

MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA

**CONDICIONAMENTO DE UM LATOSSOLO VERMELHO COM CARVÃO
DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA RETENÇÃO DO
CLOMAZONE**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2015**

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

T

S586c
2015
Silva, Marcos Raphael Freitas da, 1990-
Condicionamento de um latossolo vermelho com carvão de
biomassa de cana de açúcar na retenção do clomazone / Marcos
Raphael Freitas da Silva. – Viçosa, MG, 2015.
xx, 101f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Efeito de herbicida. 2. Solos - Lixiviação.
3. Solos - Sorção. 4. Clomazone. 5. Carvão vegetal.
6. Biomassa. 7. Cana-de-açúcar. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação
em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA

**CONDICIONAMENTO DE UM LATOSSOLO VERMELHO COM CARVÃO
DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA RETENÇÃO DO
CLOMAZONE**

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

APROVADA: 27 de julho de 2015.

Francisco Cláudio Lopes de Freitas

André Fernando de Oliveira

Antônio Alberto da Silva
(Coorientador)

Antônio Augusto Neves
(Coorientador)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

ADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por iluminar meu caminho, por ser a fonte da minha força e sabedoria. Ele é o meu porto seguro e nunca me deixará desamparado.

Aos meus pais, Marcorelli e Juliana, pelo amor incondicional e incentivo, por acreditarem em meus sonhos e muitas vezes terem se dedicado, para que estes se tornassem realidade.

Às minhas irmãs Diulia, Jéssica e Maria Clara, pelo carinho e confiança.

À minha namorada Bruna, pelo amor, confiança, companheirismo e por conseguir me acalmar, nos momentos que me senti pressionado, com palavras de apoio.

A todos os demais familiares, em especial, aos meus avós Ana Maria, Maria Rosa (*in memoriam*), Amélio e Geraldo (*in memoriam*), por terem participado ativamente no meu desenvolvimento e pelo incentivo.

À professora Maria Eliana, pela orientação, amizade e por me possibilitar fazer parte da família LAQUA.

Aos professores Antônio Alberto, Antônio Augusto e André Fernando, pelos conselhos e direcionamentos nos meus estudos, além de suas amizades.

Aos meus amigos de Rosário da Limeira, Muriaé e Viçosa, pelos momentos de alegria compartilhados e por estarem sempre presentes, mesmo que o pouco tempo livre deste período não permitisse estarmos junto por muito tempo.

Aos meus grandes amigos Ytalo, Vinícius (Patrão), João Batista (Batata), e Ygor, pela amizade e convivência, nestes 7 anos de Viçosa.

Agradeço também aos amigos e companheiros de trabalho do LAQUA: Luiz Manoel, Carlos, Nelson, Bel, Mariane, Renan, Raquel, Gleissy, Adriana, Adley, Alessandra, Dudu, Robson, Thaís, Mayara, Cris, Laurence, Jéssika, Isadora, Mariana, Francielle, Luiz Phillip, Luíza e Ana Flávia, assim como aos amigos do MIPD: Gustavo (Gabiru), Autieres, Bia, Lucas, Valdinei e Dayane.

Às agências fomentadoras: CAPES, pela concessão de bolsas de estudos, FAPEMIG e CNPQ, por disponibilizar recursos financeiros para o desenvolvimento do trabalho.

A Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelos 7 anos de formação acadêmica.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para o meu trabalho e crescimento, os meus agradecimentos.

BIOGRAFIA

MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA, filho de Marcorelli Freitas da Silva e Juliana Freitas da Silva, nasceu em Muriaé, Minas Gerais, em 17 de janeiro de 1990.

Em março de 2008, iniciou o curso de Bacharelado em Química, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), diplomando-se como Bacharel em maio de 2013.

Em agosto de 2013, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), submetendo-se a defesa de dissertação em julho de 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVOS.....	4
1. OBJETIVO GERAL.....	4
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1. RESUMO.....	5
2. ABSTRACT.....	6
3. TERRAS PRETAS DE ÍNDIO	7
4. CONDICIONAMENTO DE SOLOS COM CARVÃO DE BIOMASSA.....	7
5. COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS EM SOLOS CONDICIONADOS COM CARVÃO.....	8
6. ESTUDOS DE COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS EM SOLOS.....	10
7. MODELOS EMPÍRICOS PROPOSTOS PARA DESCREVER O COMPORTAMENTO SORTIVO DE AGROTÓXICOS EM SÓLIDOS AMBIENTES.....	13
8. CENÁRIO ATUAL DA PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL	16
9. REFERÊNCIAS.....	18
CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DO CONDICIONAMENTO DO LATOSSOLO VERMELHO COM CARVÃO DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	24
1. RESUMO.....	24
2. ABSTRACT.....	25
3. INTRODUÇÃO.....	26
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 Coleta de solos.....	29
4.2 Produção de Carvão	29
4.3 Reagentes e Soluções.....	30
4.4 Análises Cromatográficas.....	30
4.5 Estudos de Sorção do Clomazone em Solo Condicionado com Carvão.....	32
4.5.1 Determinação do Tempo de Equilíbrio	32
4.5.2 Condicionamento do Solo com Carvão de Cana-de-açúcar	32
4.5.3 Ensaios de Sorção.....	33
4.5.4 Ensaios de Dessorção.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Análises Cromatográficas.....	36
5.2 Linearidade de Resposta do Detector	38
5.3 Tempo de Equilíbrio.....	39
5.4 Otimização das Condições de Condicionamento do Solo com o Carvão	40
5.5 Estudos das Isotermas de Sorção e Dessorção.....	44
5.6 Efeito da Adição de Carvão nas Propriedades Físico-químicas do Solo	49
6. CONCLUSÃO	51
7. REFERÊNCIAS.....	52
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLO CONDICIONADO COM CARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR EMPREGANDO ESL/PBT, CLAE-UV/VIS E ENSAIOS BIOLÓGICOS.....	56
1. RESUMO.....	56
2. ABSTRACT.....	57

3.	INTRODUÇÃO	58
4.	MATERIAL E MÉTODOS	61
4.1	<i>Reagentes e Soluções</i>	61
4.2	<i>Amostras de Solo</i>	61
4.3	<i>Lixiviação</i>	62
4.4	<i>Ensaio Biológico</i>	64
4.5	<i>Análises Cromatográficas</i>	65
4.6	<i>Adaptação e Validação da Técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) e Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV/Vis) para Determinação de Clomazone e Sulfentrazone em Solo</i>	66
4.6.1	<i>Fortificação das Amostras</i>	67
4.6.2	<i>Técnica de Extração ESL/PBT</i>	67
4.6.3	<i>Otimização do Método</i>	68
4.6.4	<i>Validação do Método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis</i>	69
4.6.4.1	<i>Seletividade</i>	69
4.6.4.2	<i>Linearidade do método</i>	70
4.6.4.3	<i>Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)</i>	70
4.6.4.4	<i>Exatidão</i>	71
4.6.4.5	<i>Precisão</i>	71
4.6.4.5.1	<i>Repetitividade</i>	71
4.6.4.5.2	<i>Precisão Intermediária</i>	72
4.6.4.6	<i>Fator de Enriquecimento (FE)</i>	72
4.6.4.7	<i>Efeito de Matriz</i>	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	<i>Análises cromatográficas</i>	74
5.2	<i>Otimização da técnica ESL/PBT</i>	74
5.3	<i>Método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis Otimizado</i>	76
5.4	<i>Validação</i>	77
5.4.1	<i>Seletividade</i>	77
5.4.2	<i>Linearidade e Curvas Analíticas</i>	78
5.4.3	<i>Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)</i>	81
5.4.4	<i>Exatidão</i>	81
5.4.5	<i>Precisão</i>	82
5.4.5.1	<i>Repetitividade</i>	82
5.4.5.2	<i>Precisão Intermediária</i>	83
5.4.6	<i>Fator de Enriquecimento (FE)</i>	84
5.4.7	<i>Efeito de Matriz</i>	86
5.4.8	<i>Lixiviação</i>	87
5.4.8.1	<i>Avaliação da Lixiviação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	87
5.4.8.2	<i>Avaliação da Lixiviação por Ensaio Biológico</i>	90
6.	CONCLUSÃO	94
7.	REFERÊNCIAS	95
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
	ANEXOS	99

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Intercepto da Equação de Regressão Linear
ACN	Acetonitrila
ACT	Acetato de Etila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
B	Inclinação da Equação de Regressão Linear
Caq	Concentração do Agrotóxico em Solução
CLAE-UV/Vis	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector por Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível
Cs	Concentração do Agrotóxico no Solo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CV	Coefficiente de Variação
DAE	Dias Após a Emergência
DPR	Desvio Padrão Relativo
DT50	Tempo de Meia Degradação
ESL-PBT	Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura
FE	Fator de Enriquecimento
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
Kd	Coefficiente de Partição Sólido-líquido
Kf	Constante de Freundlich

Koc	Coeficiente de Partição Normalizado pelo Carbono Orgânico
Kow	Coeficiente de Partição Octanol-água
LAQUA	Laboratório de Química Analítica
LD	Limite de Detecção
LMR	Limites Máximos de Resíduos
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MG	Minas Gerais
MO	Matéria Orgânica
MT	Mato Grosso
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Potencial de Ionização de um Ácido
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de Vinila
R	Coeficiente de Correlação
r ²	Coeficiente de Determinação
S	Sul
t/2	Tempo de Meia-vida
TPI	Terras Pretas de Índio
t _R	Tempo de Retenção
UFV	Universidade Federal de Viçosa

W

Oeste

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas e classificação textural de uma amostra do Latossolo Vermelho utilizado no experimento.

Tabela 2 - Parâmetros cromatográficos adotados para análise do clomazone por CLAE-UV/Vis.

Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para avaliação dos fatores granulometria do carvão e porcentagem adicionada ao solo, na sorção do clomazone.

Tabela 4 - Parâmetros cromatográficos para análise do clomazone por cromatografia líquida de alta eficiência propostos por Gonçalves (A) e neste trabalho (B).

Tabela 5 - Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} .

Tabela 6 - Coeficientes de partição sólido-líquido de sorção e dessorção obtidos nos experimentos do planejamento fatorial e no solo sem adição de carvão.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de regressão que melhor se ajustaram às isotermas obtidos nos ensaios de sorção.

Tabela 8 - Valores obtidos para os parâmetros das isotermas de Freundlich (K_f e $1/n$) e coeficientes de determinação.

Tabela 9 – Caracterização físico-química dos solos condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na granulometria $< 106 \mu\text{m}$, e sem adição do mesmo.

Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos adotados para análises dos herbicidas sulfentrazone e clomazone, em CLAE-UV/Vis.

Tabela 11 - Planejamento fatorial 2^3 para avaliação dos fatores na extração dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na granulometria $< 106 \mu\text{m}$.

Tabela 12 - Parâmetros das equações de regressão linear das curvas obtidas através da aplicação do método ESL/PBT em amostras de diferentes matrizes fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone

Tabela 13 – Limites de detecção e quantificação dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em Latossolo Vermelho puro e condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm.

Tabela 14 - Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (% CV) obtidos pelas análises dos extratos das amostras do Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão, fortificadas, em três níveis de concentração.

Tabela 15 - Área média dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (% CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão. Foram obtidas amostras fortificadas em três níveis de concentração, com seis replicatas em cada nível, sendo posteriormente analisada em único dia.

Tabela 16 - Área média dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (% CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão. Foram obtidas amostras fortificadas em três níveis de concentração, com seis replicatas em cada nível, para os diferentes dias de análise (1º, 3º e 5º dias).

Tabela 17 - Fatores de enriquecimento obtidos pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de solo e solo condicionado com carvão, fortificadas, em um nível de concentração de 200 µg kg⁻¹.

Tabela 18 – Razões obtidas entre as inclinações das curvas analíticas preparadas nas diferentes matrizes e nos solventes, para avaliação dos efeitos das matrizes.

Tabela 19 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em não houve adição de solo condicionado com carvão na parte superior da coluna.

Tabela 20 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo

condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-1cm.

Tabela 21 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-2,5cm.

Tabela 22 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-5cm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Clomazone.

Figura 2 - Cromatogramas de extratos do solo condicionado com 1% de carvão na granulometria < 106 μm : (--) obtido em solução de 20 mg L^{-1} do clomazone (preparada em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e NaN_3 250 mg L^{-1}); (--) obtido em solução de CaCl_2 e NaN_3 , sem o herbicida. As amostras de solo, condicionadas com carvão, foram colocadas em agitação por 24 h com as soluções.

Figura 3 - Curva analítica do clomazone preparada em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e NaN_3 250 mg L^{-1} .

Figura 4 - Quantidade do clomazone (mg kg^{-1}) sorvida pelo Latassolo Vermelho, condicionado (representado por -●- Solo + Carvão) ou não (representado por -■- Solo) com o carvão, após contato com uma solução do herbicida (10 mg L^{-1}), em função do tempo de agitação.

Figura 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos granulometria do carvão e porcentagem carvão/solo na sorção do herbicida clomazone.

Figura 6 - Superfície de respostas envolvendo os fatores granulometria do carvão e porcentagem carvão/solo, em termos de coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d).

Figura 7 - Isotermas de sorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e < porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária) e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

Figura 8 – Isotermas linearizadas obtidas nos ensaios de sorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e <

porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária) e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

Figura 9 - Isotermas linearizadas obtidas nos ensaios de dessorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e < porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária) e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

Figura 10 – Esquema representativo das colunas empacotadas para o desenvolvimento dos ensaios de lixiviação. A parte superior da coluna (0-5 cm) recebeu a adição do solo condicionado com 1% (m/m) de carvão em diferentes profundidades (0-1; 0-2,5 e 0-5,0 cm). Também foram empacotadas colunas sem adição de carvão, para avaliar o efeito da adição deste na percolação do clomazone.

Figura 11 - Vista parcial do equipamento (*made in home*) utilizado para simular chuva de 60 mm, no topo das colunas de lixiviação.

Figura 12 - Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: pH, tempo de agitação e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra, sobre a extração dos herbicidas Clomazone e Sulfentrazone de amostras de solo condicionado com carvão usando ESL/PBT.

Figura 13 - Cromatogramas de extratos do solo condicionado com carvão, obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis: linha preta – isento de herbicidas e linha vermelha - fortificados com os herbicidas (2,5 mg kg⁻¹).

Figura 14 – Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método ESL/PBT em amostras de Latossolo Vermelho fortificadas em diferentes níveis de concentração (32,5 a 400 µg kg⁻¹) dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 15 – Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método ESL/PBT em amostras de Latossolo Vermelho, condicionadas com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm, fortificadas em diferentes níveis de concentração (32,5 a 400 µg kg⁻¹) dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 16 - Gráficos de resíduo das curvas analíticas obtidas pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de Latossolo Vermelho fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 17 - Gráficos de resíduo das curvas analíticas obtidas pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de Latossolo Vermelho condicionadas com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm, fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 18 - Curva analítica do sulfentrazone, preparada em acetonitrila, na faixa de concentração de 32,5 a 1500 µg L⁻¹, apresentado equação da regressão linear igual a $y = 108,77x + 1274,69$ e coeficiente de correlação (r) 0,9993.

Figura 19 - Curvas analíticas do clomazone, preparada em acetonitrila, na faixa de concentração de 32,5 a 1500 µg L⁻¹, apresentado equação da regressão linear igual a $y = 91,65x + 2433,42$ e coeficiente de correlação (r) 0,9992.

Figura 20 - Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação (os tratamentos ● 1 cm; ▲ 2,5 cm e ▼ 5 cm receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão nas profundidades de 0-1 cm, 0-2,5 cm e 0-5 cm, respectivamente. Já o tratamento ■ Solo, não recebeu adição de carvão). O gráfico foi plotado com os dados obtidos na avaliação de intoxicação aos 7 dias após a emergência das plantas de sorgo.

Figura 21 - Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no

tratamento em que as colunas não receberam adição de solo condicionado com carvão.

Figura 22 - Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-1 cm.

Figura 23 - Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-2,5 cm.

Figura 24 - Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-5 cm.

Figura 25 – Avaliação da disponibilidade do clomazone presente nas amostras de solo no controle das plantas de sorgo (bioindicadora) aos 21 DAE (obtidas das parcelas das colunas utilizadas nos ensaios de lixiviação). As amostras inicialmente foram dispostas de forma casualizada e ao fim do experimento (21 DAE) foram reorganizadas, como mostrado na figura acima, para facilitar a coleta dos dados.

RESUMO

SILVA, Marcos Raphael Freitas da, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2015. **Condicionamento de um Latossolo Vermelho com Carvão de Biomassa de Cana-de-Açúcar na Retenção do Clomazone.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientador: Antônio Alberto da Silva e Antônio Augusto Neves.

Neste trabalho foi avaliada a sorção, dessorção e lixiviação do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado com carvão de biomassa cana-de-açúcar. Foram avaliados os efeitos da granulometria do carvão (entre 610-508, 508-106 e < 106 μm) e de sua porcentagem adicionado ao solo (0,25; 0,5 e 1%) sobre a capacidade sorçiva do solo. A sorção do clomazone no solo foi aumentada com a adição do carvão de biomassa de cana-de-açúcar, seu efeito potencializado com a diminuição da granulometria e com o aumento da porcentagem. Os ensaios de dessorção mostraram que, assim como na sorção, a adição de carvão e a diminuição de sua granulometria e o aumento de sua porcentagem foram essenciais para manter o herbicida retido no solo. O solo condicionado com 1% carvão na granulometria < 106 μm foi caracterizado e suas características físico-químicas foram comparadas às do solo. Pelos resultados obtidos, pode-se inferir que o carvão empregado neste estudo tem um grande potencial para ser utilizado como fertilizante e condicionador de solos, principalmente pela grande quantidade de K disponibilizado e alteração das propriedades pH e CTC destes. Para os estudos de lixiviação do clomazone foram utilizadas colunas de 10 cm de diâmetro por 50 cm comprimento, as quais foram previamente preparadas. O experimento foi montado em quatro tratamentos: a) toda a coluna foi empacotada com Latossolo Vermelho, nos demais tratamentos foi incorporado 1% de carvão nas profundidades de b) 0-1; c) 0-2,5 e d) 0-5 cm. Após o empacotamento, foi aplicado o clomazone nos topos das colunas e em seguida foi simulada uma chuva de 60 mm. O método utilizado para avaliação da presença do clomazone nas amostras solo provenientes das colunas, foi o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura hifenado com a cromatografia líquida de alta eficiência

(ESL/PBT-CLAE-UV/VIS). Este foi adaptado e validado para determinação simultânea de clomazone e sulfentrazone em solo e solo condicionado com carvão. A adição do sulfentrazone nesta etapa foi realizada pois após a validação este método seria empregado em outros trabalhos do grupo de pesquisa LAQUA. As recuperações obtidas, para ambos os herbicidas nas diferentes matrizes, foram maiores que 78,1 % com coeficientes de variação (CV) < 15,6 % e os limites de quantificação foram menores que 20 µg kg⁻¹. Por meio do emprego deste método e de ensaios biológicos, avaliou-se a mobilidade do clomazone nas colunas de lixiviação. Verificou-se que a adição do material pirogênico no topo das colunas aumentou a sorção do herbicida no solo, diminuindo sua lixiviação em até 25 cm (no tratamento com 1% de carvão na faixa de 0-5 cm), comparado com o tratamento livre de carvão sob as mesmas condições experimentais. Assim, o condicionamento do solo com o carvão diminuiu o risco ambiental do clomazone pela diminuição de sua lixiviação, evitando então a contaminação de reservatórios aquíferos subterrâneos.

ABSTRACT

SILVA, Marcos Raphael Freitas da, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2015. **Conditioning of Red Latosol by Sugarcane Biomass Charcoal at the Clomazone Retention.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-Advisers: Antônio Alberto da Silva and Antônio Augusto Neves.

In this study was evaluated the sorption, desorption and the leaching of the clomazone in Red Latosol conditioned by sugarcane biomass charcoal. It was evaluated the particle size (between 610-508, 508-106 e $< 106 \mu\text{m}$) and charcoal percentage (0,25; 0,5 e 1% w/w) effects on the soil sorptive capacity. The clomazone sorption in soil was increased with the sugarcane bagasse charcoal addition and its effect was enhanced with decreasing in charcoal particle size and increase in charcoal percentage (w/w %). The desorption assay showed that the addition of charcoal and the factors particle size and charcoal percentage (w/w) were essential to keep the herbicide retained in the soil, as happened in the sorption study. The soil conditioned by 1% charcoal with particle size $< 106 \mu\text{m}$, was characterized and its physicochemical characteristics were compared to the soil. By the obtained results, we could infer that this material has a great potential to be used as a fertilizer and soil conditioner, mainly by the large amount of K provided and beneficitation of the properties pH and CTC of its. For the clomazone leaching studies were used columns of 10 cm of diameter and 50 cm of length, which were previously prepared. The experiment was assembled with four treatments: a) column fully filled with Red Latosol, the remaining treatments received the addition of 1% charcoal in different depths b) 0-1; c) 0- 2.5 and d) 0-5 (cm). After filled, the clomazone was applied in the top of columns, followed of simulation of 60 mm rain. The method used for evaluation of clomazone presence in the soil samples obtained from the columns was the solid-liquid extraction with low temperatures partition hyphenated with high-performance liquid chromatography (SLE/LTP-HPLC-UV/Vis). This method was adapted and validated for simultaneous determination of clomazone and sulfentrazone in soil and soil conditioned by charcoal. The addition of sulfentrazone, at this stage, was done because after validating, this method

would be employed in other studies from LAQUA research group. The recoveries obtained for both herbicides, in the different matrices, were greater than 78.1% with variation coefficients (VC) < 15.6% and the quantitation limits were lower than 20 µg kg⁻¹. By employing of the validated method and biological assays, we evaluated the clomazone mobility in the leaching columns. It was found that the addition of pyrogenic material in the top of the columns increased the sorption of the herbicide in the soil decreasing the leaching up to 25 cm (in the treatment with 1% charcoal in the range 0-5 cm) compared to charcoal-free columns under the same experimental conditions. Thus, the conditioning of soil with charcoal reduced the environmental risk of the clomazone by reducing leaching, avoiding the contamination of underground water reservoirs.

INTRODUÇÃO GERAL

A duplicação de produção agropecuária e a busca de uma produção tecnológica e sustentável são alguns dos grandes desafios e metas estipuladas pelo governo brasileiro para o crescimento da agricultura nos primeiros 25 anos do século XXI (ROCHA, 2012).

Para alcançar estas metas serão necessários o desenvolvimento de novas tecnologias de produção e a otimização das tecnologias de utilização de agrotóxicos, já existente, para o controle de plantas daninhas, pragas e doenças, que causam a perda de 20 a 40% do potencial agrícola das culturas no mundo (CROPLIFE). Sabe-se que as tecnologias de aplicação destes insumos ainda não são muito eficientes, uma vez que de 60 a 70% do total do produto aplicado não atingem o alvo de interesse, contaminando os solos e as águas, de forma direta ou indireta (LAW, 2001).

Um caminho mais sustentável para aumentar as taxas de produtividade agrícola, seria a busca por solos de alta fertilidade e a tentativa de replicar as características destes com a aplicação de fertilizantes (ou biofertilizantes) e condicionadores do solo.

As Terras Pretas de Índio (TPI) tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores devido ao seu perfil intrigante e sua grande fertilidade. Segundo Benites, a matéria orgânica de origem pirogênica é um dos principais fatores responsável por manter boas características físicas, estruturação e elevada fertilidade destes solos (NOVOTNY et al., 2009; BENITES et al., 2009).

