., Chen, Y., 2011. Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar. *Bioresource Technology* 102, 4036–4041. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.010
- Lourencetti, C., Spadotto, C.A., Santiago-Silva, M., Ribeiro, M.L., 2005. Assessment of groundwater contamination potential by pesticides: comparison among methods of leaching prediction. *Pesticidas: R. ecotoxicol. e meio ambiente* 15, 1–14.
- Lu, J., Li, Y., Yan, X., Shi, B., Wang, D., Tang, H., 2009. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 347, 90–96. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.12.032
- Madari, B.E., de Freitas Maia, C.M.B., Novotny, E.H., 2012. Context and importance of biochar research. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira* 47, 1–2. doi:10.1590/S0100-204X2012000500001
- Malone, R., Logsdon, S., Shipitalo, M., Weatherington-Rice, J., Ahuja, L., Ma, L., 2003. Tillage effect on macroporosity and herbicide transport in percolate. *Geoderma* 116, 191–215. doi:10.1016/S0016-7061(03)00101-0
- Mankasingh, U., Choi, P.-C., Ragnarsdottir, V., 2011. Biochar application in a tropical, agricultural region: A plot scale study in Tamil Nadu, India. *Applied Geochemistry* 26, S218–S221. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.03.108
- Nag, S.K., Kookana, R., Smith, L., Krull, E., Macdonald, L.M., Gill, G., 2011. Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. *Chemosphere* 84, 1572–1577. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.052

- Nevado, J.J.B., Cabanillas, C.G., Llerena, M.J.V., Robledo, V.R., 2007. Sensitive SPE GC-MS-SIM screening of endocrine-disrupting herbicides and related degradation products in natural surface waters and robustness study. *Microchemical Journal* 87, 62–71. doi:10.1016/j.microc.2007.05.004
- Nogueira, E.N., Dores, E.F.G.C., Pinto, A. a., Amorim, R.S.S., Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., 2012. Currently used pesticides in water matrices in central-western Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23, 1476–1487. doi:10.1590/S0103-50532012005000008
- Novotny, E.H., Hayes, M.H.B., Madari, B.E., Bonagamba, T.J., DeAzevedo, E.R., de Souza, A.A., Song, G., Nogueira, C.M., Mangrich, A.S., 2009. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. doi:10.1590/S0103-50532009000600002
- OECD, 2000. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD - Guideline for the testing of chemicals 1–44.
- Oguntunde, P.G., Fosu, M., Ajayi, A.E., van de Giesen, N., 2004. Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil. *Biology and Fertility of Soils* 39, 295–299. doi:10.1007/s00374-003-0707-1
- Omil, B., Piñeiro, V., Merino, A., 2013. Soil and tree responses to the application of wood ash containing charcoal in two soils with contrasting properties. *Forest Ecology and Management* 295, 199–212. doi:10.1016/j.foreco.2013.01.024
- Paradelo, M., Pérez-Rodríguez, P., Arias-Estévez, M., López-Periago, J.E., 2012. Influence of pore water velocity on the release of carbofuran and fenamiphos from commercial granulates embedded in a porous matrix. *Journal of contaminant hydrology* 142-143, 75–81. doi:10.1016/j.jconhyd.2012.10.004

- Patakioutas, G., Albanis, T. a., 2002. Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos-methyl in contrasting soils. *Pest Management Science* 58, 352–362. doi:10.1002/ps.464
- Pavlović, D.M., Ćurković, L., Blažek, D., Župan, J., 2014. The sorption of sulfamethazine on soil samples: isotherms and error analysis. *Science of the total environment* 497-498, 543–552. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.018
- Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H., Sun, B., 2011. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research* 112, 159–166. doi:10.1016/j.still.2011.01.002
- Petter, F.A., Madari, B.E., da Silva, M.A.S., Carneiro, M.A.C., Carvalho, M.T. de M., Júnior, B.H.M., Pacheco, L.P., 2012. Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the cerrado. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira* 47, 699–706. doi:10.1590/S0100-204X2012000500010
- Piasarolo, L., Rigitano, R., Guerreiro, M., 2008. Influence of the polarity of non-ionic pesticides on their sorption by a latosol. *Ciência e Agrotecnologia* 32, 1802–1809. doi:10.1590/S1413-70542008000600019
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M.S., Selvaraju, N., 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 398–414. doi:10.1016/j.jece.2014.01.014
- Rao, P.S.C., Hornsby, A.G., Jessup, R.E., 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings* 44, 1–8.
- Reichenberger, S., Amelung, W., Laabs, V., Pinto, a., Totsche, K.U., Zech, W., 2002. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma* 110, 63–86. doi:10.1016/S0016-7061(02)00182-9