Atualmente tem-se o conhecimento de que o condicionamento de solos com materiais carbonáceos de origem pirogênica, paralelamente ao aumento do conteúdo de matéria orgânica no solo, é capaz de proporcionar a retenção e disponibilização de nutrientes (GLASER et al., 2002), devido a sua grande área superficial e adição direta de nutrientes, além de proporcionar um aumento na capacidade de troca catiônica (CTC) (GLASER et al., 2000; GLASER et al., 2001; GLASER et al., 2002) e alterar o pH dos solos (SANCHEZ et al., 1983). Concomitantemente, a adição de carvão de biomassa ao solo é uma maneira de sequestrar CO₂ dentro da mais estável

forma de carbono, conhecida como biocarvão (do inglês biochar) (SPOKAS e REICOSKY, 2009).

A possibilidade de se aplicar o carvão de biomassa como matéria-prima para produção agrícola seria de extrema importância para de grande importância para as indústrias sucroalcooleiras, as quais geram 201,4 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos, que muitas vezes não possuem destino adequado e são queimados nos fornos da indústria, para evitar gastos com transporte (SCHNEIDER et al., 2012).

Fenômenos como sorção, dissipação e a biodisponibilidade de agrotóxicos para as plantas também são alterados com a adição destes materiais carbonáceos ao solo (YU et al., 2011; SONG et al., 2012; SOPEÑA et al., 2012). Neste sentido, o carvão seria, em potencial, uma solução para contornar os problemas de contaminação de solos por herbicidas de longo efeito residual que levam a contaminação de culturas plantadas em sucessão, além de evitar a lixiviação dos mesmos e de seus metabólitos para camadas mais profundas do solo, ou até mesmo para os lençóis de água subterrâneos (SILVA et al., 2007a). O emprego do resíduo sólido orgânico do processamento da cana-de-açúcar, pirolisado, nas lavouras, tornaria o processo de produção sucroalcooleira mais sustentável, além de poder proporcionar a diminuição da contaminação do ambiente por agrotóxicos, uma vez que o consumo de agrotóxicos na produção deste vegetal atinge, aproximadamente, 13% do total aplicado nas plantações brasileiras, o que coloca esta cultura como a segunda maior consumidora destes insumos agrícolas (SCORZA JÚNIOR, 2009).

Na literatura alguns trabalhos reportam a alteração da capacidade sortiva e mitigação da contaminação de agrotóxicos em solos condicionados com carvão de biomassa (SUDHAKAR e DIKSHIT, 1999; XU et al., 2007; LI et al., 2009; XU et al., 2011; DELWICHE et al., 2014). Delwiche e colaboradores, 2014, verificaram que a aplicação de carvão de pinho em solos, através de um ensaio de lixiviação (em colunas), reduziu 52% da lixiviação do atrazine. Em experimentos de campo, a aplicação de 10 t ha⁻¹ de carvão de pinho reduziu 53% da concentração de atrazine em águas subterrâneas, comparado ao solo sem adição de carvão. Xu e colaboradores, 2011,

mostraram que o condicionamento do solo com carvão de bambu acarretou em uma maior adsorção do herbicida pentaclorofenol no solo, diminuindo a contaminação do solo e de águas subterrâneas pela lixiviação do herbicida.

Sabe-se então, que embora o carvão possa atuar como um mitigador da contaminação de solos por agrotóxicos é necessário otimizar uma forma de aplicação deste material para que este não diminua a eficiência dos princípios ativos, quando aplicados nas culturas para o controle de pragas e plantas daninhas.

Nesta pesquisa procurou-se caracterizar o solo condicionado com o carvão, produzido a partir da biomassa de cana-de-açúcar, e quantificar a capacidade sorbiva e a lixiviação do clomazone neste, visando o uso desta forma de condicionamento na agricultura para melhoria da fertilidade do solo e redução de riscos ambientais pelo uso de agrotóxicos.

Além disto, pretende-se, com estes estudos, mostrar que o carvão de resíduos sólidos orgânicos das indústrias de beneficiamento de cana-de-açúcar pode ser utilizado como condicionador e adsorvente para mitigação de agrotóxicos no solo dando um destino adequado a estes resíduos.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

Conhecer o efeito da adição do carvão de bagaço de cana-de-açúcar sobre a sorção e lixiviação do herbicida clomazone em Latossolo Vermelho.

2. Objetivos Específicos

- Determinar a granulometria do carvão de biomassa de cana-de-açúcar e a porcentagem deste que favorece a sorção do clomazone no solo.
- Avaliar o potencial do carvão do bagaço de cana-de-açúcar como beneficiador das características do solo.
- Adaptação e validação da técnica extração sólido-líquido por partição em baixa temperatura (ESL/PBT) para detecção e quantificação do clomazone em solo condicionado, ou sem adição de carvão, por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Avaliar os efeitos da incorporação do carvão em diferentes profundidades sobre a lixiviação do clomazone no solo, por cromatografia líquida de alta eficiência e pelo método biológico.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. RESUMO

Neste trabalho, foram discutidos aspectos do uso do carvão como mimetizador da matéria orgânica pirogênica das Terras Pretas de Índio e como condicionador do solo. O emprego do carvão como condicionador tem mostrado que este material tem a capacidade de disponibilizar nutrientes como Ca, K, Mn, N e P, além de alterar propriedades físico-químicas essenciais para fertilidade do solo como CTC e pH. Por outro lado, a utilização do carvão incorporado ao solo pode alterar o comportamento de agrotóxicos neste, aumentando a sorção e diminuindo a lixiviação, degradação e biodisponibilidade destes produtos. Alguns modelos empíricos utilizados para a descrição do comportamento sortivo do solo também foram revisados neste trabalho, para uma melhor compreensão deste fenômeno.

2. ABSTRACT

BIBLIOGRAPHIC REVIEW

In this work, aspects of charcoal use as a mimic of pyrogenic organic matter from “Terra Preta Soils” and as a soil conditioner were discussed. The employing of charcoal as a conditioner has shown that this material has the ability of providing nutrients like Ca, K, Mn, N and P, in addition to changing the physicochemical properties essential for soil fertility like CEC and pH. On the other hand, the use of charcoal incorporated into the soil can change the pesticides behavior, increasing sorption and decreasing leaching, degradation, and bioavailability of these products. Some empirical models used to describe the soil sorption behavior were also reviewed in this study, to better understand this phenomenon.

3. TERRAS PRETAS DE ÍNDIO

Os solos amazônicos, em quase sua totalidade, são extremamente restritos em termos de qualidade, caracterizando-se como solos ácidos, com baixa capacidade de trocas catiônicas (CTC), baixa fertilidade e produtividade. Nos últimos tempos, tem-se o conhecimento de que sociedades sedentárias complexas habitaram pequenas áreas da Amazônia por mais de um milênio antes da colonização dos europeus. A presença de solos escuros férteis e irregulares, conhecidos como Terras Pretas de Índio da Amazônia, está diretamente associado a estes fatos (NOVOTNY et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2009).

A matéria orgânica de origem pirogênica é um dos principais fatores responsável por manter boas características físicas, estruturação e elevada fertilidade destes solos (NOVOTNY et al., 2009). As Terras Pretas de Índio da Amazônia possuem grandes quantidades de matéria orgânica humificada, recalcitrante, que possibilitam uma elevada reatividade, quanto, a reações de troca catiônicas (colóides inorgânicos e orgânicos do solo) e de complexação de cátions metálicos. Por apresentar matéria orgânica recalcitrante (de origem pirogênica), estes solos possuem características sortivas diferenciadas que favorecem a acumulação de carbono (TEIXEIRA et al., 2009).

4. CONDICIONAMENTO DE SOLOS COM CARVÃO DE BIOMASSA

O carbono pirogênico é um material recalcitrante que possui a maior média de vida dentre as demais frações dos solos composta por carbono. Nas Terras Pretas de Índios, este tipo de material foi encontrado e datado, pelo método de radiocarbono, com idades entre 500-7000 anos (NEVES et al., 2003).

Buscando mimetizar a matéria orgânica de origem pirogênica das Terras Pretas de Índio, o carvão vegetal tem sido empregado como condicionador do solo apresentando bons resultados na alteração de suas qualidades. O condicionamento do solo com carvão pode aumentar significativamente a

CTC, disponibilizar nutrientes como Ca, K, Mn, N e P, além de reduzir acidez e a atividade do Al na solução do solo (NOVAK et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2009; VAN ZWIETEN et al., 2010).

Concomitantemente, a adição de carvão ao solo altera a respiração do solo (SMITH et al., 2010), a atividade de micro-organismos que afetam a eficiência da micorriza (associação mutualista entre específicos fungos presentes no solo e as raízes das plantas), e serve como refúgio para colonização de fungos e bactérias no interior dos solos (WARNOCK et al., 2007).

5. COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS EM SOLOS CONDICIONADOS COM CARVÃO

A dinâmica de distribuição dos agrotóxicos nos solos é dependente de alguns fatores como suas características sortivas, potencial de degradação, atividade microbiológica, além de fatores ambientais, como a dinâmica do fluxo hídrico e do transporte de solutos. Estas características podem influenciar o comportamento dos agrotóxicos no ambiente, uma vez, que os fenômenos de sorção, persistência, percolação (lixiviação) e a biodisponibilidade de suas moléculas são dependentes destas (SILVA et al., 2007a).

As características estruturais e as propriedades físico-químicas destas moléculas e dos solos, também, são de grande importância para a compreensão de suas mobilidades e a sorção. Dentre elas estão, o seu potencial de dissociação (pKa), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), o comportamento ácido-base e massa molecular dos agrotóxicos, além das características mineralógicas, pH, textura dos solos e da quantidade de matéria orgânica neles presente (SILVA et al., 2007a).

O condicionamento do solo com carvão de biomassa vegetal vem despertando o interesse de pesquisadores nos últimos tempos não só por este ser uma possível fonte de nutrientes para as culturas, mas também por sua capacidade de alterar características fundamentais dos solos. Desta forma, a sua utilização como condicionador do solo, pode ser uma possível

solução para contornar os problemas de contaminação de solos, como por exemplo, por herbicidas de longo efeito residual que levam a contaminação de culturas plantadas em sucessão, além de evitar a lixiviação dos mesmos e de seus metabólitos para camadas mais profundas do solo, ou até mesmo para os lençóis de água subterrâneos.

A alteração da capacidade sortiva dos solos com a adição de carvão tem sido observada por diversos pesquisadores. Recentemente, Yu e colaboradores, 2011, avaliaram a adição de 0,5% de carvão de cavacos de madeira de eucalipto em solos chineses agricultáveis e mostraram que adição deste material pirogênico ao solo, proporcionou o aumento da fertilidade e sorção do agrotóxico acetamiprida nos solos, por outro lado, diminuiu a sua dissipação. Resultados similares foram obtidos por Xu e colaboradores, 2011, que mostraram que o condicionamento do solo com carvão de bambu acarretou em uma maior adsorção do herbicida pentaclorofenol no solo, diminuindo a biodisponibilidade e a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas pela lixiviação do herbicida.

Em experimento de campo, Delwiche e colaboradores, 2014, verificaram o efeito da aplicação de carvão de pinho, na quantidade de 10 t ha⁻¹, sobre a lixiviação do agrotóxico atrazine em solo, resultando na redução de 53% da concentração do agrotóxico em águas subterrâneas, comparado ao solo sem adição de carvão, o que foi confirmado por experimento laboratorial (por meio de colunas empacotadas com o mesmo solo), que mostrou uma diminuição da lixiviação de 52% na concentração do mesmo.

O efeito do condicionamento do solo com carvão, produzido a partir de palha de trigo, na degradação do diuron foi observado por Yang e colaboradores, 2005. Estes pesquisadores verificaram que após um período de incubação de 10 semanas, o condicionamento com 0,5% de carvão além de aumentar a sorção do herbicida no solo, causou diminuição da degradação do diuron em 10%, comparado ao solo, livre do carvão, incubado com o herbicida nas mesmas condições de incubação.

Desta forma, tem-se o conhecimento de que o carvão de biomassa tem o potencial para atuar como um remediador da contaminação de solos. No entanto, sabe-se que algumas características do carvão, do processo de sua

fabricação e a proporção adicionada ao solo, podem influenciar na sua capacidade de atuar como tal. Zheng e colaboradores, 2010, mostram que menores granulometrias do carvão de biomassa promovem maior capacidade e velocidade de sorção, fazendo que o processo sortivo atinja o equilíbrio mais rapidamente, o que é justificado pelo aumento de área superficial hidrofóbica do carvão (em menores granulometrias). Estes mostraram também que maior razão entre a quantidade de carvão e o volume de solução aquosa contendo o agrotóxico, proporciona o aumento da quantidade do composto sorvido. Pereira e colaboradores, 2011, mostraram que diferentes temperaturas de pirolise podem proporcionar modificações na composição de carvões de diferentes biomassas e, conseqüentemente, em suas características adsorptivas.

6. ESTUDOS DE COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS EM SOLOS

Buscando uma maior compreensão sobre o comportamento de agrotóxicos nos solos, pesquisadores tem tentado replicar a distribuição e degradação destes compostos no ambiente por meio de ensaios em campo e laboratoriais.

Os ensaios de adsorção/dessorção são estudos que podem permitir a previsão, ou estimativa, sobre a disponibilidade de um produto químico para a degradação, transformação e absorção pelos organismos vivos; além de fornecer informações uteis para a descrição dos processos de lixiviação através do perfil do solo e da volatilidade dos agrotóxicos nos mesmos (OECD, 2000).

A compreensão do processo de sorção é embasada em dois aspectos fundamentais: equilíbrio e cinética. O primeiro nos fornece informações quantitativas sobre a diferença entre sortividade inicial e final de um sistema. Por outro lado, a cinética permite avaliar alterações nas propriedades químicas em função do tempo e permite explorar mecanismos de sorção/dessorção, remoção de agrotóxicos de sólidos ambientais por

soluções naturais (ou sintética) ou mobilidade destes compostos em colunas empacotadas por solos ou sedimentos (GAGNÉ et al., 2011).

O método mais utilizado nos estudos dos processos de sorção/dessorção é o “batch equilibrium method”. Neste procedimento um volume conhecido de solução do agrotóxico (com concentração conhecida) é adicionado a um recipiente contendo uma determinada massa de geosorbente (solo ou sedimentos), sendo a mistura em seguida, agitada durante um período de tempo suficiente para que o equilíbrio de sorção seja atingido. Após agitação, as amostras são centrifugadas e uma alíquota do sobrenadante é coletada para quantificação do agrotóxico na solução. Os estudos de dessorção são realizados em sequência ao estudo de sorção, nos quais um volume específico de sobrenadante removido para a análise é substituído pelo mesmo volume de uma solução apropriada isenta do analito. A amostra novamente é agitada, centrifugada e uma alíquota do sobrenadante é analisada (OECD, 2000; GAGNÉ et al., 2011).

A avaliação da mobilidade dos agrotóxicos nos solos e seu potencial de contaminação dos lençóis freáticos são realizados por meio de ensaios de lixiviação. Estes estudos geralmente são realizados em ensaios utilizando colunas empacotadas com o solo estudado ou em ensaios de campo, nos quais são usados lisímetros sofisticados para medir o potencial de lixiviação dos compostos (KATAGI, 2013). O último reflete de forma mais confiável o comportamento dos agrtóxicos no campo, uma vez que estes experimentos são montados com o solo mantendo seu perfil original (sem homogeneização) sujeito a condições climáticas naturais (FOMSGARRD et al., 2003). Por outro lado, os ensaios em colunas são úteis na avaliação do potencial de mobilidade destes compostos no perfil inicial do solo.

As colunas de lixiviação, utilizadas nos ensaios laboratoriais, são feitas de material inerte (vidro, aço inoxidável, alumínio, teflon, PVC, etc.), as quais são empacotadas com solos em estudo, recebendo doses das formulações dos agrotóxicos. Em seguida são simuladas chuvas em seus topos. A quantificação dos analitos pode ser realizada por técnicas cromatográficas como cromatografia líquida e gasosa (OECD, 2004). Outra forma de avaliar a mobilidade de agrotóxicos em colunas é através de bioensaios, nos quais

são adotados bioindicadores sensíveis ao composto estudado e sua detecção é feita pela avaliação da sua fitotoxicidade (SILVA et al., 2012).

A avaliação da transformação de agrotóxicos nos solos também pode ser realizada por meio de ensaios em laboratório ou no campo. Segundo a OECD, 2002, a transformação aeróbica e anaeróbica (em laboratório) destes compostos pode ser avaliada por meio da incubação de amostras de solo tratadas com a substância de interesse em frascos de tipo inertes ou em sistemas de fluxo, com condições laboratoriais controladas (mantendo temperatura e humidade constantes). Após intervalos de tempo apropriados, amostras do solo são coletadas, passando por um método de extração, em seguida, sendo analisados verificando a presença da substância e de produtos de transformação (degradação). Produtos voláteis também podem ser recolhidos para análise, utilizando adsorventes apropriados, permitindo que o balanço de massa (incluindo a formação de resíduos ligados ao solo) possa ser estabelecido.

A diferença entre os ensaios de dissipação e degradação consiste no balanço de massas e na determinação dos metabolitos. Os ensaios de campo devem ser realizados em áreas representativas, nas quais serão aplicadas as formulações. Devem ser coletadas amostras de controle (branco) e quantificada a presença do agrotóxico e de seus metabolitos, em diferentes períodos (geralmente até 120 dias). Também devem ser analisadas amostras obtidas em diferentes profundidades do solo (EPA, 2015).

Para determinação da meia vida ($t/2$) dos agrotóxicos, os dados obtidos das análises das amostras coletadas em diferentes tempos, normalmente, são ajustados pelo modelo cinético de primeira ordem ($t_{1/2} = \ln(2)/k$), que permite a determinação do tempo necessário para reduzir a concentração do produto aplicado em 50% a partir de qualquer nível de concentração. Outra forma de apresentar os resultados é pela determinação da DT50, a qual representa o tempo necessário para uma determinada concentração diminuir para metade do valor inicial (EPA, 2015).

7. MODELOS EMPÍRICOS PROPOSTOS PARA DESCREVER O COMPORTAMENTO SORTIVO DE AGROTÓXICOS EM SÓLIDOS AMBIENTES

Com intuito de descrever e compreender o comportamento dos agrotóxicos nos solos, diversos autores propõem a utilização de modelos matemáticos e a classificação de interações, das moléculas destes compostos, com sítios sortivos presentes nos sólidos ambientais. Recentemente, MacKay e Vasudevan, 2012, sugeriram uma forma de se prever o comportamento sortivo de um composto orgânico polifuncional em sólidos ambientais, pela avaliação possíveis interações entre estes e os sítios ativos presentes na superfície destes sólidos, que seriam classificadas em dois tipos:

- I. Tipo-I: este tipo é representado por interações de partição hidrofóbica e elétron doador-receptor. A partição hidrofóbica possui grande importância nas interações de compostos apolares com a matéria orgânica (não polar) e superfícies minerais pouco solvatadas, sendo resultado de interações de van der Waals favoráveis e um elevado custo energético de formação de cavidades na água (fase aquosa). As interações elétron doador-receptor consistem em fracas atrações entre as frações ricas ou pobres em elétrons do sólido ambiental e as regiões pobres ou ricas em elétrons dos compostos polifuncionais.
- II. Tipo-II: este consiste em interações de troca iônica, complexação superficial e pontes de cátions. Estas interações podem ser mais fortes do que as interações do tipo I e ocorrem em sítios receptores específicos presentes nos sólidos ambientais (sítios carregados ou óxidos de Al ou Fe superficiais).

O modelo matemático mais utilizado para o entendimento e descrição dos processos sortivos de agrotóxicos em solos é o proposto por Freundlich. As isotermas de Freundlich relacionam a quantidade do composto presente em soluções (C_{aq} , em $\mu\text{g cm}^{-3}$) com a concentração do analito sorvido no solo (C_s , em $\mu\text{g g}^{-1}$), no equilíbrio. A constante de Freundlich (K_f^{ads} , em μg^{-1}).

$^{1/n}(\text{cm}^{-3})/(\text{ng}^{-1})$), fornecida pela equação, é utilizada muitas vezes como indicador da capacidade de sorção de um determinado composto no solo, no entanto, a comparação deste parâmetro para diferentes solos, só é possível, se as constantes estiverem expressas nas mesmas unidades (OECD, 2000). A razão $1/n$ é um fator de linearização, que determina a intensidade da sorção. Quando $n = 1$, a adsorção ocorre de forma linear a medida que aumenta a concentração do adsorvato em solução (SILVA et al., 2007a).

$$C_s^{ads}(eq) = K_f^{ads} \cdot C_{aq}^{ads}(eq)^{1/n} \quad (1)$$

Ou na forma linear,

$$\log C_s^{ads}(eq) = \log K_f^{ads} + \frac{1}{n} \cdot \log C_{aq}^{ads}(eq) \quad (2)$$

Os valores da constante de Freundlich e $1/n$ podem ser facilmente obtidos pela regressão linear de um gráfico logarítmico contendo a dispersão dos dados obtidos experimentalmente (OECD, 2000). Nos casos em que os valores de $1/n$ são distantes de 1, a comparação das capacidades sorativas só é válida para uma única concentração, onde $1/n = 1$, levando a $K_f = K_d$ (coeficiente de partição sólido-líquido, em L kg^{-1}) (YU et al., 2011).

O formato das isotermas de sorção de compostos orgânicos sugere algumas informações sobre as interações sorbato-adsorvente, e podendo ser classificadas em quatro tipos (GILES et al., 1960; MCBRIDE, 1994):

- I. Tipo-L (Langmuir): estas isotermas refletem uma relativa alta afinidade entre adsorvato e adsorvente, no início do processo de sorção, sendo um indicativo de quimiossorção. No entanto, a intensidade do processo diminui à medida que os sítios ativos são ocupados.
- II. Tipo-S: estas sugerem um modelo de sorção cooperativa, em que as interações entre as moléculas do composto são mais fortes que as interações adsorvato e adsorvente. Esta condição favorece a formação de multicamadas do adsorvato na superfície do adsorvente, uma vez, que as ligações entre as moléculas entre si são mais fortes que as formadas com os adsorventes.

- III. Tipo-C (partição constante): estas isothermas sugerem uma afinidade constante entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente. Estes tipos de isothermas são observados apenas em pequenos intervalos de sorção, uma vez, que desvios da linearidade podem acontecer com o aumento da concentração.
- IV. Tipo-H: indica uma forte interação entre adsorvato e adsorvente (quimiossorção), sendo um caso extremo das isothermas tipo-L. Estas não são frequentemente encontradas em estudos de adsorção de moléculas orgânicas em solos, uma vez, que pequena parte delas são capazes de fazer ligações iônicas ou covalentes, fortes, com o solo.

Quando necessário trabalhar com o coeficiente de partição sólido-líquido, este pode ser obtido pela equação 3, o que representa a distribuição de um sorbato (compostos orgânicos) entre um sólido sorvente e a fase aquosa, no equilíbrio,

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (3)$$

onde C_s (mol_{sorbato}/kg_{sólido}) representa a concentração sorvida do composto e C_{aq} (mol_{sorbato}/L_{solução aquosa}) é a concentração do herbicida presente em solução, no equilíbrio (MACKAY e VASUDEVAN, 2012).

Esta equação é a forma simplificada da equação 4, que leva em consideração os diferentes mecanismos de interações do solo com o agrotóxico, tais como: interações de van der Waals (também chamadas de partição hidrofóbica), interações eletrostáticas, interações elétrons aceptor-doador, interações de cátions e ânions com sítios carregados, e de troca de ligantes com os grupos –OH presentes nas superfícies de óxidos metálicos. Juntas, estas interações permitem a descrição mais completa da partição entre estes compostos, presentes em solução aquosa, e a matriz do solo, podendo ser representada pela seguinte equação:

$$K_d = \frac{\sum C_{oc} f_{oc} + \sum C_{min} A_{surf} + \sum C_{ex} \sigma_{ex} A_{surf} + \sum C_{rxn} \sigma_{surf rxn} A_{surf}}{C_{w,neut} + C_{w,ion}} \quad (4)$$

onde os C_i pode se referir a concentração do carbono orgânico no sorbato (C_{oc} , mol_{sorbato}/kg_{oc}), na superfície mineral (C_{min} , mol_{sorbato}/m²), sorvida por

troca catiônica ou aniônica (C_{ex} , mol_{sorbato}/mol_{sítios-ex}) ou ligadas por reações reversíveis ou por complexação (C_{rxn} , mol_{sorbato}/mol_{sítios-rxn}) ou em fase aquosa (C_w , mol_{sorbato}/L_{solução aquosa}) na forma neutra (C_{neut}) ou iônica (C_{ion}), incluindo íons dipolares. A área “ A_{surf} ” (m^2) se refere a área superficial do sólido e σ_i (mol_{sítios}/ m^2) é a área normalizada dos sítios trocadores (σ_{ex}) ou dos sítios superficiais responsáveis pelas reações reversíveis ($\sigma_{surf rxn}$), f_{oc} se refere a fração de carbono orgânico (MACKAY e VASUDEVAN, 2012).

8. CENÁRIO ATUAL DA PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e de seus derivados (etanol e açúcar), produzindo cerca de 24% da cana consumida mundialmente. Esta cultura é responsável pela ocupação de área 8.756.576 ha das áreas cultiváveis, sendo distribuída por todo o território nacional (Schneider et al., 2012). Destacam-se como maiores produtores, os estados de Minas Gerais, Paraná e São Paulo, sendo que o último é responsável por 60% da produção nacional (Ministério da Agricultura).

O consumo de agrotóxicos na produção deste vegetal atinge, aproximadamente, 13% do total aplicado nas plantações brasileiras, o que coloca esta cultura como a segunda maior consumidora destes insumos agrícolas (SCORZA JÚNIOR, 2009).

A indústria sucroalcooleira nacional é a responsável pela produção de mais da metade do açúcar comercializado no mundo, com previsões de crescimento anual de 3,25 %. A produção estimada para a safra de 2018/19 é de aproximadamente 47 milhões de tonelada. Quanto à produção do etanol, este tem conquistado o mundo como uma fonte alternativa de energia e por sua utilização como biocombustível, além de possuir projeções de crescimento em sua produção, podendo atingir aproximadamente 59 bilhões de litros em 2019, correspondendo ao dobro da produção registrada em 2008 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA; SCHNEIDER et al., 2012).

A geração de resíduos destas indústrias é uma questão que tem despertado a atenção dos pesquisadores. Segundo Schneider e

colaboradores, 2012, das 670 milhões de toneladas cana-de-açúcar colhidas no ano de 2009, 200 milhões se transformam em resíduos, que se distribuem entre bagaço, torta de filtro e vinhaça. A destinação destes resíduos é variada. A vinhaça tem sido aplicada em lavouras como fertilizantes, uma vez que apresenta elevadas concentrações de nitrato, potássio e matéria orgânica. No entanto existem controvérsias quanto a realização desta pratica devido a alteração de algumas propriedades do solo, como o aumento da capacidade de lixiviação dos íons neles presentes (SILVA et al., 2007b). Os resíduos sólidos (bagaço e torta de filtro) apresentam grande potencial energético, porém é necessário um maior investimento e tecnologia, para viabilizar a sua utilização. A forma adotada pelas usinas para eliminar o problema de destinação do bagaço é queimá-los, assim aproveitam parte de sua energia e evitam gastos com transporte, levando em conta que este é um resíduo volumoso e de difícil transporte (SCHNEIDER et al., 2012).

9. REFERÊNCIAS

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas, v. 1, cap. 22, p. 420, 2009.

CROPLIFE. Increasing Food Production. Benefits of Pesticides and Crop Protection Chemicals, Crop Life America Webpage, Disponível em: < <http://www.croplifeamerica.org/crop-protection/benefits/increase-food-production> > . Acesso em: 08/06/2015.

DELWICHE, K. B.; LEHMANN, J.; WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*, v. 95, p. 346-352, 2014.

EPA. Guidance to Calculate Representative Half-life Values and Characterizing Pesticide Degradation. *Pesticides: Science and Policy* U. S Environmental Protection Action, 2015.

FOMSGARRD, I. S.; SPLID, N. H.; FELDING, G. Leaching of Pesticides Through Normal-Tillage and Low-Tillage Soil - A Lysimeters Study. I. Isoproturon. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, v. 38, p. 1-18, 2003.

GAGNÉ, J. P.; GOUTEUX, B.; SOUBANEH, Y. D.; BRINDLE, J.-R. Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents In: (Ed.). *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. www.intechopen.com, 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in

measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973-3993, 1960.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, v. 31, p. 669-678, 2000.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, v. 88, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils*, v. 35, p. 219-230, 2002.

KATAGI, T. Soil Column Leaching of Pesticides. In: WHITACRE, D. M. (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 221: Springer New York*, v. 221. cap. 1, p. 1-105, 2013 (*Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*).

LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during the 20th century. *Journal of Electrostatics*, v. 51–52, p. 25-42, 2001.

LI, R.; WEN, B.; ZHANG, S.; PEI, Z.; SHAN, X. Influence of organic amendments on the sorption of pentachlorophenol on soils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 474-480, 2009.

MACKAY, A. A.; VASUDEVAN, D. Polyfunctional Ionogenic Compound Sorption: Challenges and New Approaches To Advance Predictive Models. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 9209-9223, 2012.

MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, p. 416, 1994.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Cana-de-açúcar. Site do Ministério da Agricultura, Disponível em: <
<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar> >. Acesso em:
03/06/2015.

NEVES, E.; PETERSEN, J.; BARTONE, R.; AUGUSTO DA SILVA, C. Historical and Socio-cultural Origins of Amazonian Dark Earth. In: Lehmann, J., Kern, D., et al (Ed.). Amazonian Dark Earths: Springer Netherlands, p. 29-50, 2003.

NOVAK, J. M.; BUSSCHER, W. J.; LAIRD, D. L.; AHMEDNA, M.; WATTS, D. W.; NIANDOU, M. A. S. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science*, v. 174, p. 105-112, 2009.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. D.; SOUZA, A. A. D.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. 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*, v. 20, p. 1003-1010, 2009.

OECD. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Publishing, 2000.

_____. Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil. OECD Publishing, 2002.

_____. Test No. 312: Leaching in Soil Columns. OECD Publishing, 2004.

PEREIRA, R. C.; KAAL, J.; ARBESTAIN, M. C.; LORENZO, R. P.; AITKENHEAD, W.; HEDLEY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, J.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. *Organic Geochemistry*, v. 42, n. 1, p. 1331-1342, 2011.

ROCHA, H. J. Agricultura do Século XXI - Agropecuária, Meio Ambiente, Sustentabilidade e Inovação. SDC, S. D. D. A. E. C. 2012.

SANCHEZ, P. A.; VILLACHICA, J. H.; BANDY, D. E. Soil Fertility Dynamics after Clearing a Tropical Rainforest in Peru¹. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 47, p. 1171-1178, 1983.

SCHNEIDER, V. E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.; SAMBUICHI, R. H. R. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA, p. 134, 2012

SCORZA JÚNIOR, R. P. Estudos Sobre o Comportamento Ambiental de Agrotóxicos em Áreas com Cana-de-açúcar. Artigos Especiais, Portal DIAdeCAMPO, 2009. Disponível em: <
<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=20720&secao=Artigos%20Especiais>>. Acesso em: 03/06/2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, L. L.; D'ANTONINO, L. Mobilidade do Ametryn em Latossolos Brasileiros. Planta Daninha, v. 30, p. 883-890, 2012.

SILVA, M. A. S. D.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 11, p. 108-114, 2007.

SMITH, J. L.; COLLINS, H. P.; BAILEY, V. L. The effect of young biochar on soil respiration. Soil Biology and Biochemistry, v. 42, p. 2345-2347, 2010.

SONG, Y.; WANG, F.; BIAN, Y.; KENGARA, F. O.; JIA, M.; XIE, Z.; JIANG, X. Bioavailability assessment of hexachlorobenzene in soil as affected by wheat straw biochar. Journal of Hazardous Materials, v. 217–218, p. 391-397, 2012.

SOPEÑA, F.; SEMPLE, K.; SOHI, S.; BENDING, G. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere*, v. 88, p. 77-83, 2012.

SPOKAS, K. A.; REICOSKY, D. C. Impacts of Sixteen Different Biochars on Soil Greenhouse Gas Production. *Annals of Environmental Science*, v. 3, p. 179-193, 2009.

SUDHAKAR, Y.; DIKSHIT, A. K. Kinetics of endosulfan sorption on to wood charcoal. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 34, n. 4, p. 587-615, 1999.

TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K. Y.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, v. 327, p. 235-246, 2010.

WARNOCK, D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T.; RILLIG, M. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant and Soil*, v. 300, p. 9-20, 2007.

XU, C.; LIU, W.; SHENG, G. D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. *Science of The Total Environment*, v. 392, p. 284-289, 2007.

XU, T.; LOU, L.; LUO, L.; CAO, R.; DUAN, D.; CHEN, Y. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Science of The Total Environment*, v. 414, p. 727-731, 2011.

YANG, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Science of The Total Environment*, v. 354, p. 170-178, 2005.

YU, X. Y.; MU, C.L.; GU, C.; LIU, C.; LIU, X. J. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere*, v. 85, p. 1284-1289, 2011.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 121-126, 2010.

CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DO CONDICIONAMENTO DO LATOSSOLO VERMELHO COM CARVÃO DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR

1. RESUMO

O carvão de biomassa é um material recalcitrante que tem apresentado grande potencial ao atuar como fertilizante e condicionador do solo, proporcionando a adição direta de nutrientes, alterando algumas propriedades físico-químicas essenciais para fertilidade do solo como pH, CTC, MO e sua capacidade sortiva. No entanto, não se tem muita informação sobre os efeitos da granulometria deste material pirogênico e de sua porcentagem na capacidade sortiva do solo. Neste trabalho, avaliou-se a alteração da sorção do herbicida clomazone em Latossolo Vermelho condicionado por carvão de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias do carvão (< 106, entre 610-508 e 508-106 μm) em diferentes porcentagens (0,25; 0,5 e 1%). Os resultados mostraram que o solo condicionado com diferentes granulometrias de carvão, e porcentagens, apresentou coeficientes de partição sólido-líquido (K_d) até 1300 vezes maiores que o mesmo sem adição do material pirogênico, além de diferentes mecanismos de sorção apresentando isothermas dos tipos L (e H), S e C. Assim como no processo de sorção, a adição de carvão e os fatores granulometria e porcentagem (m/m) foram essenciais para manter o herbicida retido no solo nos ensaios de dessorção. A caracterização do solo condicionado com 1% carvão, com granulometria < 106 μm , mostrou que a adição do mesmo, concomitantemente ao aumento da MO, aumentou os teores de P, K e Mg, além de beneficiar algumas propriedades como o pH e a CTC do solo.

2. ABSTRACT

OPTIMIZATION OF RED LATOSOL CONDITIONING WITH SUGARCANE BIOMASS CHARCOAL

The biomass charcoal is a recalcitrant material that has shown great potential as a fertilizer and soil conditioner, providing direct addition of nutrients, changing in some essential physicochemical properties for soil fertility as pH, CEC, OM and its sorptive capacity. However, there is lack of information on the effects of particle size of this pyrogenic material and its percentage in the soil sorption capacity. In this work, we evaluated the change of sorption of clomazone herbicide in Red Latosol conditioned by sugarcane biomass charcoal with different particle size (between 610-508, 508-106 and <106 μm) in different percentages (0.25, 0.5 and 1%). The results showed that soil conditioning with different charcoal particle sizes, and percentages, presented solid-liquid partition coefficient (K_d) up to 1300 times higher than the same soil without pyrogenic material addition, and different sorption mechanisms showing isotherms of types L (e H) S and C. As in the sorption process, the addition of charcoal and the factors particle size and percentage (w / w) were essential for maintaining retained the herbicide into the soil in the desorption assay. The characterization of the soil conditioned with 1% of sugarcane biomass charcoal, with grain size <106 μm , showed that it addition, concurrently with the increase of OM, increased levels of P, K and Mg, in addition to benefit some soil properties such as pH and CEC.

3. INTRODUÇÃO

As Terras Pretas de Índio (TPI) são solos de grande fertilidade que ocorrem em pequenas áreas da região Amazônica, na atualidade, tendo despertado interesse de um grande número de pesquisadores. Segundo Benites e colaboradores, 2009, a matéria orgânica de origem pirogênica é um dos principais fatores responsáveis por manter boas características físicas, estruturação e elevada fertilidade destes solos.

A utilização de carvão vegetal como material pirogênico, capaz de mimetizar as TPI, tem apresentado resultados satisfatórios quanto à alta retenção e disponibilidade de nutrientes nos solos, visto que estes materiais apresentam grande área superficial e capacidade de troca iônica, além de proporcionar a adição direta de nutrientes (GLASER et al., 2002).

A viabilização do uso do carvão de biomassa como condicionador do solo seria de grande importância para as indústrias sucroalcooleiras, as quais geram, aproximadamente, 200 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos, por ano. Estes resíduos muitas vezes não possuem destino adequado e são queimados nos fornos da indústria, para evitar gastos com transporte (SCHNEIDER et al., 2012). O emprego do resíduo sólido, pirolisado, nas lavouras tornaria o processo de produção sucroalcooleira mais sustentável, além de poder proporcionar a diminuição da contaminação do ambiente por agrotóxicos, uma vez que o consumo de agrotóxicos na produção deste vegetal atinge, aproximadamente, 13% do total aplicado nas plantações brasileiras, sendo quase a totalidade herbicidas. Este fato, coloca a cultura de cana-de-açúcar como a segunda maior consumidora destes insumos agrícolas (SCORZA JÚNIOR, 2009).

Um dos princípios ativos aplicados para o controle de plantas daninhas nas lavouras de cana-de-açúcar é o clomazone 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona, mostrado na Figura 1.

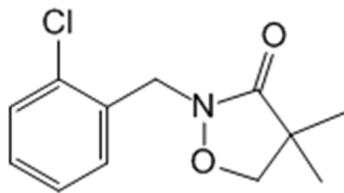


Figura 1- Fórmula estrutural do Clomazone.

Este é um herbicida seletivo, pertencente ao grupo químico das Isoxazolidinona, que apresenta absorção radicular, translocando-se nas plantas via xilema. Possui maior eficiência quando aplicado em pré-emergência, também podendo ser aplicado nas culturas de algodão, arroz, batata, fumo, mandioca, milho, pimentão e soja (MAPA, 2013). Sua atividade está relacionada à inibição da produção de carotenóides, o que leva à perda da clorofila, uma vez que na ausência de carotenoides a clorofila se degrada mais facilmente por processos foto-oxidativos (SILVA et al., 2007a). O clomazone apresenta grande solubilidade em água 1.102 mg L^{-1} e mínima partição através de membranas biológicas, como indicado pelo seu $K_{ow} = 347$. Sua meia vida varia entre 79 e 124 dias, dependendo da composição do solo, apresentando persistência moderada nos mesmos, o que pode afetar cultivos sucessivos em uma mesma área (IUPAC, 2007; VAN SCOY e TJEERDEMA, 2014).

Algumas pesquisas têm mostrado que a adição de carvões de biomassa aos solos tem alterado a capacidade sortiva destes, levando a uma maior retenção de agrotóxicos nos mesmos, diminuindo assim a contaminação ambiental. Xu e colaboradores, 2011, mostraram que o condicionamento do solo com carvão de bambu acarretou em uma maior adsorção do herbicida pentaclorofenol no solo, diminuindo a contaminação do solo e de águas subterrâneas pela lixiviação do herbicida. Song e colaboradores, 2012, mostraram que a incorporação de carvão ao solo aumentou a sorção de hexaclorobenzeno em 42 vezes, comparada ao solo sem adição de carvão, além de diminuir a dissipação do herbicida no mesmo.

Sabe-se então, que embora o carvão possa atuar como um remediador da contaminação de solos por agrotóxicos é necessário otimizar uma forma de aplicação deste material para que este não diminua a eficiência dos princípios ativos aplicados nas culturas para o controle de pragas e plantas daninhas.

Nesta pesquisa procurou-se caracterizar o solo condicionado com o carvão, produzido a partir da biomassa de cana-de-açúcar, avaliando a capacidade deste material de disponibilizar nutrientes e quantificar a capacidade sorbiva do clomazone no solo condicionado, avaliando a influência da adição de carvão em diferentes porcentagens e granulometrias na sorção do herbicida.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta de solos

Para realização deste trabalho, amostras de um Latossolo Vermelho foram coletadas à profundidade de 0 a 20 cm, em área sem histórico recente de aplicação de herbicida, no município de Tangará da Serra/MT, que possui as seguintes coordenadas geográficas: latitude 14°39'04.01"S e longitude 57°26'00.64"W. O solo foi seco ao ar e peneirado em malhas de 2 mm, sendo posteriormente armazenado em sacos de polietileno de 30 dm³ de capacidade. A caracterização físico-química e textural do solo foi realizada por uma empresa certificada de Viçosa/MG e está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas e classificação textural de uma amostra do Latossolo Vermelho utilizado no experimento.

Caracterização Física									
Argila	Silte	Areia Fina	Areia Grossa	Classificação Textural					
/ (dag kg ⁻¹)				Muito Argilosa					
66,5	10,3	15,5	7,7						
Caracterização Química									
pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al + H	t ^a	T ^b	V ^c	MO ^d
H ₂ O	/ (mg dm ⁻³)		/ (cmol dm ⁻³)				/ (dag kg ⁻¹)		
5,59	0,1	11,0	0,28	0,09	4,8	0,40	5,20	7,7	2,37

^a t – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

^b T – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

^c V – Índice de Saturação por Bases

^d MO – Matéria Orgânica

Análises realizadas no Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante da Universidade Federal de Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

4.2 Produção de Carvão

Neste trabalho utilizou-se o carvão produzido por meio da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, realizada em uma mufla. O bagaço de cana

utilizado foi recolhido no comércio local de Viçosa. O material foi triturado e seco a uma temperatura de 60 °C, em estufa, por aproximadamente 12 h. O processo de pirólise da biomassa foi realizado em atmosfera de CO₂, a uma temperatura de 400 °C, por um período de 6 horas, conforme descrito por Sun e colaboradores, 2012. Posteriormente, o carvão foi triturado em um processador e levado à estufa, a uma temperatura de 60 °C por cerca de 12 h. Em seguida, o carvão foi peneirado, em peneiras de diferentes malhas, obtendo-se três frações de partículas de granulometrias < 106, entre 106-508 e 508-610 µm, que foram utilizadas para investigar a influência da granulometria nos processos de sorção dos herbicidas no solo.

4.3 Reagentes e Soluções

A solução estoque do herbicida, na concentração de 976 mg L⁻¹, foi preparada pela diluição do padrão analítico de Clomazone (98.1% m/m), obtido da Sigma-Aldrich, em acetonitrila grau gradiente para HPLC (Sigma-Aldrich). Desta, foi obtida uma solução de trabalho na concentração de 250 mg L⁻¹, de onde foram preparadas todas as soluções, contendo o herbicida, utilizadas nos ensaios de sorção. Ambas as soluções foram armazenadas a -20 °C, em freezer.

As soluções do herbicida utilizadas nos ensaios de sorção foram obtidas pela diluição da solução de trabalho, em solução de CaCl₂ (Vetec) 0,01 mol L⁻¹ contendo NaN₃ (Vetec) 250 mg L⁻¹, previamente preparadas em água purificada em sistema Millipore.

4.4 Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram conduzidas em cromatógrafo a líquido de alta eficiência (modelo Shimadzu LC 20AT) equipado com injetor automático (Shimadzu SIL 10AF), forno (Shimadzu CTO 10ASVP) e detector por espectroscopia UV/Vis (Shimadzu SPD 20 A).

A otimização da análise cromatográfica foi realizada em coluna de fase reversa utilizando uma coluna C18 (Shimadzu VP - ODS) com comprimento

de 150 mm e diâmetro interno de 4,6 mm, empacotada com partículas de 4,6 ± 0,3 µm de diâmetro.

As condições cromatográficas foram otimizadas univariadamente priorizando a separação do analito de interesse dos demais co-extrativos da matriz do solo, visando um menor tempo de análise e boa simetria do pico do clomazone. As variáveis avaliadas foram as diferentes composições da fase móvel, a temperatura do forno, a vazão da fase móvel e os tempos de retenção do analito.

Tabela 2 - Parâmetros cromatográficos adotados para análise do clomazone por CLAE-UV/Vis.

Variável	Valor adotado
Composições da fase móvel	Solução Acetonitrila: Água 40:60 (v/v)
Tempo total de análise	14 min
Temperatura do forno	30 °C
Comprimento de Onda	210 nm
Tempo de Retenção	12,4 min
Volume Injetado	20 µL

Para quantificar o clomazone nos extratos de solo foi adotado o método de padronização externa. Este método consiste em analisar soluções padrão de diferentes concentrações e construir a curva analítica relacionando à área do pico no tempo de retenção do analito à sua respectiva concentração. A curva foi obtida por meio das análises das soluções-padrão do herbicida preparadas em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaN₃ 250 mg L⁻¹, na faixa de concentração entre 0,025 e 20 mg L⁻¹. Foram preparadas três soluções para cada nível de concentração adotado para construção da curva analítica.

4.5 Estudos de Sorção do Clomazone em Solo Condicionado com Carvão

4.5.1 Determinação do Tempo de Equilíbrio

Os ensaios de sorção foram desenvolvidos no Laboratório de Química Analítica (LAQUA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para a realização destes, foi necessária a determinação do tempo de equilíbrio de sorção entre o clomazone e os solos, condicionado com 1% de carvão (na granulometria $< 106 \mu\text{m}$) e sem a adição do mesmo, tendo como base o procedimento 106 (*Batch Equilibrium*) da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD, 2000). Preparou-se uma solução de clomazone na concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, pela diluição da solução estoque, em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaN_3 250 mg L^{-1} . Posteriormente, $10,0 \text{ mL}$ da solução preparada foram adicionados a tubos de centrifuga de vidro com fundo redondo de 50 mL , contendo $2,00 \text{ g}$ de amostra (solo condicionado e sem adição de carvão). Os tubos contendo as amostras e a solução foram mantidos sob agitação horizontal, a uma rotação 180 rpm e temperatura constante de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, por diferentes intervalos de agitação ($0,25$; $0,5$; 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 12 ; 24 e 32 horas). Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 5 minutos. Após centrifugação, uma alíquota do sobrenadante foi coletada e filtrada em filtro, com membrana de PTFE de $0,45 \mu\text{m}$, e analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.5.2 Condicionamento do Solo com Carvão de Cana-de-açúcar

As porções de carvão com granulometrias < 106 , de $106-508$ e de $508-610 \mu\text{m}$ foram adicionadas ao solo para verificar a influência da granulometria e da porcentagem carvão/solo ($0,25$; $0,5$ e $1\% \text{ m/m}$) nos processos de adsorção e dessorção do herbicida clomazone no Latossolo Vermelho.

Buscando determinar a melhor combinação de granulometria e percentagem carvão/solo que proporcionasse a maior retenção do clomazone no solo, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. As granulometrias e percentagem carvão/solo (% m/m) testadas, juntamente com seus fatores codificados, estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3- Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para avaliação dos fatores granulometria do carvão e percentagem adicionada ao solo, na sorção do clomazone.

Experimentos	Fatores codificados		Fatores originais	
	F(1)	F(2)	Granulometria (1)	Porcentagem (2)
			/ (μm)	/ (%)
E1	-	-	< 106	0,25
E2	+	-	508-610	0,25
E3	-	+	< 106	1
E4	+	+	508-610	1
E5*	0	0	106-508	0,5

*Estes experimentos foram realizados em triplica, E5 equivale ao ponto central do planejamento fatorial.