- Reid, B.J., Pickering, F.L., Freddo, A., Whelan, M.J., Coulon, F., 2013. Influence of biochar on isoproturon partitioning and bioaccessibility in soil. *Environmental pollution* 181, 44–50. doi:10.1016/j.envpol.2013.05.042
- Rezende, E.I.P. de, Peralta-Zamora, P.G., Abate, G., 2011. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. *Química Nova* 34, 21–27. doi:10.1590/S0100-40422011000100005
- Ribani, M., Bottoli, C.B.G., Collins, C.H., Jardim, I.C.S.F., Melo, L.F.C., 2004. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. *Química Nova* 27, 771–780.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L., Gan, J., 2013. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *The Science of the total environment* 458-460, 614–23. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.04.032
- SANCO, 2011. METHOD VALIDATION AND QUALITY CONTROL PROCEDURES FOR PESTICIDE RESIDUES ANALYSIS IN FOOD AND FEED. Document N° SANCO/12495/2011.
- Santana, C.T.C. de, Santi, A., Dallacort, R., Santos, M.L., Menezes, C.B. de, 2012. Desempenho de cultivares de alface americana em resposta a diferentes doses de torta de filtro. *Revista Ciência Agronômica* 43, 22–29. doi:10.1590/S1806-66902012000100003
- Santos, S. de F.M. de O., Hatakeyama, K., 2012. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos : ambiental , econômico , social e cultural. *Produção* 22, 309–321. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132012005000010 Processo
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Yang, K., 2005. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environmental pollution* 134, 457–63. doi:10.1016/j.envpol.2004.09.009

- Shinogi, Y., Kanri, Y., 2003. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technology* 90, 241–247. doi:10.1016/S0960-8524(03)00147-0
- Si, Y., Wang, M., Tian, C., Zhou, J., Zhou, D., 2011. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 123, 75–81. doi:10.1016/j.jconhyd.2010.12.008
- Silva, A.A., Oliveira Jr., R. s, Costa, E.R., Ferreira, L.R., 1999. Soil residual effect of the herbicides imazamox and imazethapyr to corn and sorghum crops. *Planta Daninha* 17, 345–354.
- Silva, D.R.O., Avila, L.A., Agostinetto, D., Bundt, A.D.C., Primel, E.G., Caldas, S.S., 2011. Pesticide occurrence in groundwater near irrigated rice fields. *Quimica Nova* 34, 748–752. doi:10.1590/S0100-40422011000500004
- Silva, F. de A., Lourencetti, C., Dores, E.F.G. de C., 2010. Influence of temperature, soil humidity and depth on the persistence of diuron and endosulfan sulfate in tropical soil. *Quimica Nova* 33, 1457–1463. doi:10.1590/S0100-40422010000700007
- Song, Y., Jia, Z.C., Chen, J.Y., Hu, J.X., Zhang, L.S., 2014. Toxic effects of atrazine on reproductive system of male rats. *Biomedical and environmental sciences : BES* 27, 281–8. doi:10.3967/bes2014.050
- Spadotto, C.A., Gomes, M.A.F., Hornsby, A.G., 2002. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. *Pesticidas: R. ecotoxicol. e meio ambiente* 12, 1–12.
- Starrett, S., Christians, N., Austin, T., 2000. Movement of herbicides under two irrigation regimes applied to turfgrass. *Advances in Environmental*

- Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Zhao, Y., Xing, B., 2010a. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environmental pollution* 158, 3520–3526. doi:10.1016/j.envpol.2010.08.022
- Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Zhao, Y., Xing, B., 2010b. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environmental Pollution* 158, 3520–3526. doi:10.1016/j.envpol.2010.08.022
- Sun, K., Keiluweit, M., Kleber, M., Pan, Z., Xing, B., 2011. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. *Bioresource Technology* 102, 9897–9903. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.036
- TIAN, C., WANG, M. d., SI, Y. b., 2010. Influences of Charcoal Amendment on Adsorption-Desorption of Isoproturon in Soils. *Agricultural Sciences in China* 9, 257–265. doi:10.1016/S1671-2927(09)60091-2
- Torrents, A., Jayasundera, S., 1997. The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. *Chemosphere* 35, 1549–1565. doi:10.1016/S0045-6535(97)00206-3
- Van der Linden, A.M.A., Tiktak, A., Boesten, J.J.T.I., Leijnse, A., 2009. Influence of pH-dependent sorption and transformation on simulated pesticide leaching. *The Science of the total environment* 407, 3415–20. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.059
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest management science* 58, 419–45. doi:10.1002/ps.489
- Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2014. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution* 186, 187–194. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.022

- Yang, C., 1998. Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. *Journal of colloid and interface science* 208, 379–387. doi:10.1006/jcis.1998.5843
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., Li, H., 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials* 209-210, 408–413. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.046
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K., Wang, N., Li, J.-Y., 2011. Amendment of Acid Soils with Crop Residues and Biochars. *Pedosphere* 21, 302–308. doi:10.1016/S1002-0160(11)60130-6
- Zhang, R., Krzyszowska-Waitkus, A.J., Vance, G.F., Qi, J., 2000. Pesticide transport in field soils. *Advances in Environmental Research* 4, 57–65. doi:10.1016/S1093-0191(00)00009-5
- Zhao, X., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C., Wang, F., Han, S., Geng, X., 2013. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. *Bioresource Technology* 147, 338–344. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.042
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., Rajagopalan, N., 2010a. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 181, 121–126. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.103
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., Rajagopalan, N., 2010b. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 181, 121–126. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.103
- Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn, M.-Y., 2011. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1169–1179. doi:10.1016/j.soilbio.2011.02.005