Foram obtidos os coeficientes de partição sólido líquido (K_d) para cada vértice do planejamento e uma triplicata no ponto central, os quais foram adotados como resposta no planejamento fatorial.

A combinação de granulometria e percentagem carvão/solo que proporcionou o melhor valor de K_d^{ads} foi adotada para o desenvolvimento dos ensaios de lixiviação.

4.5.3 Ensaios de Sorção

Os ensaios de sorção foram utilizados para determinar as condições ótimas, referentes à granulometria e percentagem do carvão, que seriam adicionadas ao solo. Estes ensaios também foram baseados no procedimento “*Batch Equilibrium*” (OECD, 2000). Os K_d^{ads} dos experimentos

do planejamento fatorial (Tabela 3) foram determinados utilizando uma solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, obtidas através da diluição do padrão clomazone em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaN_3 250 mg L^{-1} . Foram adicionados $10,0 \text{ mL}$ da solução do herbicida a cada $2,00 \text{ g}$ de amostra contendo a combinação carvão/solo (utilizadas no planejamento fatorial), em tubos de centrifuga de vidro. Posteriormente, foram agitados, por um período determinado no experimento tempo de equilíbrio. Em seguida, foram realizadas a centrifugação e filtração, como feitas no experimento anterior, e levados para análise cromatográfica por CLAE. O mesmo foi feito para o solo, em triplicata, que foi utilizado como referência na comparação dos resultados.

Foram obtidas isotermas de sorção para os experimentos do planejamento fatorial e para o solo (sem adição de carvão) com intuito de se obter maior conhecimento sobre os processos de sorção nas diferentes formas de condicionamento dos solos com o carvão. Desta forma, foram avaliadas a sorção de cinco soluções do herbicida nas concentrações 10 ; $12,5$; 15 ; $17,5$ e 20 mg L^{-1} , em $2,00 \text{ g}$ de amostra, contendo a combinação carvão/solo proposta em cada experimento (também para o solo), assim como feito para a determinação dos K_d^{ads} .

Com os resultados obtidos nas análises cromatográficas foram construídos os gráficos das isotermas utilizando o software Origin®. Em seguida, estas foram linearizadas, por meio de transformações logarítmicas, sendo, posteriormente, ajustada pelo modelo de Freundlich na forma linearizada (equação 2).

As análises estatísticas para avaliar os efeitos da granulometria do carvão e da porcentagem adicionada ao solo, no processo de sorção do clomazone, foram realizadas utilizando o software Statistica®.

4.5.4 Ensaios de Dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados em continuidade aos ensaios de sorção. Foram adicionados $10,0 \text{ mL}$ da solução de CaCl_2 e NaN_3 (isenta do herbicida) nas amostras utilizadas no ensaio de adsorção, após retirada

de todo o sobrenadante restante no tubo de centrifuga. Posteriormente, as amostras foram submetidas aos mesmos processos de agitação, centrifugação e filtração dos ensaios de adsorção. No final do processo, foram coletadas as alíquotas do sobrenadante, as quais foram submetidas à análise por CLAE-UV/Vis.

Com os dados obtidos foram determinados os K_d^{des} e construídos os gráficos das isotermas de dessorção linearizadas.

O cálculo da quantidade dos herbicidas retido pelo solo, ao final do processo de dessorção, foi realizado pela diferença entre a massa dos herbicidas sorvida no solo no ensaio de sorção e a massa dos herbicidas no sobrenadante obtida ao final da etapa de dessorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Cromatográficas

A separação, identificação e quantificação do clomozone nos extratos de solos obtidos durante o desenvolvimento do experimento foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. Uma vez que, neste trabalho, adotou-se apenas um analito como composto de interesse, o processo de separação consistiu apenas na separação do clomazone dos demais compostos co-extraídos nos extratos do solo. Os parâmetros cromatográficos adotados neste trabalho foram obtidos pela otimização dos parâmetros propostos por Gonçalves, 2007, os quais estão apresentados Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros cromatográficos para análise do clomazone por cromatografia líquida de alta eficiência propostos por Gonçalves (A) e neste trabalho (B).

Fase Móvel	A) Solução Acetonitrila:Água 40:60 (v/v), ajustada a pH 3 com H ₃ PO ₄	B) Solução Acetonitrila: Água 40:60 (v/v)
Vazão	Entre 0-8 minutos – 0,7 mL min ⁻¹ De 8-9 minutos – 0,7 a 1,0 mL min ⁻¹ Entre 9-16 minutos – 1,0 mL min ⁻¹	1,2 mL min ⁻¹
Comprimento de Onda	220 nm	210 nm
Tempo de Retenção	13,7 min	12,4 min
Loop	20 µL	20 µL

Visando menores tempos de análise e maior eficiência das mesmas, foram propostas algumas alterações nos parâmetros propostos por Gonçalves. O primeiro deles foi a composição da fase móvel. Como o clomozone é considerado um composto não iônico (MANCUSO et al., 2011), por não possuir a capacidade de doar nem receber prótons em solução, em nenhum valor de pH. Por isto, o ajuste do pH da fase móvel não foi

realizado. Gonçalves, 2007, adotou o pH ajustado, pois seu método tratava-se de uma análise multirresíduo e entre seus analitos estavam presentes ácidos fracos.

O comprimento de onda, utilizado para as análises, teve como referência o comprimento de onda de máxima absorção do clomazone disponibilizado pela IUPAC, 2007, de 211 nm.

A vazão adotada foi aquela que possibilitou a eluição do analito e dos compostos co-extraídos da matriz, em diferentes tempos de retenção e não muito próximos, para que o pico do analito tivesse uma boa simetria. Por outro lado, o tempo de retenção do clomazone não deveria ser longo para que não houvesse alargamento do pico. Desta forma, o aumento do fluxo de 0,7-1,0 mL min⁻¹ para 1,2 mL min⁻¹ permitiu a diminuição do tempo de análise ainda levando a uma melhor simetria do pico do analito.

A identificação do clomazone foi feita a partir da comparação do tempo de retenção (t_R) do analito nos extratos com o obtido para solução padrão do herbicida preparada em acetonitrila. A seletividade foi confirmada pela comparação dos cromatogramas dos extratos do solo (condicionado com 1% de carvão na granulometria < 106 μm) em solução de 20 mg L⁻¹ do clomazone, preparada em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaN₃ 250 mg L⁻¹ e do extrato obtido em solução de CaCl₂ e NaN₃ desse solo sem o herbicida (Figura 2).

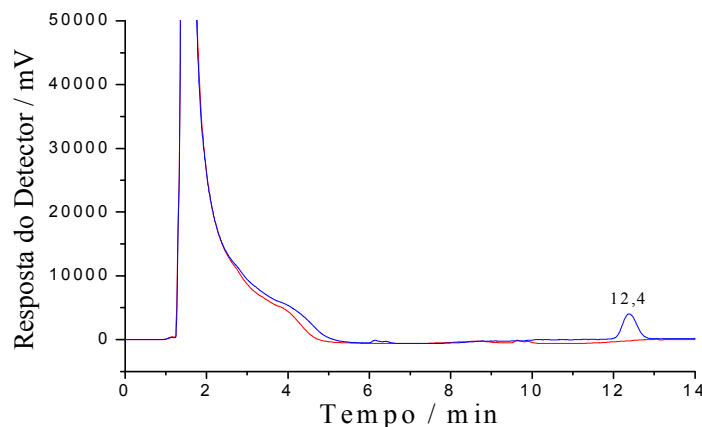


Figura 2- Cromatogramas de extratos do solo condicionado com 1% de carvão na granulometria < 106 μm : (—) obtido em solução de 20 mg L⁻¹ do clomazone (preparada em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaN₃ 250 mg L⁻¹); (---) obtido em solução de CaCl₂ e NaN₃, sem o herbicida. As amostras de solo, condicionadas com carvão, foram colocadas em agitação por 24 h com as soluções.

5.2 Linearidade de Resposta do Detector

A capacidade de o detector produzir respostas proporcionais à concentração do clomazone foi avaliada por meio da análise das soluções-padrão do herbicida preparadas em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} , na faixa de concentração entre $0,025$ e 20 mg L^{-1} . A Figura 3 apresenta a curva analítica do clomazone obtida pelo método de padronização externa.

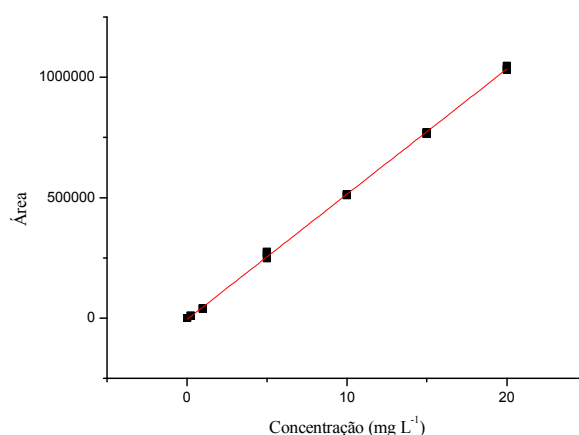


Figura 3 - Curva analítica do clomazone preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} .

Tabela 5 - Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} .

a (intercepto)	b (inclinação)	r^2	R
-5233,5	51959,6	0,9996	0,9998

Segundo a ANVISA, 2003, a qualidade de uma curva analítica está relacionada ao seu coeficiente de correlação (r), valores próximos a 1 são indicativo de baixa dispersão dos pontos experimentais e incerteza nos coeficientes de regressão estimados. Valores, para este parâmetro, maiores que 0,99 são recomendados pela agência. Desta forma, esta técnica de análise permite uma quantificação confiável do clomazone.

5.3 Tempo de Equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio de sorção foi realizada visando avaliar a influência da granulometria e porcentagem do carvão nas propriedades sortivas do solo. Beyer e Biziuk, 2008, confirmaram que o diâmetro de partícula dos adsorventes interfere diretamente no processo de sorção. Adsorventes com menores diâmetros possuem a capacidade de promover maior remoção do adsorvato em solução. Desta forma, para determinar o tempo equilíbrio foram adotadas as condições estudadas que possivelmente proporcionariam a maior e a menor sorção do herbicida no solo. A maior sorção seria proporcionada pela maior porcentagem (1%) e menor granulometria ($< 106 \mu\text{m}$) estudadas, e a menor sorção seria proporcionada pelo solo sem adição do carvão.

Os solos condicionados (na menor granulometria e maior porcentagem) e sem adição de carvão, foram colocados em agitação com uma solução do herbicida, por diferentes tempos, com intuito de determinar o tempo necessário para que as concentrações do herbicida em solução e sorvidas nos solos estivessem em equilíbrio. Avaliando um período de 32 horas, verificou-se que o equilíbrio aparente foi atingido em períodos de agitação de 4 horas, para o solo condicionado com o carvão, e 8 horas, para o solo sem carvão, uma vez que a partir destes tempos as concentrações sorvidas nos solos foram estatisticamente semelhantes. Desta forma, o tempo de agitação adotado para o desenvolvimento dos ensaios de sorção e dessorção foi de 8 horas. O comportamento sortivo do clomazone nos solos, condicionado ou não com o carvão, em função do tempo estão apresentados na Figura 4.

O tempo de equilíbrio determinado foi menor que o obtido por Li e colaboradores, 2004, para 4 solos chineses, originados de campos de cultivo de arroz. Os autores verificaram que os processos de sorção do clomazone nestes atingiram o equilíbrio em 24 horas.

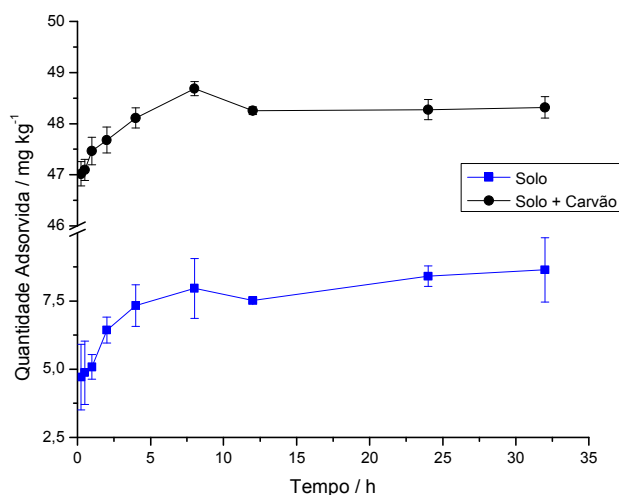


Figura 4 - Quantidade do clomazone (mg kg^{-1}) sorvida pelo Latassolo Vermelho, condicionado (representado por \bullet - Solo + Carvão) ou não (representado por \blacksquare - Solo) com o carvão, após contato com uma solução do herbicida (10 mg L^{-1}), em função do tempo de agitação.

A capacidade e velocidade de sorção do solo aumentaram com a adição do carvão do bagaço de cana. Segundo Wang e Xing, 2007, ao ser pirolisada, são alterados os grupos químicos superficiais e formados novos microporos na biomassa. Assim, quando adicionado aos solos, o carvão de biomassa proporciona um aumento na capacidade de sorção destes devido à sua grande área superficial, porosidade e componentes aromáticos presentes em sua matriz. Zheng e colaboradores, 2010, justificam a rápida remoção inicial do herbicida da solução aquosa pela adição do carvão, devido à sua superfície altamente hidrofóbica.

5.4 Otimização das Condições de Condicionamento do Solo com o Carvão

A otimização das condições de condicionamento do solo com o carvão foi realizada avaliando os efeitos da granulometria do carvão e porcentagem carvão/solo, na sorção do herbicida. O planejamento fatorial 2^2 com ponto central adotado teve como resposta o coeficiente de partição sólido-líquido (K_d), obtido pela equação 3. Os efeitos dos fatores sobre a partição do herbicida são mostrados no gráfico de Pareto, na Figura 5.

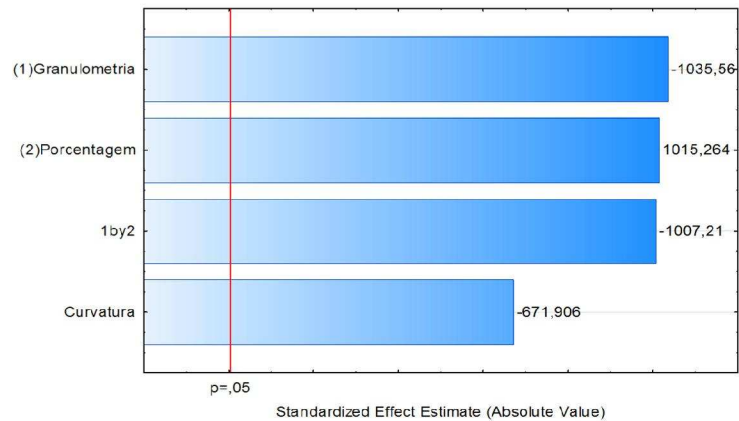


Figura 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos granulometria do carvão e porcentagem carvão/solo na sorção do herbicida clomazone.

Os efeitos dos fatores sobre a sorção do clomazone no solo mostram que tanto a granulometria (negativamente), quanto a porcentagem (positivamente), foram significativos ao nível de 95% de confiança. Em outras palavras, a diminuição da granulometria e o aumento da porcentagem de carvão promovem maior sorção do herbicida no solo. A curvatura e a interação entre os fatores também foram significativas. A Figura 6 mostra a superfície de resposta envolvendo as variáveis estudadas.

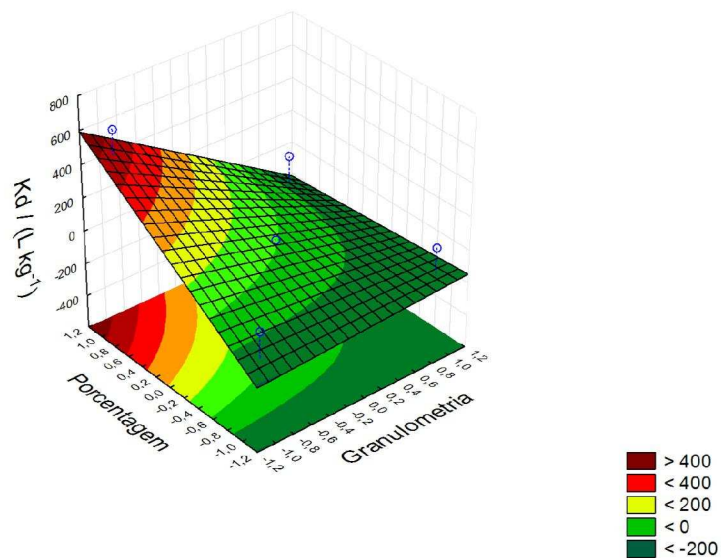


Figura 6 - Superfície de respostas envolvendo os fatores granulometria do carvão e porcentagem carvão/solo, em termos de coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d).

Como as condições empregadas no experimento E3 do planejamento fatorial proporcionaram a maior sorção do clomazone no solo, por este

experimento apresentar maior valor de K_d (igual 616), concluímos que as condições ótimas para o condicionamento do solo com o carvão, são: a maior porcentagem (1%) e menor granulometria (< 106).

Estudos realizados por Zheng e colaboradores, 2010, mostraram que menores granulometrias dos carvões de biomassa resultaram em menor disponibilidade do herbicida atrazine em soluções aquosas, além de diminuir o tempo de equilíbrio sorção do herbicida no carvão. Resultado semelhante para o clomazone foi observado neste trabalho conforme a Figura 6. Nesta, verificou-se que a diminuição da granulometria do carvão aumentou a sorção do herbicida, tendo seu efeito potencializado com o aumento da porcentagem deste, no solo.

Tabela 6- Coeficientes de partição sólido-líquido de sorção e dessorção obtidos nos experimentos do planejamento fatorial e no solo sem adição de carvão.

Experimentos	Fatores codificados		Respostas	
	Granulometria (1) / (μm)	Porcentagem (2) / (%)	K_d^{ads} / (L/kg)	K_d^{des} / (L/kg)
E1	< 106	0,25	10,1	36,5
E2	610-508	0,25	1,6	9,0
E3	< 106	1	616,3	*
E4	610-508	1	4,0	20,0
E5	508-106	0,5	4,22±0,24	17,9±0,99
SOLO			0,47±0,02	2,53±0,15

E1 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e menor porcentagem.

E2 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e menor porcentagem.

E3 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e maior porcentagem.

E4 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e maior porcentagem.

E5 - Solo condicionado com o carvão na granulometria e porcentagem intermediária.

SOLO - Solo sem adição de carvão.

K_d^{ads} – Coeficiente de partição sólido-líquido de sorção, após o contato da amostra de solo, condicionado ou não com carvão, com uma solução do herbicida (10 mg L⁻¹) e submetida a agitação por 8h.

K_d^{des} – Coeficiente de partição sólido-líquido de dessorção, após o contato das amostras de solo, obtidas do ensaio de sorção, com uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaN₃ 250 mg L⁻¹ (isenta do herbicida) e submetida a agitação por 8h.

*Neste experimento não foi possível quantificar o herbicida na solução aquosa devido a sua concentração ser inferior a faixa analítica de trabalho.

Como mostrado na Tabela 6, no solo (sem a adição de carvão) a partição do herbicida entre a solução aquosa e a matriz foi menor que em todos os experimentos com a adição de carvão. Comparando a capacidade de sorção do solo (sem adição de carvão) com o mesmo condicionado com os carvões, verificou-se que a adição do material pirogênico pode aumentar o seu valor de K_d em até 1300 vezes, conforme o experimento E3. As contribuições relativas do carvão para o aumento da sorção nos experimentos foram 88,4%, 71,1%, 99,9%, 95,4% e 89,4%, respectivamente para os experimentos E1, E2, E3, E4 e E5, mostrando que o carvão é mais efetivo no processo de sorção que as demais frações do solo. Estes resultados estão de acordo com os estudos apresentados por Yu e colaboradores, 2011, que mostraram que a adição de 0,5% de carvão de eucalipto aumentou a sorção do agrotóxico acetamiprida em três diferentes solos, e as contribuições relativas do carvão variou de acordo com a quantidade de matéria orgânica presente no solo.

Os ensaios de dessorção mostraram que os experimentos que receberam a adição de carvão apresentaram menores extrações do herbicida (pela solução aquosa de CaCl_2 e NaN_3), inicialmente retido no solo, quando comparado com o experimento sem a adição do mesmo. Pôde-se observar que o fator granulometria também contribuiu para menor extração, os experimentos E2, E4 e E5, com maiores granulometrias, apresentaram, respectivamente, concentrações do herbicida no solo 9, 20 e 18 vezes maiores, que a concentração do mesmo na solução aquosa. No experimento E1, com menor granulometria, a retenção foi ainda maior e a concentração do analito na fase sólida foi 36,5 vezes maior que na solução, confirmando a importância da área superficial para a capacidade sorção do carvão.

Assim como a granulometria, o aumento da porcentagem de carvão levou a uma maior quantidade de herbicida retida no solo, o que pôde ser comprovado pela comparação dos K_d^{des} dos experimentos E2 e E4. O mesmo aconteceu entre E1 e E3, porém a quantidade de herbicida extraída para solução no E3 foi tão pequena que não foi possível quantificá-la, o que pode ser justificado pela alta contribuição relativa do carvão na sorção do

composto neste experimento, e reafirma a alta intensidade da interação do herbicida com o carvão.

5.5 Estudos das Isotermas de Sorção e Dessorção

Para maior compreensão dos mecanismos de sorção do clomazone, foram obtidas as isotermas de sorção e dessorção para todos os experimentos estudados no planejamento fatorial e para o solo sem adição de carvão. A faixa de concentração estudada varia entre 10 e 20 mg L⁻¹. Optou-se por esta alta faixa de concentração, pois em concentrações menores o solo condicionado com carvão, na menor granulometria, promoveu (em testes preliminares) a sorção de todo o clomazone presente na solução, inviabilizando a quantificação deste por CLAE-UV/Vis.

As isotermas são apresentadas na Figura 7, juntamente com modelos matemáticos que apresentaram os melhores ajustes para os dados. Os parâmetros obtidos de cada modelo estão apresentados na Tabela 7.

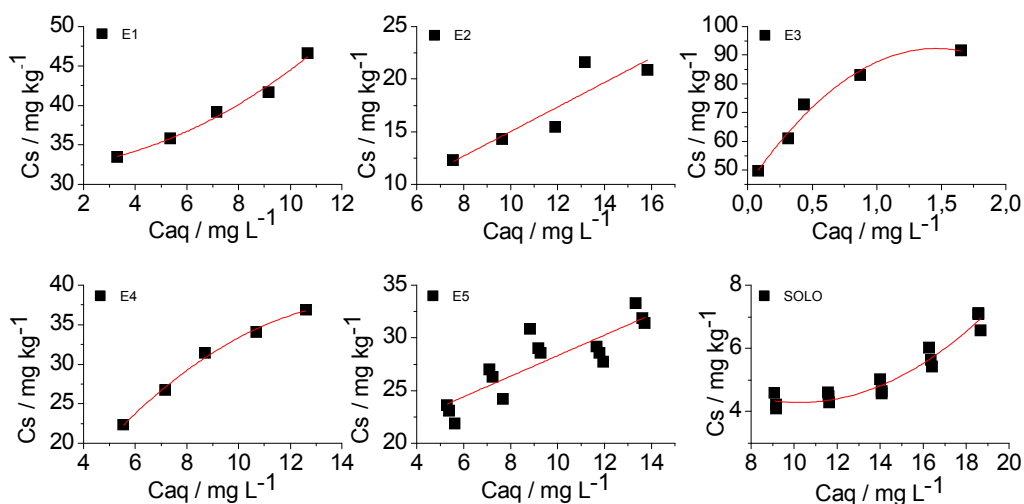


Figura 7- Isotermas de sorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e < porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária) e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de regressão que melhor se ajustaram às isotermas obtidos nos ensaios de sorção.

Experimento	Modelo matemático	Parâmetros			
		a	b ₁	b ₂	r ²
E1	Polinomial*	32,02891	0,08029	0,11662	0,9722
E2	Linear**	3,34707	1,1669		0,7554
E3	Polinomial*	44,80834	65,15027	-22,32908	0,9605
E4	Polinomial*	-0,65456	5,06777	-0,166575	0,9885
E5	Linear**	18,554	0,97611		0,7333
Solo	Polinomial*	8,22206	-0,7675	0,03743	0,9360

E1 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e menor porcentagem.

E2 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e menor porcentagem.

E3 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e maior porcentagem.

E4 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e maior porcentagem.

E5 - Solo condicionado com o carvão na granulometria e porcentagem intermediária.

SOLO - Solo sem adição de carvão.

*Polinomial ($y = a + b_1x + b_2x^2$)

**Linear ($y = a + b_1x$)

De acordo com a classificação de isotermas sugerida por Giles e colaboradores, 1960, os tipos de isotermas obtidas no trabalho variaram entre L (e H), S e C. As regressões obtidas para os experimentos E1 e SOLO, são classificadas como do tipo S. Estas sugerem que as interações entre as moléculas dos herbicidas são mais fortes que as interações dos mesmos com as frações do solo, possibilitando a formação de multicamadas do herbicida na superfície do solo, aumentando a capacidade de sorção à medida que o adsorvato é depositado no solo e nas multicamadas. Este comportamento é observado no solo sem adição de carvão (experimento SOLO). A capacidade de sorção inicial é pequena, quase dobrando na última concentração de trabalho. No experimento E1, este fenômeno sortivo é menos evidente (concavidade menor) uma vez que a capacidade sortiva inicial (indicativo de quimiossorção) é relativamente alta devido ao condicionamento do solo com o carvão (nas menores granulometria e porcentagem, estudadas)(MCBRIDE, 1994).

As isotermas E2 e E5 são classificadas como tipo C. Estas refletem em uma afinidade constante entre as moléculas do clomazone e os sítios sortivos presentes no sistema (MCBRIDE, 1994).

Nos experimentos E3 e E4, as curvas obtidas são classificadas como tipo L. Estas isotermas sugerem uma alta afinidade (já no início do processo de sorção) do herbicida pelos solos condicionados com o carvão em maiores porcentagens. A isoterma E3 enquadra-se como um caso extremo desta classificação, uma vez que o módulo do seu parâmetro b_2 é cerca de 200 vezes maior que o mesmo parâmetro obtido em E4, podendo, assim, ser considerada uma isoterma do tipo H. Estas são um indicativo de fortes interações (covalentes e/ou iônicas) entre as moléculas do composto e o solo condicionado com o carvão (na menor granulometria e maior porcentagem).

Segundo MacKay e Vasudevan, 2012, outra forma de se prever o comportamento sortivo de compostos orgânicos polifuncionais em sólidos ambientais é avaliando o tipo de interações entre estes compostos e os sítios presentes nas superfícies dos sólidos. Estes pesquisadores classificaram as interações como: tipo I (partição hidrofóbica e interações elétron doador-receptor) e tipo II (interações de troca iônica, complexação superficial e pontes de cátions).

O clomazone é um composto polifuncional não iônico, que apresenta em sua estrutura regiões com alta densidade eletrônica como a sua parte aromática e seu grupo isoxazolidinona, que possibilita interações elétron doador com sítios neutros de baixa densidade eletrônica como os óxidos metálicos e grupos aluminosilicatos superficiais. Devido à presença de átomos de nitrogênio e oxigênio no grupo isoxazolidinona, pontes de hidrogênio também podem ser formadas com grupos hidroxil presentes na matéria orgânica e ligados a átomos de alumínio e ferro superficiais (MACKAY e VASUDEVAN, 2012).

Os carvões, assim como o grafite, possuem em sua estrutura folhas poliaromáticas empilhadas de forma desorganizada, que formam sistemas- π aromáticos fortemente sortivos. Estas estruturas aromáticas tem a capacidade de realizar interações π -doadoras e π -aceptoras, dependendo

dos grupos substituintes ligados aos anéis aromáticos dos compostos a serem sorvidos. Para adsorção de compostos π - aceptores (possuem grupos desativadores no anel aromático), as interações de van der Waals (interações hidrofóbicas), adsorção em multicamadas e pontes de hidrogênio, são as possíveis explicações para altas intensidades de adsorção destes compostos. No caso de compostos π - doadores (apresentam grupos ativadores no anel aromático), como o clomazone, as interações de Van der Waals e π - π , são as possíveis responsáveis pelas suas adsorções, tendo suas intensidades aumentadas com o aumento do número de anéis aromáticos presentes na molécula e por sua planaridade (KEILUWEIT e KLEBER, 2009).

Os dados obtidos também foram plotados em gráficos logarítmicos (Figura 8 e Figura 9) e ajustados pelo modelo de Freundlich, em sua forma linear. As inclinações e interceptos das regressões obtidas equivalem respectivamente, aos parâmetros $1/n$ e K_f da equação de Freundlich. Estes parâmetros, juntamente com os coeficientes de determinação das regressões, de cada experimento, são apresentados na Tabela 8.

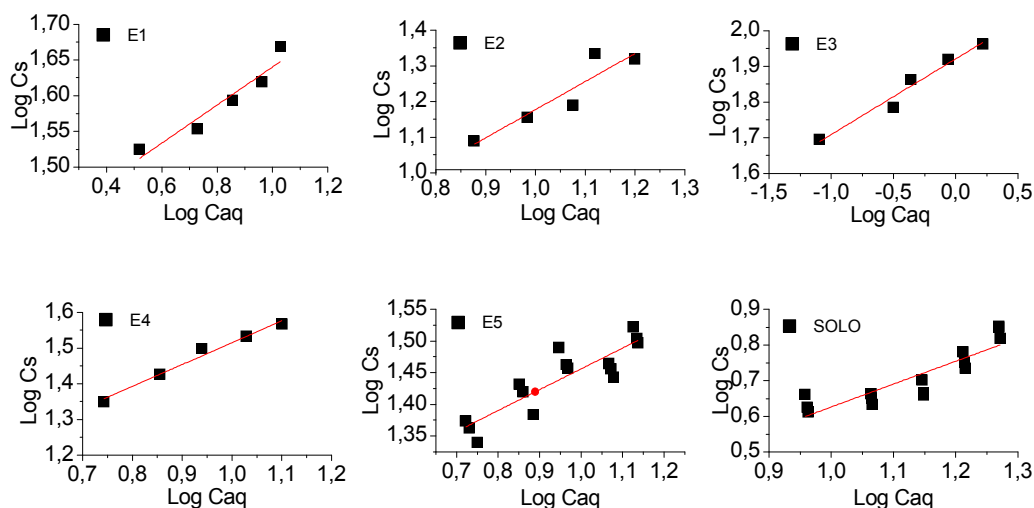


Figura 8 – Isothermas linearizadas obtidas nos ensaios de sorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e < porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária) e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

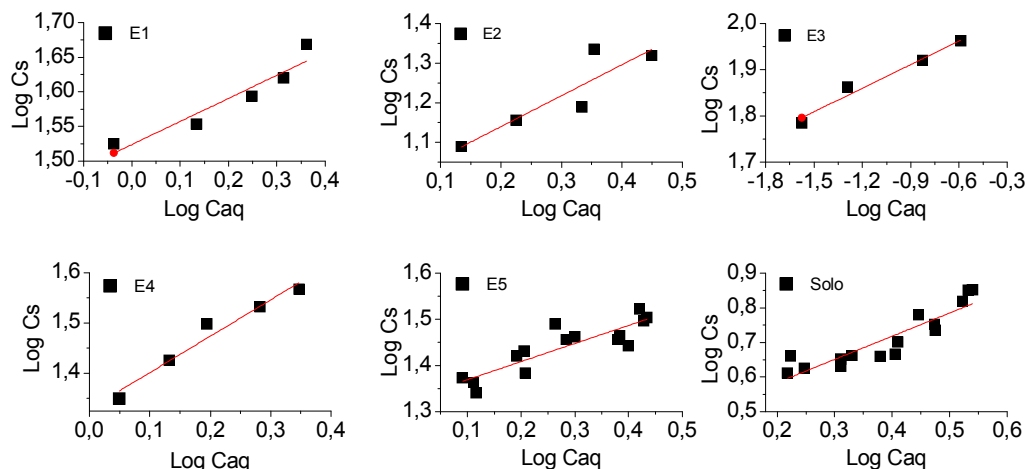


Figura 9 - Isothermas linearizadas obtidas nos ensaios de dessorção do clomazone em Latossolo Vermelho condicionado diferentes granulometrias e porcentagens do carvão (■ E1: condicionado com a < granulometria e < porcentagem; ■ E2: com a > granulometria e < porcentagem; ■ E3: com a < granulometria e > porcentagem; ■ E4 com a > granulometria e > porcentagem; e ■ E5: com granulometria e porcentagem do carvão intermediária e sem adição do adsorvente (■ SOLO).

Tabela 8 - Valores obtidos para os parâmetros das isothermas de Freundlich (K_f e $1/n$) e coeficientes de determinação.

Experimento	Fenômeno estudado	Freundlich		
		$K_f / (\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{cm}^{-3})^{1/n}\text{g}^{-1})$	$1/n$	r^2
E1	Sor*	23,6461	0,2665	0,9232
	Des**	33,4057	0,3337	0,9019
E2	Sor*	2,4469	0,7886	0,8536
	Des**	9,6208	0,7824	0,8061
E3	Sor*	83,3873	0,2121	0,9691
	Des**	116,0914	0,1707	0,9743
E4	Sor*	8,0105	0,6116	0,9817
	Des**	21,3417	0,7231	0,9596
E5	Sor*	13,4162	0,3284	0,7835
	Des**	21,3959	0,3912	0,7643
Solo	Sor*	0,9649	0,6416	0,7823
	Des**	2,8159	0,6712	0,821

E1 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e menor porcentagem.

E2 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e menor porcentagem.

E3 - Solo condicionado com o carvão na menor granulometria e maior porcentagem.

E4 - Solo condicionado com o carvão na maior granulometria e maior porcentagem.

E5 - Solo condicionado com o carvão na granulometria e porcentagem intermediária.

SOLO - Solo sem adição de carvão.

*Sorção e **Dessorção.

Como mostrado na Tabela 8, os valores obtidos para o parâmetro $1/n$ são diferentes de 1, indicando uma natureza não linear para as isotermas, o que impede a comparação direta da capacidade de sorção (K_f^{ads}) dos solo com e sem carvão. Desta forma, a comparação das capacidades sortivas só é válida para uma única concentração, onde $K_f = K_d = (C_s/C_{aq})$, como foi feito no esquema fatorial para a concentração de 10 mg L^{-1} (YU et al., 2011).

5.6 Efeito da Adição de Carvão nas Propriedades Físico-químicas do Solo

A avaliação da alteração das propriedades do solo foi realizada pela comparação dos laudos obtidos das análises químicas e físicas do solo condicionado com carvão nas condições ótimas, determinadas no planejamento fatorial, e sem a adição do mesmo. Os resultados da caracterização dos solos são mostrados na Tabela 9

Os resultados mostraram que a adição de carvão de biomassa de cana-de-açúcar ao solo proporcionou o aumento da disponibilidade de nutrientes como P, K e Mg, atuando como fertilizante, além de melhorar as características CTC, MO e pH, que são extremamente importantes nos processos de sorção de nutrientes e compostos orgânicos nos solos. Estes resultados estão de acordo com a revisão apresentada por Glaser e colaboradores, 2002. Estes pesquisadores mostraram que a adição de carvão ao solo concomitantemente ao aumento do conteúdo de matéria orgânica, proporciona a retenção e disponibilização de nutrientes, devido a sua grande área superficial e adição direta de nutrientes. Além de proporcionar o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e alterar o pH dos solos.

Tabela 9 – Caracterização físico-química dos solos condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na granulometria < 106 µm, e sem adição do mesmo.

Caracterização Física										
	Argila	Silte	Areia Fina	Areia Grossa	Classificação textural					
	/ (dag kg ⁻¹)									
Solo	66,5	10,3	15,5	7,7	Muito Argilosa					
Solo + Carvão	66,1	9,0	17,7	7,2	Muito Argilosa					
Caracterização Química										
	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al + H	t ^a	T ^b	V ^c	MO ^d
	H ₂ O	/ (mg dm ⁻³)		/ (cmol dm ⁻³)				/ (dag kg ⁻¹)		
Solo	5,59	0,1	11	0,28	0,09	4,8	0,40	5,20	7,7	2,37
Solo + Carvão	6,00	0,9	116	0,29	0,17	4,8	0,76	5,56	13,7	2,50

^at – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

^bT – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

^cV – Índice de Saturação por Bases

^dMO – Matéria Orgânica

Análises realizadas no Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante da Universidade Federal de Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

A contribuição relativa do carvão para o aumento de P, K e Mg no solo foi de 0,8 (mg dm⁻³); 105 (mg dm⁻³) e 0,08 (cmol dm⁻³), respectivamente. Desta forma, o carvão apresentou grande potencial como fertilizante, principalmente, pela grande quantidade de K disponibilizado. Este fato pode ter grande importância para agricultura nacional, visto que as reservas nacionais do mineral são escassas, o que levou a importação de 94,6% do K consumido no país, em 2013 (DNPM, 2014).

6. CONCLUSÃO

O condicionamento do solo com o carvão de biomassa de cana-de-açúcar proporcionou o aumento na capacidade sorativa do clomazone, tendo seu efeito aumentado com a diminuição da granulometria do carvão e aumento da porcentagem (m/m). Quanto aos estudos das isotermas de sorção, estas variaram com a granulometria e porcentagem de carvão adicionadas ao solo. Foram observadas isotermas do tipo L (e H), S e C. Os ensaios de dessorção mostraram que, assim como na sorção, a adição de carvão e os fatores granulometria e porcentagem (m/m) foram essenciais para manter o herbicida retido no solo.

O carvão favoreceu a disponibilidade de nutrientes no solo, principalmente pela grande quantidade de K disponibilizado, mostrando assim um grande potencial para ser utilizado como fertilizante. Quanto a sua atuação como condicionador, verificou-se que a adição deste material pirogênico ao solo beneficiou as propriedades pH e CTC, do mesmo.

7. REFERÊNCIAS

ANVISA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003.

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas, v. 1, cap. 22, p. 420, 2009.

BEYER, A.; BIZIUK, M. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. Food Chemistry, v. 108, p. 669-680, 2008.

DNPM. Sumário Mineral. MINERAL, D. N. D. P. 34: 141 p. 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), p. 3973-3993, 1960.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. Biology and Fertility of Soils, v. 35, p. 219-230, 2002.

GONÇALVES, F. F. Estudo de Métodos Empregando HPLC-DAD E LC-MS/MS para Determinação de Resíduos de Herbicidas em Água e Solos do Cultivo de Arroz Irrigado. 2007. Tese de Doutorado (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

IUPAC. Pesticide Properties Database. 2007. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/168.htm> >. Acesso em: 12/06/2015.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 3421-3429, 2009.

LI, L. F. et al. Clomazone dissipation, adsorption and translocation in four paddy topsoils. *Journal of Environmental Sciences-China*, v. 16, p. 678-682 2004.

MACKAY, A. A.; VASUDEVAN, D. Polyfunctional Ionogenic Compound Sorption: Challenges and New Approaches To Advance Predictive Models. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 9209-9223, 2012.

MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 10, p. 151-164, 2011.

MAPA. Agrofit. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2013. Disponível em: < http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons >. Acesso em: 22/06/2015.

MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, p. 416, 1994.

OECD. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Publishing, 2000.

SCHNEIDER, V. E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.; SAMBUICHI, R. H. R. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA, p. 134, 2012

SCORZA JÚNIOR, R. P. Estudos Sobre o Comportamento Ambiental de Agrotóxicos em Áreas com Cana-de-açúcar. Artigos Especiais, Portal DIAdCAMPO, 2009. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=20720&secao=Artigos%20Especiais>>. Acesso em: 03/06/2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SONG, Y.; WANG, F.; BIAN, Y.; KENGARA, F. O.; JIA, M.; XIE, Z.; JIANG, X. Bioavailability assessment of hexachlorobenzene in soil as affected by wheat straw biochar. *Journal of Hazardous Materials*, v. 217–218, p. 391-397, 2012.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, v. 163, p. 167-173, 2012.

VAN SCOY, A.; TJEERDEMA, R. Environmental Fate and Toxicology of Clomazone. In: WHITACRE, D. M. (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*: Springer International Publishing, v.229. cap. 3, p. 35-49, 2014.

WANG, X.; XING, B. Sorption of Organic Contaminants by Biopolymer-Derived Chars. *Environmental Science & Technology*, v. 41, p. 8342-8348, 2007.

XU, C.; LIU, W.; SHENG, G. D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. *Science of The Total Environment*, v. 392, p. 284-289, 2007.

YU, X. Y.; MU, C.L.; GU, C.; LIU, C.; LIU, X. J. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere*, v. 85, p. 1284-1289, 2011.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 121-126, 2010.

CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLO CONDICIONADO COM CARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR EMPREGANDO ESL/PBT, CLAE-UV/VIS E ENSAIOS BIOLÓGICOS

1. RESUMO

O clomazone é um herbicida muito utilizado para o controle de plantas daninhas nas lavouras de cana-de-açúcar, apresentando alta solubilidade em água, podendo lixiviar e atingir camadas profundas dos solos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a lixiviação do clomazone em colunas empacotadas com Latossolo Vermelho condicionado por carvão de biomassa de cana-de-açúcar, em diferentes profundidades. Para que isto fosse possível, inicialmente foi necessário adaptar e validar o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (ESL/PBT-CLAE-UV/VIS) para determinação do herbicida em solo e solo condicionado com carvão. Este método foi adaptado e validado para análise simultânea de clomazone e sulfentrazone. A adição do sulfentrazone nesta etapa foi realizada pois após a validação este método seria empregado em outros trabalhos do grupo de pesquisa LAQUA. As recuperações obtidas, para ambos os herbicidas nas diferentes matrizes, foram maiores que 78,1 % com coeficientes de variação (CV) < 15,6 % e os limites de quantificação foram menores que 20 µg kg⁻¹. Por meio do emprego deste método e de ensaios biológicos, avaliou-se a lixiviação do clomazone em colunas de Latossolo Vermelho condicionado por 1% (m/m) de carvão nas profundidades de 0-1, 0-2,5 e 0-5 cm. Verificou-se que a adição do material pirogênico no topo das colunas aumentou a sorção do herbicida no solo, diminuindo sua lixiviação em até 25 cm (no tratamento com 1% de carvão na faixa de 0-5 cm), comparado com o tratamento livre de carvão sob as mesmas condições experimentais. Assim, o condicionamento do solo com o carvão diminuiu o risco ambiental do clomazone pela diminuição de sua lixiviação, evitando então a contaminação de reservatórios aquíferos subterrâneos.

2. ABSTRACT

EVALUATION OF CLOMAZONE LEACHING IN SOIL CONDITIONED BY SUGARCANE BIOMASS CHARCOAL EMPLOYING SLE/LPT, HPLC-UV/VIS AND BIOLOGICAL ASSAYS

The clomazone is an herbicide widely used for weed control in sugarcane plantations, which presents high solubility in water and can leach reaching deeper layers of the soil. The objective of this study was to evaluate the leaching of clomazone in columns filled by Red Latosol conditioned by biomass sugarcane charcoal at different depths. To make this possible, it was first necessary to adapt and to valid the method solid-liquid extraction with low temperature partition hyphenated with analysis by high-performance liquid chromatography (SLE/LTP-HPLC-UV/Vis) for determination of the herbicide in soil and soil conditioned by charcoal. This method was adapted and optimized for simultaneous analysis of clomazone and sulfentrazone. The addition of sulfentrazone, at this stage, was done because after validating, this method would be employed in other studies from LAQUA research group. The recoveries obtained for both herbicides in different matrices were greater than 78.1% with variation coefficients (VC) <15.6% and the quantitation limit were lower than 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$. By employing of the validated method and the biological assays, we evaluated the clomazone leaching in Red Latosol columns conditioned by 1% (w/w) of charcoal at depths of 0-1, 0-2,5 and 0-5 cm. It was found that the addition of pyrogenic material in the top of the columns increased the sorption of the herbicide in the soil decreasing the leaching up to 25 cm (in the treatment with 1% chracoal in the range 0-5 cm) compared to charcoal-free columns under the same experimental conditions. Thus, the conditioning of soil with charcoal reduced the environmental risk of the clomazone by reducing leaching, avoiding contamination of underground water reservoirs.

3. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e de seus derivados (etanol e açúcar), produzindo cerca de 24% da cana consumida mundialmente. A indústria sucroalcooleira nacional é a responsável pela produção de mais da metade do açúcar comercializado no mundo, com previsões de crescimento anual de 3,25% e produção estimada para a safra de 2018/19 de aproximadamente 47 milhões de tonelada. Quanto a produção do etanol, esta tem projeções de crescimento podendo atingir aproximadamente 59 bilhões de litros em 2019, o dobro da produção registrada em 2008 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA; SCHNEIDER et al., 2012).

Esta cultura é responsável pela ocupação de 8.756.576 ha das áreas cultiváveis, sendo distribuída por todo o território nacional (SCHNEIDER et al., 2012). O consumo de agrotóxicos na produção da cana-de-açúcar atinge, aproximadamente, 13% do total aplicado nas plantações brasileiras, dos quais a classe dominante são os herbicidas, o que coloca esta cultura como a segunda maior consumidora destes insumos agrícolas no país (SCORZA JÚNIOR, 2009).

A aplicação excessiva de herbicidas pode levar a contaminação ambiental quando utilizados em solos que apresentam baixas capacidades de retenção. O destino destes produtos no ambiente está relacionado, principalmente, às propriedades físico-químicas de seus princípios ativos e às dos solos. Um dos grandes problemas associados à dispersão do herbicida no ambiente é a contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos que apresentam altas persistências e mobilidades nos solos (SILVA et al., 2007a).

A lixiviação de agrotóxicos nos solos normalmente é avaliada em ensaios de laboratório (experimentos em colunas) e no campo. Os parâmetros que apresentam maiores influências nas taxas de mobilidade destes compostos são suas persistência e características sortivas, que estão relacionados aos valores DT50 (tempo de meia degradação) e Koc (coeficiente de partição normalizado pelo teor carbono orgânico presente no solo), respectivamente,

de cada agrotóxico. No entanto, estes parâmetros podem ser influenciados pelas diferentes origens dos solos (geográficas) e profundidade (KATAGI, 2013).

O clomazone 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona (mostrado na Figura 1) é um herbicida muito utilizado para o controle de plantas daninhas nas lavouras de cana-de-açúcar. Este composto apresenta grande solubilidade em água 1.102 mg L^{-1} e mínima partição através de membranas biológicas, como indicado pelo seu K_{ow} : 347 (IUPAC, 2007; VAN SCOY E TJEERDEMA, 2014), podendo lixiviar e atingir camadas profundas dos solos, chegando às raízes, onde são absorvidos (apresenta absorção radicular) causando injúrias em plantas sensíveis (SILVA et al., 2007a).

A utilização do carvão vegetal como insumo agrícola tem mostrado que além de apresentar grande potencial na atuação como fertilizante e condicionador do solo, por possuir grande área superficial, alta capacidade de troca iônica e promover a adição direta de nutrientes, este material tem proporcionado uma maior retenção de agrotóxicos nos mesmos, diminuindo assim a contaminação ambiental, devido a alteração da capacidade sortiva do solo (GLASER et al., 2002).

Xu e colaboradores, 2011, mostraram que o condicionamento do solo com carvão de bambu acarretou em uma maior adsorção do herbicida pentaclorofenol no solo, diminuindo a contaminação do mesmo e de águas subterrâneas pela lixiviação do herbicida. Delwiche e colaboradores, 2013, verificaram que a adição de carvão de pinus ao solo reduziu a lixiviação do atrazine em estudos laboratoriais (em colunas). Em estudos de campo, aplicando carvões acidificados a retenção desse analito foi ainda maior.

Sabe-se então, que embora o carvão possa mitigar a contaminação do ambiente por agrotóxicos é necessário otimizar uma forma de aplicação deste material para que este não diminua a eficiência dos princípios ativos aplicados nas culturas para o controle de pragas e plantas daninhas. Neste trabalho, pretende-se definir um modo de aplicação do carvão de biomassas de cana-de-açúcar no solo, de forma que o risco ambiental causado pelo clomazone, quando aplicado para o controle de plantas daninhas, seja diminuído. Além disto, pretende-se, com este estudo, mostrar que a

utilização do carvão de resíduos sólidos orgânicos, das indústrias sucroalcooleira, como mitigador de contaminação do ambiente por agrotóxicos, seria um destino adequado para estes, tornando o processo de produção agrícola mais sustentável. O que se torna uma perspectiva interessante, considerando que esta agroindústria gera 200 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos por ano, os quais muitas vezes são eliminados por meio de sua queima (SCHNEIDER et al., 2012).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Soluções estoque dos herbicidas sulfentrazone (92,01% m/m) obtido da FMC do Brasil e clomazone (98.1% m/m) obtido da Sigma-Aldrich, foram preparadas em acetonitrila (grau gradiente para HPLC, Sigma-Aldrich) nas concentrações de 1000 mg L⁻¹ e 976 mg L⁻¹ respectivamente. Destas foram preparadas soluções de trabalho na concentração de 250 mg L⁻¹, das quais foram originadas todas as soluções contendo os herbicidas que foram utilizadas na otimização e validação da técnica de extração. Ambas as soluções foram armazenadas a -20 °C, em freezer (Consul).

Na preparação da solução extratora foram utilizados acetato de etila (99,5 %, v/v), e hidróxido de sódio (97 %, m/m), ambos obtidos da Vetec. Para remoção de água dos extratos, utilizou-se sulfato de sódio anidro (99 %, m/m), da Sigma-Aldrich, e no preparo da fase móvel foi utilizado ácido fosfórico (85 %, m/m) produzido pela empresa Merck.

4.2 Amostras de Solo

Para este estudo foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho coletada à profundidade de 0 a 20 cm, em área sem histórico recente de aplicação de herbicida, no município de Tangará da Serra/MT, que possui as seguintes coordenadas geográficas: latitude 14°39'04.01"S e longitude 57°26'00.64"W. O solo foi seco ao ar e peneirado em malhas de 2 mm, sendo posteriormente armazenado em sacos de polietileno de 30 dm³ de capacidade. A caracterização físico-química do solo foi realizada por uma empresa certificada de Viçosa-MG e está apresentada na Tabela 1.

4.3 Lixiviação

O experimento foi realizado em casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia da UFV, adotando um delineamento inteiramente casualizado dentro de parcelas.

Os solos condicionados com carvão de bagaço de cana-de-açúcar, e isentos do mesmo, foram adicionados às colunas de PVC de 10 cm de diâmetro interno por 50 cm de comprimento. Massa de solo em cada coluna de aproximadamente 4 kg. Os tratamentos foram diferenciados quanto a adição de 1% de carvão em diferentes profundidades, na parte superior das colunas, conforme esquema apresentado na Figura 10. Ao fim dos ensaios as colunas foram seccionadas em diferentes profundidades, as quais foram adotadas como as parcelas do planejamento experimental: 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm de profundidade. Cada parcela continha cerca de 400 g de amostra.

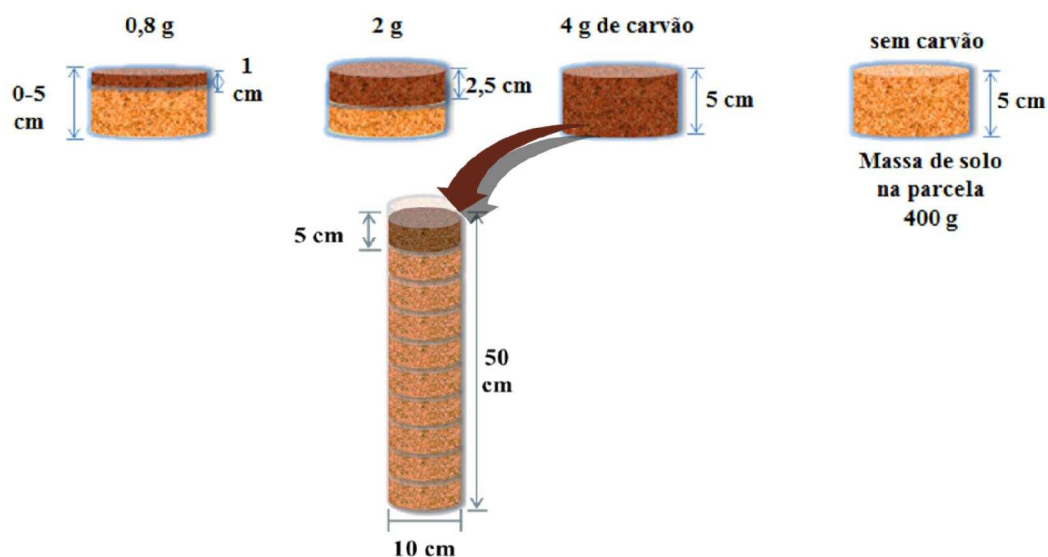


Figura 10 – Esquema representativo das colunas empacotadas para o desenvolvimento dos ensaios de lixiviação. A parte superior da coluna (0-5 cm) recebeu a adição do solo condicionado com 1% (m/m) de carvão em diferentes profundidades (0-1; 0-2,5 e 0-5,0 cm). Também foram empacotadas colunas sem adição de carvão, para avaliar o efeito da adição deste na percolação do clomazone.

Para construção das colunas, nas bases dos tubos de PVC (de 50 cm de comprimento) foi adaptado um papel filtro qualitativo e sob o papel uma tela

de nylon fina, sendo fixadas por fitas adesivas. As colunas tiveram suas paredes interiores parafinadas para evitar a formação de caminhos de escoamento preferenciais em suas superfícies.

Foram estudadas diferentes profundidades de aplicação do carvão de cana-de-açúcar na granulometria $< 106 \mu\text{m}$ (definida como granulometria ótima pelos ensaios de sorção apresentados no capítulo 2), para avaliar o efeito da aplicação do carvão, nas camadas superficiais do solo (primeiros centímetros), na redução da lixiviação do herbicida clomazone.

O solo foi condicionado com 1% (m/m) de carvão e posteriormente foi adicionado na parte superior das colunas. As profundidades nas quais as colunas receberam o solo condicionado com o carvão foram de 0-1 (80 g do solo condicionado); 0-2,5 (200 g do solo condicionado) e 0-5,0 cm (400 g de solo condicionado), como mostrado na Figura 10. O restante da coluna foi empacotada com o solo sem adição de carvão. Este estudo foi realizado em triplicata. Para verificar a eficiência do carvão na retenção dos herbicidas foram empregadas, similarmente, colunas contendo somente solo.

Foram preparadas mais quatro colunas, nas quais o herbicida não foi aplicado: três adicionando 1% de carvão nas profundidades de 0-1; 0-2,5 e 0-5,0 cm e uma sem adição de carvão.

Depois de preenchidas, as colunas foram colocadas em um recipiente com água potável por 48 h para atingir o teor de água referente à capacidade de campo do solo. Posteriormente essas colunas foram retiradas e colocadas em repouso, na posição vertical, por 72 h para drenar o excesso de água absorvido pelo solo na coluna.

A dose aplicada da formulação comercial do herbicida (Gamit 500, obtido da FMC Química do Brasil) foi de 2000 g ha^{-1} , o que equivale a 2 vezes a dose média (1000 g ha^{-1}) recomendada para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar (MAPA, 2013). Esta aplicação foi realizada no topo das colunas, utilizando um pulverizador costal de precisão. Estima-se que cada coluna recebeu aproximadamente 1,6 mg do princípio ativo. Após 24 h, foi simulada uma chuva de 60 mm no topo da coluna, empregando um simulador *made in home* (Figura 11). O volume aplicado foi acompanhado com um pluviômetro até que atingisse 60 mm, sendo gasto em média 2

horas. Após a simulação de chuva, as colunas foram colocadas em repouso por um período de 72 h para drenar o excesso de água. Em seguida, estas foram seccionadas a cada 5 cm e secas ao ar por 48 h.



Figura 11- Vista parcial do equipamento (*made in home*) utilizado para simular chuva de 60 mm, no topo das colunas de lixiviação.

Amostras de cada seção foram homogeneizadas, transferindo cerca de 100 g para sacos plásticos, que seriam utilizadas nas análises cromatográficas. Estas amostras foram armazenadas a -20 °C, em freezer até o momento da extração e análise. O restante das amostras de cada seção foi transferido para vasos com capacidade de 300 mL, os quais foram utilizados para realização do ensaio biológico.

4.4 Ensaio Biológico

O planejamento experimental utilizado neste ensaio segue o delineamento adotado nos ensaios de lixiviação. As amostras coletadas em cada parcela da coluna de lixiviação foram transferidas para vasos com capacidade de 300 mL, nos quais foram semeadas 5 sementes de sorgo (*sorghum bicolor*), adotado como bioindicador sensível ao herbicida. Estes

vasos foram regularmente irrigados visando manter a umidade do solo próxima a capacidade de campo.

A avaliação da lixiviação do herbicida na coluna foi realizada pelo método indireto, no qual se avaliou o índice de intoxicação dos bioindicadores aos 7, 14 e 21 dias após a emergência (DAE). O índice de intoxicação do bioindicador foi obtido visualmente, de acordo com a escala proposta pelo European Weed Research Council, 1964, onde foram distribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (bioindicador morto), dependentes do nível de intoxicação do sorgo.

4.5 Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram conduzidas em cromatógrafo a líquido de alta eficiência (modelo Shimadzu LC 20AT) equipado com injetor automático (Shimadzu SIL 10AF), forno (Shimadzu CTO 10ASVP), detector por espectroscopia UV/Vis (Shimadzu SPD 20 A) e coluna C18 (Shimadzu VP - ODS) com comprimento de 150 mm e diâmetro interno de 4,6 mm, empacotada com partículas de $4,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de diâmetro.

As condições cromatográficas foram otimizadas univariadamente priorizando as separações dos herbicidas clomazone e sulfentrazone dos demais coextrativos da matriz e visando um menor tempo de análise e boa resolução entre os picos. A análise simultânea destes compostos foi estudada para fins da rotina do laboratório, uma vez que o sulfentrazone não foi aplicado nas colunas de lixiviação. As variáveis avaliadas foram a composição e vazão da fase móvel, temperatura do forno, comprimento de onda e o tempo de análise. As condições ótimas determinadas ao final da otimização se encontram na Tabela 10.

Para quantificar o clomazone e sulfentrazone nos extratos de solo (condicionado e sem adição de carvão), na faixa de concentração de $32,5 - 400 \mu\text{g kg}^{-1}$, foi adotado o método de superposição de matriz. A identificação destes compostos nos extratos foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção (t_R) dos mesmos nos cromatogramas dos extratos, com

os tempos retenção das soluções padrão destes herbicidas, analisados sob as mesmas condições cromatográficas.

Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos adotados para análises dos herbicidas sulfentrazone e clomazone, em CLAE-UV/Vis.

Variável	Valor adotado
Composições da fase móvel	Solução ácido fosfórico 0,1 % : Acetonitrila 50:50 (v/v)
Tempo total de análise	15
Temperatura do forno	30 °C
Comprimento de Onda	205 nm
Tempo de Retenção:	
-Sulfentrazone	5,15 min
-Clomazone	7,73 min
Volume Injetado	20 µL
Vazão da Fase Móvel	1,0 mL min ⁻¹

4.6 Adaptação e Validação da Técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) e Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV/Vis) para Determinação de Clomazone e Sulfentrazone em Solo

Para avaliação da lixiviação do clomazone nas colunas empacotadas com solo (condicionado com carvão), por cromatografia líquida de alta eficiência, foi necessária a utilização de um método de extração capaz de promover migração do herbicida da matriz do solo para uma solução extratora que pudesse ser analisada por CLAE-UV/Vis. Na adaptação e validação deste método foram estudados os herbicidas clomazone e sulfentrazone. A extração simultânea dos herbicidas foi avaliada uma vez que este método seria empregado em outros trabalhos do grupo de pesquisa LAQUA para determinação de sulfentrazone em solo.

4.6.1 Fortificação das Amostras

As amostras de solo e solo condicionado com carvão foram pesadas, em tubos plásticos para centrífuga de fundo cônico com capacidade de 50 mL, em balança analítica (Sartorius, BP 2215) com precisão de 0,0001 g.

Os solos condicionados com 1% de carvão, e sem adição do mesmo, foram fortificados com diferentes volumes das soluções de trabalho dos herbicidas, dependendo da sua finalidade. Após fortificação, as amostras foram agitadas por 15 s em vortex, para obter maior homogeneidade, e deixadas em repouso por 2 h, para evaporação do solvente vindo da solução de trabalho.

4.6.2 Técnica de Extração ESL/PBT

A técnica ESL/PBT foi otimizada tomando como base o método proposto por Costa e colaboradores (2014) para extração do herbicida fomesafen do solo. O procedimento consiste em adicionar 4 mL de solução aquosa de H_3PO_4 (0,1 % m/v) e 8 mL de uma solução de acetonitrila (ACN) /acetato de etila (ACT) (6,5:1,5 mL), em 4 g da amostra de solo (condicionado e sem adição de carvão). Em seguida, a mistura é agitada em vortex por 1 min e resfriada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, em freezer, para que o equilíbrio de fases fosse rompido possibilitando a separação da mistura extratora (que contém os analitos) da fase aquosa (que contém a amostra) (COSTA et al., 2014).

O sobrenadante (mistura extratora) é retirado e filtrado em papel filtro, contendo 1 g de Na_2SO_4 anidro, e evaporado em evaporador rotativo ($40\text{ }^\circ\text{C}$) até secura. Os analitos são recuperados em 2 mL de acetonitrila, filtrados em filtro Millipore ($0,45\text{ }\mu\text{m}$), e analisados por CLAE-UV/Vis (COSTA et al., 2014).

As variáveis otimizadas neste procedimento, visando maior eficiência de recuperação dos analitos da matriz do solo, foram pH da solução aquosa, tempo de agitação no vortex e razão volume da solução extratora e massa de amostra.

4.6.3 Otimização do Método

A influência das variáveis no processo de extração dos herbicidas foi avaliada em solos condicionados com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na granulometria < 106 µm, através de um planejamento fatorial 2³. Os fatores foram avaliados em dois níveis, nível mínimo (-) e nível máximo (+), levando a um total de oito experimentos (Tabela 11), que foram realizados em triplicatas, totalizando 24 ensaios.

Nestes ensaios, as 4 g de amostra foram fortificadas com de 40 µL da solução de trabalho a 250 mg L⁻¹. O fator tempo de agitação em vortex foi avaliado em períodos de agitação de 1 e 3 minutos. O pH da fase aquosa foi avaliado em pH 2,2 (solução de H₃PO₄, 0,1 % m/v) e pH 8 (água Milli-Q, que teve seu pH ajustado com solução de NaOH 0,1 mol/L). Já para avaliação do fator razão entre o volume da mistura extratora e a massa de amostra, foram avaliadas as razões 1,5:1 e 3:1 (Volume de solução: massa de solo). A massa das amostras foi mantida constante (4 g) e os volumes da mistura extratora foram, para o nível (-), igual a 6 mL (2 mL de H₂O; 3,25 ACN e 0,75 ACT) e para o nível (+), 12 mL (4 mL de H₂O; 6,5 ACN e 1,5 ACT).

As demais condições experimentais foram mantidas iguais ao procedimento proposto por Costa e colaboradores (COSTA et al., 2014)

Tabela 11 - Planejamento fatorial 2³ para avaliação dos fatores na extração dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na granulometria < 106 µm.

Experimentos	Fatores Codificados			Fatores Originais		
	F(1)	F(2)	F(3)	Tempo de Agitação (1) /min	pH da Solução Aquosa (2)	Volume da Solução Ext. (3) /mL
E1	-	-	-	1	2,2	6
E2	+	-	-	3	2,2	6
E3	-	+	-	1	8	6
E4	+	+	-	3	8	6

(Continuação na próxima página)

Tabela 11 - Continuação

Experimentos	F(1)	F(2)	F(3)	Tempo de Agitação (1) /min	pH da Solução Aquosa (2)	Volume da Solução Ext. (3) /mL
E5	-	-	+	1	2,2	12
E6	+	-	+	3	2,2	12
E7	-	+	+	1	8	12
E8	+	+	+	3	8	12

4.6.4 Validação do Método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

O método otimizado para determinação dos herbicidas em Latossolo Vermelho e no mesmo condicionado, com de 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm foi validado para as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e de quantificação, exatidão e precisão (repetitividade e precisão intermediária), fator de enriquecimento e efeito de matriz. Estes estudos tiveram como base as orientações propostas pelos principais órgãos regulamentadores nacionais, tais como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003), o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2007) e pelo Manual de Garantia Analítica, publicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011), além do artigo de revisão intitulado Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos (RIBANI et al., 2004).

4.6.4.1 Seletividade

A avaliação da seletividade foi realizada adotando uma das formas propostas por Ribani e colaboradores, 2004. Esta foi verificada pela comparação dos cromatogramas dos extratos das matrizes (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) isentas e na presença do analito de interesse, obtidos por meio da aplicação do método ESL/PBT-

CLAE-UV/Vis, investigando a presença de picos de coextrativos da amostra nos tempos de retenção dos analitos de interesse.

4.6.4.2 Linearidade do método

A linearidade do método foi determinada pela injeção de extratos de amostras de solo (condicionado e sem adição de carvão) fortificadas, em 6 diferentes níveis de concentrações dos herbicidas clomazone e sulfentrazone (variando de 32,5 a 400 µg kg⁻¹), obtidos através da aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado.

Após a análise cromatográfica foram obtidas as curvas analíticas, relacionando as concentrações dos analitos, nos extratos de amostras injetados, com suas respostas analíticas (áreas). A linearidade do método foi avaliada pela análise das regressões lineares, obtidas para cada composto e matriz, das curvas analíticas e dos gráficos de resíduos.

4.6.4.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos através dos parâmetros da curva analítica, como sugerido por Ribani e colaboradores, 2004. Segundo estes autores, uma forma de se obter o LD é pela razão da estimativa do desvio-padrão (s) da resposta analítica gerada pelo branco, pela inclinação da curva analítica (S), posteriormente, multiplicando esta razão por 3,3.

Assim como feito para os pontos das curvas analíticas, cada branco foi analisado em triplicata.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (5)$$

Os mesmos parâmetros adotados para o LD também foram adotados para o LQ, porém a relação desvio/inclinação foi de 10:1 (ANVISA, 2003; RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2011; MAPA, 2011).

$$LD = 10 \times \frac{s}{S} \quad (6)$$

4.6.4.4 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada em ensaios de recuperação (Ribani et al., 2004). Para realização destes ensaios, as amostras de solos (condicionado com carvão e na ausência do mesmo) foram fortificadas em três níveis de concentração (32,5, 200 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$), em triplicatas, e submetidas ao método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado.

4.6.4.5 Precisão

A dispersão das respostas obtidas para ensaios independentes, replicatas de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, é estimada pela precisão. Existem três maneiras de se expressar a precisão, são elas: repetitividade, precisão intermediária e da reprodutibilidade (MAPA, 2011). Normalmente, estas são expressas pelo coeficiente de variação (CV, expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), obtido da seguinte forma (INMETRO, 2011):

$$CV=DPR=\frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (7)$$

onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A precisão do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis foi determinada por meio da repetitividade e precisão intermediária.

4.6.4.5.1 Repetitividade

Para determinar a repetitividade foi preparado um conjunto de matrizes brancas (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) fortificadas com o clomazone e sulfentrazone, em três níveis de concentração (32,5, 200 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$), de maneira que cada nível de concentração possuísse seis replicatas (MAPA, 2011). Toda a preparação das amostras foi realizada em um único dia e o parâmetro adotado para avaliação foi o coeficiente de variação (CV), referente às áreas cromatográficas obtidas nas análises.

4.6.4.5.2 Precisão Intermediária

A precisão intermediária foi avaliada por meio do estudo de repetitividade ao longo de três dias não consecutivos (1º, 3º e 5º dias), os resultados das análises do conjunto de matrizes brancas (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) fortificadas, em três níveis de concentração (32,5, 200 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$), foram obtidos por um mesmo analista, e o parâmetro adotado para avaliação foi o coeficiente de variação (CV) referentes as áreas cromatográficas obtidas nas análises.

4.6.4.6 Fator de Enriquecimento (FE)

A determinação do fator de enriquecimento de técnica de ESL/PBT foi avaliada utilizando amostras (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) fortificadas no nível de concentração 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$, em triplicata.

Para determinação do fator foi necessária a construção de curvas analíticas dos herbicidas, em solvente, a partir da injeção direta de triplicatas das soluções diluídas dos compostos na faixa de concentração de 32,5 a 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$. O fator de enriquecimento foi obtido usando a seguinte equação.

$$FE = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{fort}}} \quad (8)$$

Onde C_{sol} é a concentração do extrato obtido através da curva do solvente (em $\mu\text{g L}^{-1}$) e C_{fort} concentração de fortificação da amostra ($\mu\text{g kg}^{-1}$). Para transformar a C_{fort} de m/m para m/v, esta foi dividida pela densidade do solo (considerada 1 kg L^{-1}).

4.6.4.7 Efeito de Matriz

O efeito de matriz nas respostas cromatográficas dos herbicidas em extratos, obtidos pela técnica ESL/PBT, foi determinado pela razão das inclinações das curvas analíticas preparadas na matriz (na faixa de

concentração entre 32,5 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e no solvente puro (entre 32,5 e 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$). A razão foi obtida conforme apresentado na equação 9:

$$r_a = \frac{S_m}{S_s} \quad (9)$$

onde r_a corresponde a razão entre as inclinações das curvas, S_s e S_m correspondem, respectivamente, às inclinações das curvas analíticas preparadas no solvente e na matriz branca da amostra (ARAGÃO et al., 2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises cromatográficas

A separação, identificação e quantificação dos herbicidas clomozone e sulfentrazone nos extratos de solos obtidos durante o desenvolvimento do experimento foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. Os parâmetros cromatográficos adotados neste trabalho estão apresentados na Tabela 10.

A composição da fase que promoveu a melhor separação dos compostos e coextrativos do solo foi a solução ácido fosfórico 0,1 % : acetonitrila 50:50 (v/v).

O aumento da quantidade de acetonitrila levou ao aumento da força eluotrópica da fase móvel, o que permitiu a diminuição do seu fluxo para 1,0 mL min⁻¹, quando comparado com a fase móvel utilizada para análise dos extratos dos ensaios de sorção/dessorção (apresentados no capítulo 2).

O tempo de análise de 15 minutos foi necessário, uma vez, que ao final da corrida cromatográfica (próximo ao $t_R = 12$) eram eluídos os coextrativos da matriz do solo.

Quanto ao comprimento de onda adotado para quantificação dos herbicidas, escolheu-se o 205 nm, que permitiu sensibilidade adequada para ambos os analitos.

5.2 Otimização da técnica ESL/PBT

Para verificar o efeito dos fatores estudados (pH da solução aquosa, tempo de agitação no vortex e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra) na extração dos herbicidas, no solo condicionado com carvão, realizou-se um planejamento fatorial 2³ em triplicata, tomando como resposta a média das áreas cromatográficas obtidas de cada experimento. Na Figura 12, são apresentados os gráficos de Pareto para os efeitos dos fatores sobre a extração do clomazone e sulfentrazone.

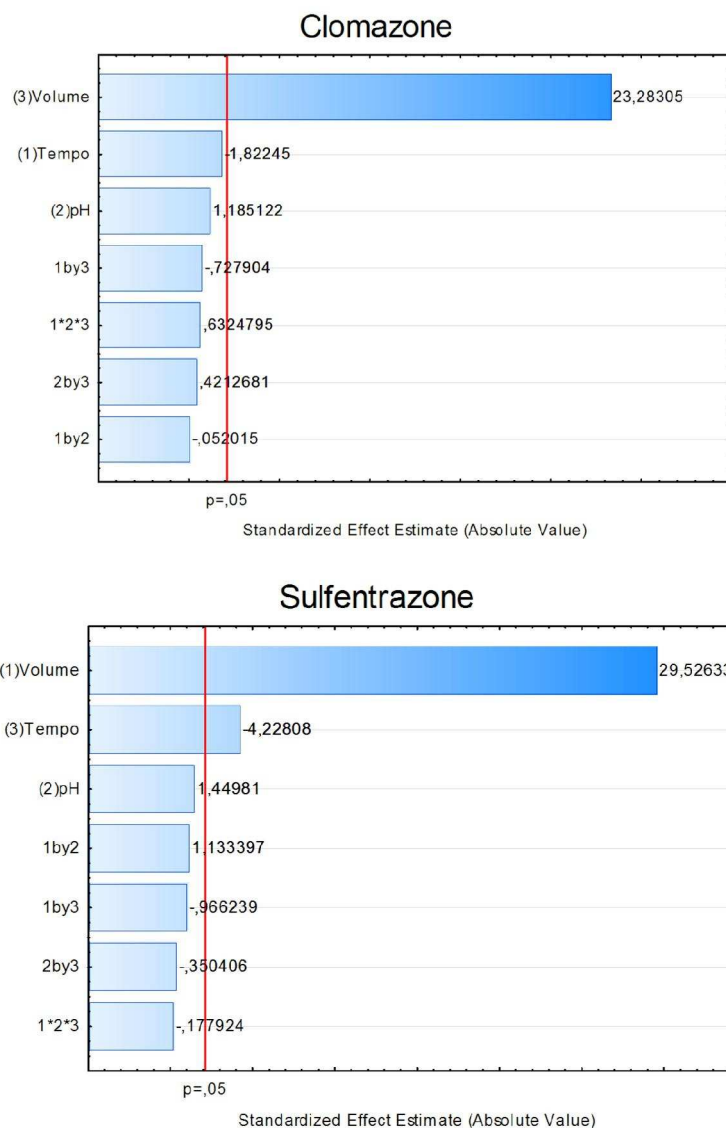


Figura 12- Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: pH, tempo de agitação e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra, sobre a extração dos herbicidas Clomazone e Sulfentrazone de amostras de solo condicionado com carvão usando ESL/PBT.

Pela análise dos diagramas verificou-se que apenas o volume da solução extratora (positivamente), para os dois analitos, e o tempo de agitação (negativamente), para o sulfentrazone, apresentaram efeitos significativos sobre a extração dos herbicidas, ao nível de 95% de confiança ($\alpha < 0,05$). Em outras palavras, o aumento da eficiência de extração foi observado com o aumento do volume (para ambos os analitos) e diminuição do tempo de

agitação (para o sulfentrazone). Estes resultados estão em conformidade com o trabalho publicado por Costa e colaboradores, 2014, para análise de fomesafen em diferentes solos brasileiros.

Embora os diagramas mostrem que o pH não afetou significativamente o processo de extração (segundo a análise de variância), as respostas dos analitos (áreas) em pH 8 foram sempre maiores. Logo este foi adotado como pH ótimo da solução aquosa. Este fenômeno pode ser explicado pela competição entre os íons hidróxidos presentes em solução aquosa (em pH 8) e os analitos pelos sítios neutros de baixa densidade eletrônica dos solos, como por exemplo os óxidos metálicos e grupos aluminossilicatos superficiais, responsáveis pela sorção dos herbicidas (MACKAY e VASUDEVAN, 2012). Competição esta, que não acontece em baixos valores de pH. Em outras palavras, os herbicidas possuem maior sorção em baixos valores pH, diminuindo a eficiência da extração.

As melhores condições experimentais foram: pH da solução aquosa igual a 8, 1 min de agitação e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra de 2:1.

5.3 Método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis Otimizado

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis consiste em adicionar 4 mL de solução aquosa em pH 8 (água Milli-Q, que teve seu pH ajustado com solução de NaOH (0,1 mol/L) e 8 mL de uma solução extratora de acetonitrila (ACN) /acetato de etila (ACT) (6,5:1,5 mL), em 4 g da amostra de solo (condicionado e sem adição de carvão). Em seguida, a mistura é agitada em vortex por 1 min e resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h, em um freezer, para que o equilíbrio de fases seja rompido possibilitando a separação da mistura extratora (que contém os analitos) da fase aquosa (que contém a amostra).

O sobrenadante (mistura extratora) é retirado e filtrado em papel filtro, contendo 1 g de Na_2SO_4 anidro, e evaporado em evaporador rotativo ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) até securo. Os analitos são recuperados em 1 mL de acetonitrila, filtrados em filtro Millipore ($0,45\text{ }\mu\text{m}$), e analisados por CLAE-UV/Vis.

5.4 Validação

5.4.1 Seletividade

A seletividade é a figura de mérito que representa a capacidade do procedimento analítico de determinar exatamente os analitos na presença de interferentes tais como impurezas, produtos de degradação e coextrativos da matriz. Esta foi verificada através da comparação dos cromatogramas dos extratos da matriz do solo, condicionado com carvão, na presença dos analitos de interesse e na ausência dos mesmos, obtidos através da aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis (ANVISA, 2003).

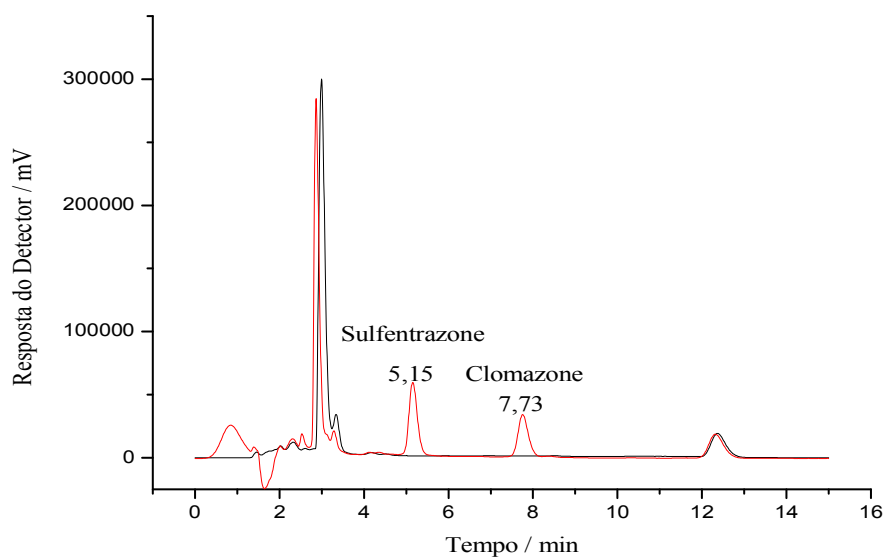


Figura 13 - Cromatogramas de extratos do solo condicionado com carvão, obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis: linha preta – isento de herbicidas e linha vermelha - fortificados com os herbicidas ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Como pode se perceber pela comparação dos cromatogramas, não há a presença de nenhum pico de coextrativos nos tempos de retenção dos analitos, mostrando que o método é seletivo para análise de sulfentrazone ($t_r = 5,15$) e clomazone ($t_r = 7,73$), em Latossolo Vermelho condicionado com carvão de cana-de-açúcar (RIBANI et al., 2004).

5.4.2 Linearidade e Curvas Analíticas

A capacidade de um método produzir respostas proporcionais à concentração dos analitos de interesse na amostra é denominada linearidade (MAPA, 2011). Esta foi determinada pela injeção dos extratos das amostras (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) fortificadas, em 6 diferentes níveis de concentrações dos herbicidas clomazone e sulfentrazone (variando de 32,5 a 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$), obtidos através da aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado. As curvas analíticas obtidas após as análises cromatográfica dos extratos estão apresentadas nas Figuras 14 e 15.

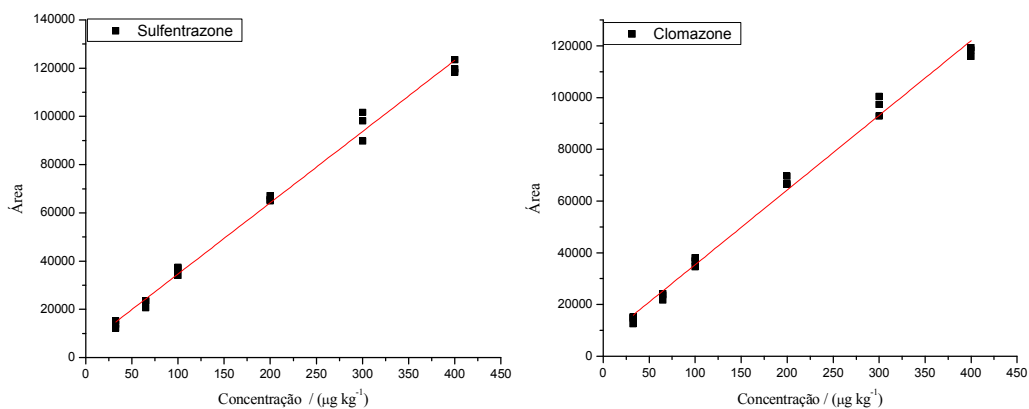


Figura 14 – Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método ESL/PBT em amostras de Latossolo Vermelho fortificadas em diferentes níveis de concentração (32,5 a 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$) dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

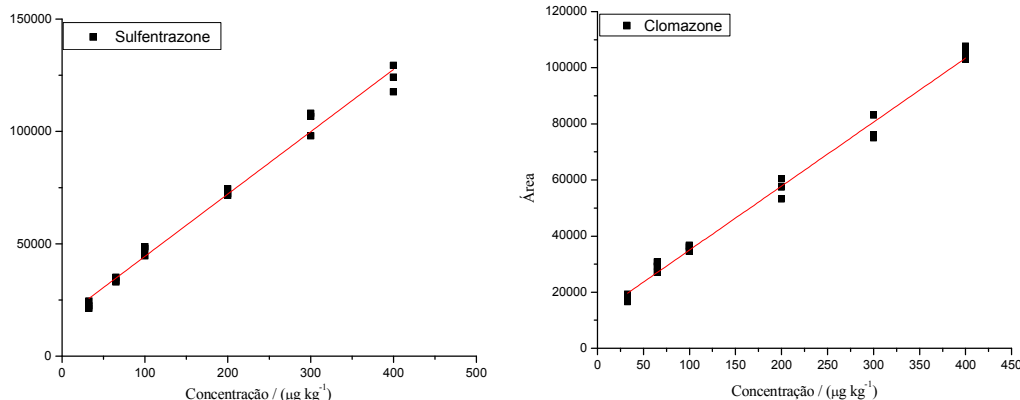


Figura 15 – Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método ESL/PBT em amostras de Latossolo Vermelho, condicionadas com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm, fortificadas em diferentes níveis de concentração (32,5 a 400 µg kg⁻¹) dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Os parâmetros obtidos para cada curva e seus coeficientes de determinação (r^2) e correlação (r) estão disponíveis na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros das equações de regressão linear das curvas obtidas através da aplicação do método ESL/PBT em amostras de diferentes matrizes fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone

Matriz	Herbicida	a (intercepto)	b (inclinação)	r^2	R
Solo	Sulfentrazone	5153,1	295,3	0,9929	0,9964
	Clomazone	6560,5	288,6	0,9916	0,9958
Solo + Carvão	Sulfentrazone	16688,4	277,3	0,9868	0,9934
	Clomazone	12204,8	228,1	0,9910	0,9955

A qualidade de uma curva analítica está relacionada ao seu coeficiente de correlação (r), valores próximos a 1 são indicativos de baixa dispersão dos pontos experimentais e incerteza nos coeficientes de regressão estimados. Valores, para este parâmetro, maiores que 0,99 são recomendados pela ANVISA, 2003.

Como podemos observar, todos os coeficientes de correlação apresentaram valores maiores que 0,99 mostrando que curvas analíticas obtidas podem ser aplicadas para quantificação dos analitos.

Para confirmar a qualidade das curvas e avaliar as incertezas dos modelos de regressão, foram plotados os gráficos de resíduos, mostrados nas Figuras 16 e 17.

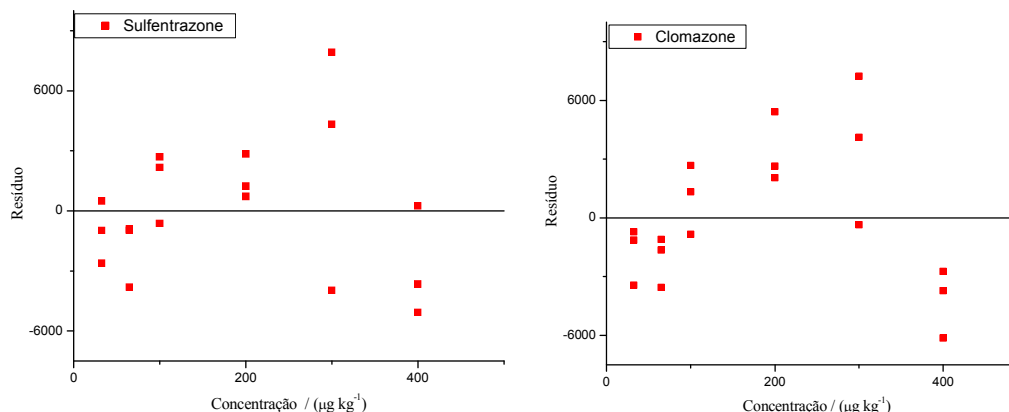


Figura 16- Gráficos de resíduo das curvas analíticas obtidas pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de Latossolo Vermelho fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

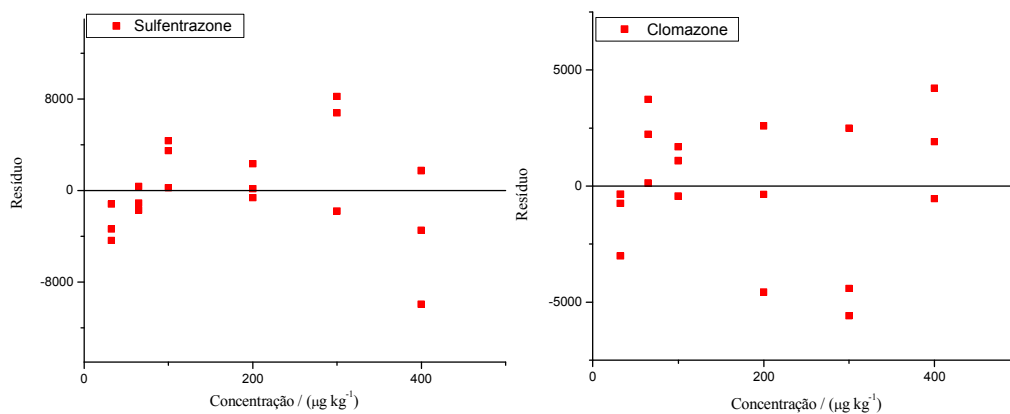


Figura 17 - Gráficos de resíduo das curvas analíticas obtidas pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de Latossolo Vermelho condicionadas com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm, fortificadas com os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Pode-se observar que os resíduos apresentaram distribuição aleatória, para ambos os herbicidas em ambas as matrizes, o que caracteriza um comportamento homoscedástico, além de indicar um bom ajuste dos modelos aos dados obtidos.

5.4.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação das curvas analíticas dos herbicidas, nas diferentes matrizes, foram determinados através das equações 5 e 6 e estão disponíveis na Tabela 13.

Tabela 13 – Limites de detecção e quantificação dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em Latossolo Vermelho puro e condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana na granulometria < 106 µm.

Matriz	Herbicida	LD / (µg kg ⁻¹)	LQ / (µg kg ⁻¹)
Solo	Sulfentrazone	3,90	11,81
	Clomazone	6,47	19,61
Solo + Carvão	Sulfentrazone	1,05	3,18
	Clomazone	4,13	12,51

Os valores de LD e LQ para os analitos na matriz do solo foram maiores que os dos solos condicionados com carvão, por apresentarem maiores desvios padrão das respostas analíticas geradas pelos brancos, uma vez que as inclinações (b) de todas as curvas analíticas foram relativamente próximos.

De maneira geral, os valores de LQ obtidos, pelo método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis proposto, foram menores que os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos para os compostos na cultura de cana-de-açúcar (50 µg kg⁻¹, para ambos os herbicidas) (MAPA, 2013). Além disto, os limites de quantificação do clomazone, obtidos para ambas as matrizes, são próximos aos apresentados por Gonçalves, 2007, (5,0 µg kg⁻¹) em solos de cultivo de arroz irrigado. No caso do sulfentrazone, os limites de quantificação, em ambas as matrizes, são próximos aos apresentados por Passos e colaboradores, 2015, (6,0-8,0 µg kg⁻¹) na análise desse herbicida em diferentes solos brasileiros.

5.4.4 Exatidão

Para avaliar a exatidão amostras de solo condicionadas ou não com carvão foram fortificadas em três níveis de concentração (32,5, 200 e 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$), em triplicata, e submetidas ao método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado. Os resultados obtidos para recuperação dos herbicidas, juntamente com seus coeficientes de variação, são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14- Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (% CV) obtidos pelas análises dos extratos das amostras do Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão, fortificadas, em três níveis de concentração.

Herbicida	Solo			Solo condicionado com carvão	
	$\mu\text{g kg}^{-1}$	% R	% CV	% R	% CV
Sulfentrazone	32,5	119,9	2,5	99,2	7,8
	200	88,1	2,5	101,4	10,0
	400	80,7	4,6	89,8	1,8
Clomazone	32,5	133,6	15,6	118,9	8,6
	200	87,3	11,8	94,3	5,0
	400	78,1	2,4	109,8	10,1

As porcentagens de recuperação de ambos os compostos, estão em conformidade com as exigências dos guias de validação, os quais relatam que “os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ ” (RIBANI et al., 2004).

5.4.5 Precisão

5.4.5.1 Repetitividade

A concordância entre os resultados obtidos através da aplicação do método em diferentes amostras de uma mesma matriz, em um determinado nível de concentração, foi avaliada pela repetitividade. Esta foi avaliada conforme descrito no item 4.6.4.5.1, tendo o coeficiente de variação (CV), referentes às áreas cromatográficas obtidas nas análises, adotado como o

parâmetro para sua avaliação. Os valores das médias das áreas cromatográficas e seus coeficientes de variação são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Área média dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (% CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão. Foram obtidas amostras fortificadas em três níveis de concentração, com seis replicatas em cada nível, sendo posteriormente analisada em único dia.

Matriz	Herbicida	µg kg ⁻¹	1º dia	
			Média das Áreas	% CV
Solo	Sulfentrazone	32,5	17216	10
		200	72344	5
		400	140603	1
	Clomazone	32,5	25781	12
		200	77646	8
		400	127470	7
Solo+Carvão	Sulfentrazone	32,5	18387	12
		200	88645	4
		400	143720	6
	Clomazone	32,5	25774	11
		200	76671	6
		400	129726	2

Os dados obtidos indicam uma concordância entre os resultados obtidos pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis, para ambos os analitos nas matrizes estudadas, com coeficientes de variação entre 1 e 12%. Esses valores estão abaixo de 20%, que é o valor de %CV aceito para amostras complexas (RIBANI et al., 2004).

5.4.5.2 Precisão Intermediária

A avaliação da precisão intermediária foi realizada para ambos os compostos, nas matrizes do solo e solo condicionado com carvão, através das análises das amostras no mesmo laboratório, diferindo apenas os dias das preparações das amostras e análises. Estas foram realizadas em dias não consecutivos (1º, 3º e 5º dias) e as médias das áreas cromatográficas

para cada dia e seus respectivos coeficientes de variação são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Área média dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (% CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho puro e condicionado com carvão. Foram obtidas amostras fortificadas em três níveis de concentração, com seis replicatas em cada nível, para os diferentes dias de análise (1º, 3º e 5º dias).

Matriz	Herbicida	µg kg ⁻¹	Média das áreas			Média	% CV
			1º dia	3º dia	5º dia		
Solo	Sulfentrazone	32,5	17216	18906	16371	17497	13
		200	72344	61460	54011	62534	14
		400	140603	98548	95671	107368	19
	Clomazone	32,5	25781	20322	19116	21651	17
		200	77646	70051	52744	66307	19
		400	127470	98098	88275	105269	17
Solo+ Carvão	Sulfentrazone	32,5	18387	19652	20847	19630	15
		200	88645	68986	68263	74903	14
		400	143720	119429	107583	122392	15
	Clomazone	32,5	25774	21598	20494	22616	16
		200	76671	69825	55688	67547	14
		400	129726	111925	120420	120673	10

Como se pode observar os coeficientes de variação obtidos, das análises das amostras em diferentes dias, são menores que 20%, o que indicam uma boa precisão intermediária do método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis, para determinação de ambos os analitos nas matrizes estudadas (RIBANI et al., 2004)

5.4.6 Fator de Enriquecimento (FE)

Para determinação do fator de enriquecimento foram construídas curvas no solvente, para ambos os herbicidas, através das quais foram calculadas as concentrações (C_{sol}) dos extratos obtidos após aplicação do método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

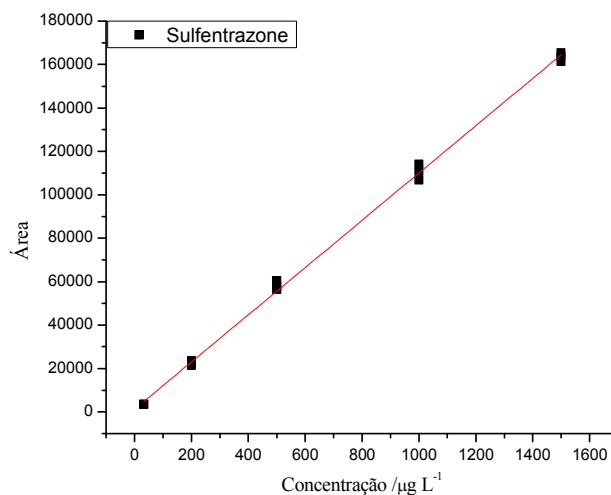


Figura 18- Curva analítica do sulfentrazone, preparada em acetonitrila, na faixa de concentração de 32,5 a 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresentado equação da regressão linear igual a $y= 108,77x+ 1274,69$ e coeficiente de correlação (r) 0,9993.

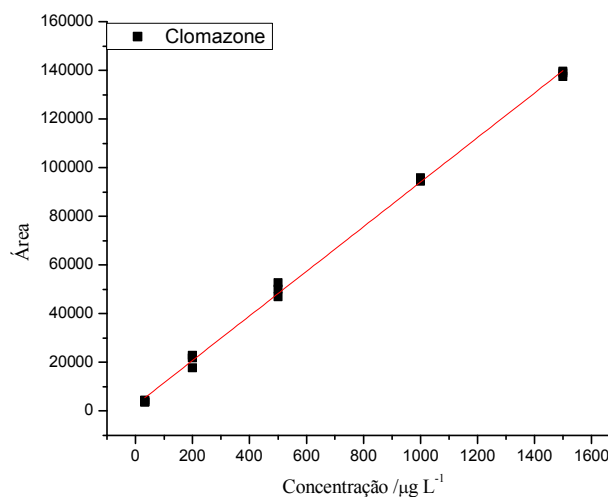


Figura 19- Curvas analíticas do clomazone, preparada em acetonitrila, na faixa de concentração de 32,5 a 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresentado equação da regressão linear igual a $y= 91,65x+ 2433,42$ e coeficiente de correlação (r) 0,9992.

As amostras (solo condicionado com carvão e na ausência do mesmo) fortificadas no nível de concentração 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$, em triplicata, tiveram seus fatores de enriquecimento determinados pela equação 8 e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17- Fatores de enriquecimento obtidos pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de solo e solo condicionado com carvão, fortificadas, em um nível de concentração de 200 µg kg⁻¹.

Matriz	Herbicidas	Fator de Enriquecimento (FE)
Solo	Sulfentrazone	3,0
	Clomazone	3,6
Solo + Carvão	Sulfentrazone	3,3
	Clomazone	3,0

Os fatores de concentração obtidos foram próximos ao fator de concentração teórico esperado (FE = 4) e não apresentaram nenhuma tendência quanto as propriedades físico-químicas dos herbicidas e dos solos.

5.4.7 Efeito de Matriz

O efeito de matriz foi avaliado para as curvas analíticas do sulfentrazone e clomazone, preparadas nas matrizes do solo e no solo condicionado com carvão. As razões obtidas das inclinações das curvas analíticas preparadas nas matrizes e no solvente, calculadas através da equação 10, estão disponíveis na Tabela 18.

Tabela 18 – Razões obtidas entre as inclinações das curvas analíticas preparadas nas diferentes matrizes e nos solventes, para avaliação dos efeitos das matrizes.

Matriz	Herbicidas	Razão
Solo	Sulfentrazone	2,7
	Clomazone	3,1
Solo + Carvão	Sulfentrazone	2,6
	Clomazone	2,5

Segundo Aragão e colaboradores, 2009, razões próximas ou iguais a um, são indicativos de uma baixa (ou ausência de) interferência da matriz na resposta do analito. Como pode se observar as razões foram muito diferentes da unidade mostrando um grande efeito nas curvas analíticas causado pela matriz do solo. A diferença entre as inclinações das curvas no solvente e obtidas pelo método de superposição de matriz (para o mesmo agrotóxico) foram diferentes, significando que os componentes da matriz introduzem um erro sistemático proporcional que podem ser corrigidos pela razão r_a ($X_{sm} = r_a X_s$, onde X_{sm} é a concentração de um analito, em uma determinada matriz, determinada pela curva de superposição da matriz e X_s é a concentração do analito, na mesma matriz, determinada pela curva no solvente) (PINHO et al., 2009). A presença de carvão na matriz não apresentou grandes variações na inclinação da curva analítica do sulfentrazone, porém o mesmo não aconteceu no caso do clomazone, adição do carvão ao solo interferiu na sensibilidade de suas análises.

5.4.8 Lixiviação

5.4.8.1 Avaliação da Lixiviação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado e validado permitiu a determinação do clomazone nas parcelas obtidas dos ensaios de lixiviação. A quantificação do analito, nas amostras obtidas das parcelas em que não houve adição de carvão, foi realizada através da curva de superposição de matriz no Latossolo Vermelho (Figura 14). Já para as amostras obtidas das parcelas condicionadas com o carvão a quantificação procedeu através da utilização da curva de superposição de matriz no Latossolo Vermelho condicionado com 1% de carvão (Figura 15). As amostras de cada parcela foram analisadas em duplicata, gerando um número de réplicas igual a 6, uma vez que cada tratamento foi montado em triplicata.

Tabela 19- Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em não houve adição de solo condicionado com carvão na parte superior da coluna.

Solo	Profundidade / cm						Massa Total / μg
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	
Massa / μg	238,7	194,5	206,3	82,5	<LQ	<LQ	721,9
% CV	16,6	18,6	28,7	22,7	-	-	-

<LQ – Concentração do herbicida menor que o limite de quantificação obtido para o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Tabela 20 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-1cm.

Solo + Carvão 1 cm	Profundidade / cm				Massa Total / μg
	0-5	5-10	10-15	15-20	
Massa / μg	895,2	26,1	<LQ	<LQ	921,3
% CV	7,8	18,9	-	-	-

<LQ – Concentração do herbicida menor que o limite de quantificação obtido para o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Tabela 21 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-2,5cm.

Solo + Carvão 2,5 cm	Profundidade / cm				Massa Total / μg
	0-5	5-10	10-15	15-20	
Massa / μg	370,6	51,1	<LQ	<LQ	421,7
% CV	11,5	10,0	-	-	-

<LQ – Concentração do herbicida menor que o limite de quantificação obtido para o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Tabela 22 - Massa do clomazone nas amostras de solo, obtidas das colunas utilizadas no ensaio de lixiviação, no tratamento em que foi adicionado solo condicionado com 1% (m/m) de carvão de bagaço de cana, na profundidade de 0-5cm.

Solo + Carvão 5 cm	Profundidade / cm				Massa Total / µg
	0-5	5-10	10-15	15-20	
Massa /µg	303,4	<LQ	<LQ	<LQ	303,4
% CV	19,3	-	-	-	-

<LQ – Concentração do herbicida menor que o limite de quantificação obtido para o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Como se pode observar o condicionamento do solo, com o carvão da biomassa de cana-de-açúcar, levou à diminuição da lixiviação do clomazone no mesmo, tendo este efeito potencializado com o aumento da massa de solo condicionada pelo carvão. Os tratamentos que receberam a adição de carvão entre 0-1 e 0-2,5 cm foram capazes de mitigar a lixiviação do herbicida, retendo-o nos primeiros 10 cm da coluna, o que equivale a diminuição de 10 (cm) na profundidade de lixiviação do clomazone. O tratamento com adição de carvão entre 0-5 cm apresentou eficiência de retenção do herbicida ainda maior, reduzindo em 15 cm a mobilidade do clomazone, fazendo com que este ficasse retido na primeira parcela da coluna (nos primeiros 5 cm), o que pode ser justificado por uma maior massa de carvão presente na primeira parcela da coluna.

O seccionamento das colunas (de 5 em 5 cm) e a homogeneização das amostras obtidas em cada parcela da mesma, ao fim do experimento, levou a diluição do carvão presente nas amostras obtidas das parcelas da parte superior da coluna (parcela de 0-5 cm). Isto se deve ao fato de que nos diferentes tratamentos foram aplicadas diferentes massas do carvão, em diferentes profundidades, dentro da primeira camada de solo da coluna (0-5 cm). Assim, as composições teóricas das primeiras parcelas, dos tratamentos que receberam o solo condicionado, após a homogeneização das amostras teriam 0,2% (tratamento com carvão entre 0-1 cm); 0,5% (tratamento com carvão entre 0-2,5 cm) e 1% de carvão (tratamento com carvão entre 0-5 cm).

Desta forma, podemos comparar os resultados obtidos com os apresentados por Xu e colaboradores, 2011, os quais mostraram que o condicionamento do solo com carvão oriundo de bambu, em porcentagens (m/m) variando de 1 a 5%, diminuiu a lixiviação do composto pentaclorofenol em até 42% (para o solo com 5% de carvão). Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o material pirogênico como remediador de poluentes orgânicos em colunas empacotadas com solos, inicialmente fortificados pelo agrotóxico, em seguida sendo misturado ao carvão e adicionados as colunas. Estes autores também mostraram que o aumento da quantidade de carvão nas amostras de solo dificultou a extração do analito, diminuindo a quantidade deste extraída, o mesmo foi observado neste trabalho na extração do clomazone.

5.4.8.2 Avaliação da Lixiviação por Ensaio Biológico

A avaliação da lixiviação do clomazone por ensaios biológicos apresentaram resultados semelhantes aos ensaios cromatográficos, ou seja, observou-se a diminuição da percolação do herbicida no Latossolo Vermelho causada pela adição do carvão de biomassa de cana-de-açúcar, comparado ao solo sem a adição do mesmo (Figura 25, em anexo). O ensaio biológico mostrou-se mais sensível para detecção do clomazone no solo, sendo capaz de indicar a presença do mesmo até a parcela obtida nas profundidades entre 25-30 (cm), em colunas de lixiviação contendo o solo que não receberam adição de carvão (representado pela legenda ■ Solo, na Figura 20). Estes resultados comprovam as observações feitas a partir dos dados obtidos pelas análises cromatográficas, que indicam maior mobilidade do clomazone no solo do que no mesmo condicionado com carvão.

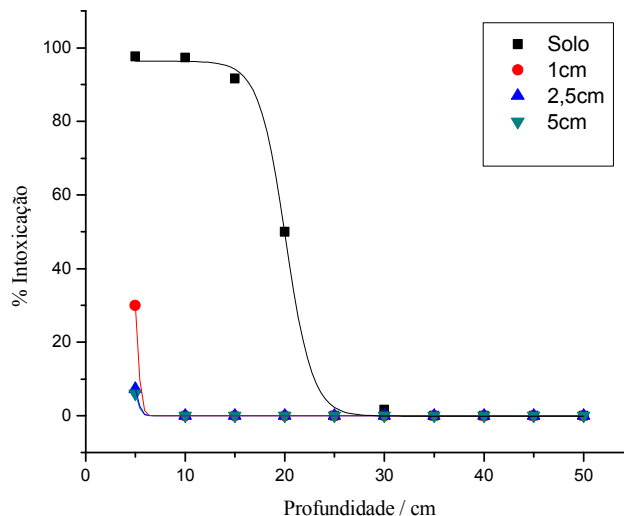


Figura 20- Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação (os tratamentos ● 1 cm; ▲ 2,5 cm e ▼ 5 cm receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão nas profundidades de 0-1 cm, 0-2,5 cm e 0-5 cm, respectivamente. Já o tratamento ■ Solo, não recebeu adição de carvão). O gráfico foi plotado com os dados obtidos na avaliação de intoxicação aos 7 dias após a emergência das plantas de sorgo.

A maior sensibilidade do método biológico também foi observada por Silva e colaboradores, 2012, na avaliação da lixiviação do herbicida ametryn em solos brasileiros, mostrando a viabilidade da utilização destes estudos para obter noções preliminares da lixiviação de herbicidas em solos.

Nos ensaios contendo o solo condicionado com o carvão, na primeira parcela da coluna, a presença do clomazone foi detectada apenas nos 5 cm superficiais (como apresentado na Figura 20) o que indica maior sorção do herbicida causada pelas altas contribuições relativas do carvão na capacidade sortiva do solo, levando a diminuição da biodisponibilidade do clomazone para o controle do bioindicador. Não foi observada intoxicação das plantas nas demais parcelas obtidas deste tratamento.

No tratamento com aplicação de carvão no intervalo de 0-1 (cm) de profundidade parte do herbicida aplicado apresentou-se disponível para o controle das bioindicadoras, na primeira parcela das colunas, causando injúrias nas plantas em um nível 30% de intoxicação. No entanto, com o passar do tempo as plantas se recuperaram mostrando que a dose do

herbicida disponível não foi suficiente para o seu controle, como pode ser observado na Figura 21 (em anexo).

Nos tratamentos com adição de carvão no intervalo de 0-2,5 e 0-5 (cm) de profundidade quase todo o herbicida ficou indisponível para o controle da bioindicadora. Já na avaliação de 7 DAE, observou-se poucas injúrias nos bioindicadores (<10 % de intoxicação). O efeito do tempo na recuperação das plantas também foi observado nestes tratamentos, como pode se notar nas Figuras 22, 23 e 24 (em anexo).

Uma vez que o método biológico permitiu a detecção do herbicida até a parcela 25-30 cm, no tratamento sem adição do carvão, verifica-se que a percolação do clomazone foi reduzida em 20 (cm), para os tratamentos com 1 e 2,5 (cm) de solo condicionado com carvão, e em 25 (cm) para o tratamento que recebeu o mesmo solo condicionado na profundidade de 0-5 (cm), quando comparado os resultados obtidos para avaliação da lixiviação por CLAE.

A diminuição da biodisponibilidade do clomazone em solos condicionados foi observada por Xu e colaboradores, 2007, os quais avaliaram resíduos da queima da palha de trigo como mitigadores da contaminação do solo e mostraram que 0,5 % do material seriam necessários para diminuir a 0% a contaminação de bioindicadores, na aplicação de uma dose de $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ do herbicida.

Como o clomazone é um herbicida que apresenta absorção radicular, translocando-se nas plantas via xilema (SILVA et al., 2007a), o aumento da capacidade sortiva do solo, pela adição do carvão, reduziu a disponibilidade do herbicida na solução do solo e como consequência ocorreu a menor absorção do herbicida pelas plantas de sorgo. Deste modo o condicionamento com o carvão poderia ser de grande importância para solos que possuem baixa capacidade sortiva do clomazone. Nestes o carvão poderia ser determinante para redução de riscos ambientais causado pelo produto, impossibilitando a contaminação de camadas mais profundas do solo e de águas subterrâneas.

Outra forma de se utilizar o carvão, adequadamente, seria a sua aplicação em culturas em que houvesse a utilização de herbicidas com

aplicação em pós-emergência, uma vez que o carvão utilizado em cultura com aplicação de herbicida em pré-emergência, diminui a eficiência destes, como é o caso do clomazone mostrado neste trabalho. O emprego do carvão juntamente com a aplicação em pós-emergência, permitiria o aproveitamento de todo potencial do material como mitigador da contaminação dos solos, evitando a poluição de águas subterrâneas pelos agrotóxicos, além de sua capacidade de atuar como fertilizante e condicionador do solo.

6. CONCLUSÃO

A técnica ESL/PBT foi otimizada e validada para a determinação do Clomazone e Sulfentzone em Latossolo Vermelho, com e sem o condicionamento por carvão. Após a otimização, o método mostrou-se eficiente nas análises de resíduos dos agrotóxicos, apresentando recuperação acima de 78% para o sulfentzone e 80% para o clomazone. O mesmo foi utilizado para quantificação do clomazone nas amostras obtidas nos ensaios de lixiviação.

A avaliação da lixiviação do clomazone em ensaios montados em colunas foi realizada através dos métodos cromatográficos e biológicos. O segundo apresentou maior sensibilidade que o primeiro, sendo capaz de detectar a presença do herbicida até a profundidade de 25-30 (cm). Além disto, estes ensaios mostraram que a adição de carvão ao solo causou o aumento da capacidade sorviva dos mesmos, levando a diminuição da lixiviação do herbicida em 20, 20 e 25 (cm), nos tratamentos que receberam o solo condicionado com 1% de carvão nas profundidades de 0-1; 0-2,5 e 0-5 (cm), respectivamente, comparado ao solo sem adição deste material pirogênico.

7. REFERÊNCIAS

ANVISA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003.

ARAGÃO, N. M. D.; VELOSO, M. C. D. C.; ANDRADE, J. B. D. Validação de métodos cromatográficos de análise: um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da "Química Verde" na determinação de metilxantinas em bebidas. *Química Nova*, v. 32, p. 2476-2481, 2009.

COSTA, A. I.; QUEIROZ, M. E.; NEVES, A. A.; DE ASSIS, R. C.; DOS SOARES, C. E.; DA SILVA, A. A.; D'ANTONINO, L.; DE OLIVEIRA, A. F.; BELLATO, C. R. Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. *Environ Sci Pollut Res Int*, v. 22, p. 3457-3466, 2014.

DELWICHE, K. B.; LEHMANN, J.; WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*, v. 95, p. 346-352, 2014.

EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC. European Weed Research Council. *Weed Research*. 1964

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils*, v. 35, p. 219-230, 2002.

GONÇALVES, F. F. Estudo de Métodos Empregando HPLC-DAD E LC-MS/MS para Determinação de Resíduos de Herbicidas em Água e Solos do Cultivo de Arroz Irrigado. 2007. Tese de Doutorado (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal De Santa Maria (UFSM).

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão 2, p. 25, 2007

IUPAC. Pesticide Properties Database. 2007. Disponível em: <
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/168.htm> >. Acesso em:
12/06/2015.

KATAGI, T. Soil Column Leaching of Pesticides. In: WHITACRE, D. M. (Ed.).
Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 221:
Springer New York, v. 221. cap. 1, p. 1-105, 2013.

MAPA. Manual de Garantiada Qualidade Analítica - Resíduos e
Contaminantes em Alimentos. Ministério da Agricultura, P. E. A.: 277 p.
2011.

_____. Agrofit. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2013.
Disponível em: <
http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons >.
Acesso em: 22/06/2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Cana-de-açúcar. Site do Ministério da
Agricultura, Disponível em: <
<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar> >. Acesso em:
03/06/2015.

PASSOS, A. B. R. J.; FREITAS, M. A. M.; GONÇALVES, V. A.; SILVA, G. S.;
DA SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, D. V. Leaching
of Sulfentrazone in Soils of Reforestation in Brazil. Environmental Earth
Sciences, v. 74, p. 1211-1215, 2015.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito
de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa.
Química Nova, v. 32, p. 987-995, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.;
MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.
Química Nova, v. 27, p. 771-780, 2004.

SCHNEIDER, V. E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.;
SAMBUICHI, R. H. R. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor

Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas: secondary title. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA, p. 134, 2012.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Estudos Sobre o Comportamento Ambiental de Agrotóxicos em Áreas com Cana-de-açúcar. Artigos Especiais, Portal DIAdCAMPO, 2009. Disponível em: <
<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=20720&secao=Artigos%20Especiais> >. Acesso em: 03/06/2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, L. L.; D'ANTONINO, L. Mobilidade do Ametryn em Latossolos Brasileiros. Planta Daninha, v. 30, p. 883-890, 2012.

VAN SCOY, A.; TJEERDEMA, R. Environmental Fate and Toxicology of Clomazone. In: WHITACRE, D. M. (Ed.). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Springer International Publishing, v.229. cap. 3, p. 35-49, 2014.

XU, C.; LIU, W.; SHENG, G. D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. Science of The Total Environment, v. 392, p. 284-289, 2007.

XU, T.; LOU, L.; LUO, L.; CAO, R.; DUAN, D.; CHEN, Y. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. Science of The Total Environment, v. 414, p. 727-731, 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O condicionamento do solo com o carvão de biomassa de cana-de-açúcar alterou a disponibilidade de nutrientes e algumas propriedades físico-químicas deste, mostrando um grande potencial do material pirogênico como fertilizante, principalmente pela grande quantidade de K disponibilizado, e como condicionador do solo por beneficiar as propriedades pH e CTC do mesmo.

Quanto à sorção do clomazone, a adição de carvão ao solo levou ao aumento de sua capacidade sorbiva, tendo seu efeito aumentado com a diminuição da granulometria do carvão e aumento da porcentagem (m/m). Os estudos de dessorção mostraram que, assim como na sorção, a adição de carvão e os fatores granulometria e porcentagem (m/m) foram essenciais para manter o herbicida retido no solo.

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, otimizado e validado, para a determinação do Clomazone e Sulfentzone em Latossolo Vermelho, com e sem o condicionamento por carvão, mostrou-se seletivo, preciso e exato. Por meio deste método foi possível a quantificação do clomazone nas colunas do ensaio de lixiviação. A avaliação da lixiviação do clomazone pelos métodos cromatográficos e biológicos, mostrou que a lixiviação do herbicida pode ser diminuída em até 25 (cm) em colunas contendo solo condicionado com 1% de carvão na profundidade de 0-5 (cm), comparado ao solo sem adição deste material pirogênico.

Desta forma, verifica-se com este trabalho que o carvão cana-de-açúcar apresenta grande potencial para ser empregado como insumo agrícola na agricultura para melhoria da fertilidade do solo e redução de riscos ambientais pelo uso de agrotóxicos.

ANEXOS

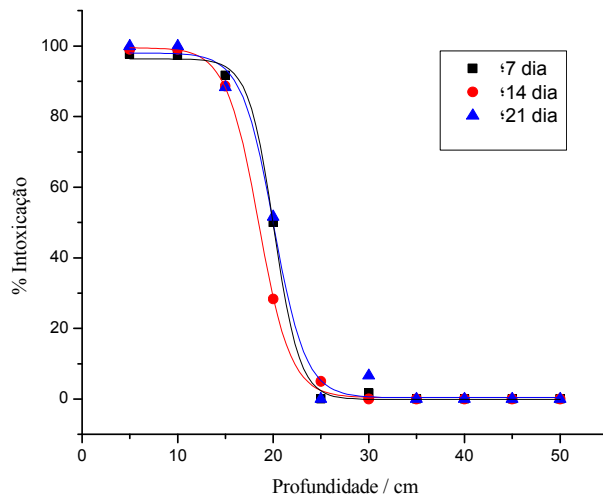


Figura 21- Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas não receberam adição de solo condicionado com carvão.

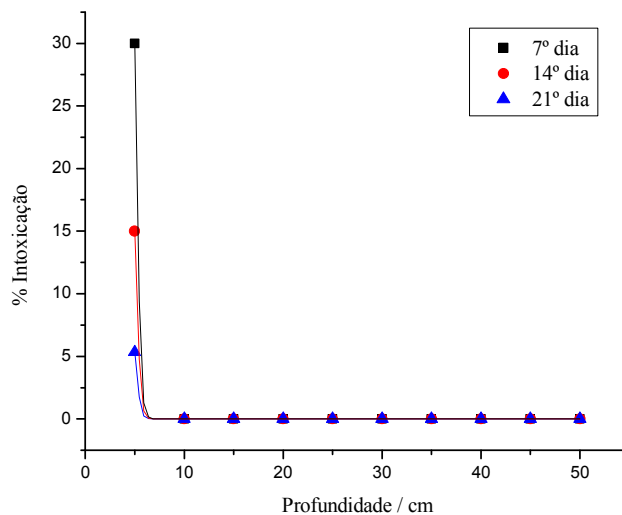


Figura 22- Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-1 cm.

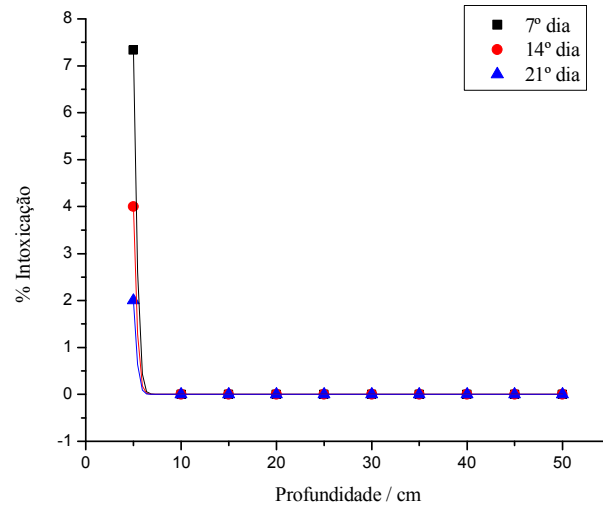


Figura 23- Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-2,5 cm.

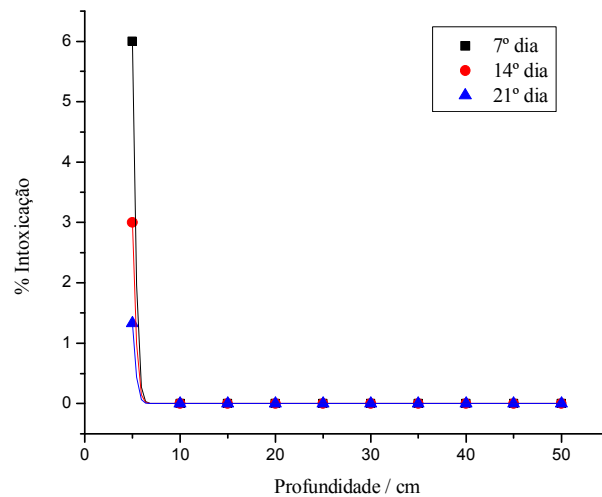


Figura 24- Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo cultivadas em amostras de solo obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação, avaliada aos ■ 7, ● 14 e ▲ 21 dias após a emergência, no tratamento em que as colunas receberam adição de solo condicionado com 1% de carvão na profundidade 0-5 cm.

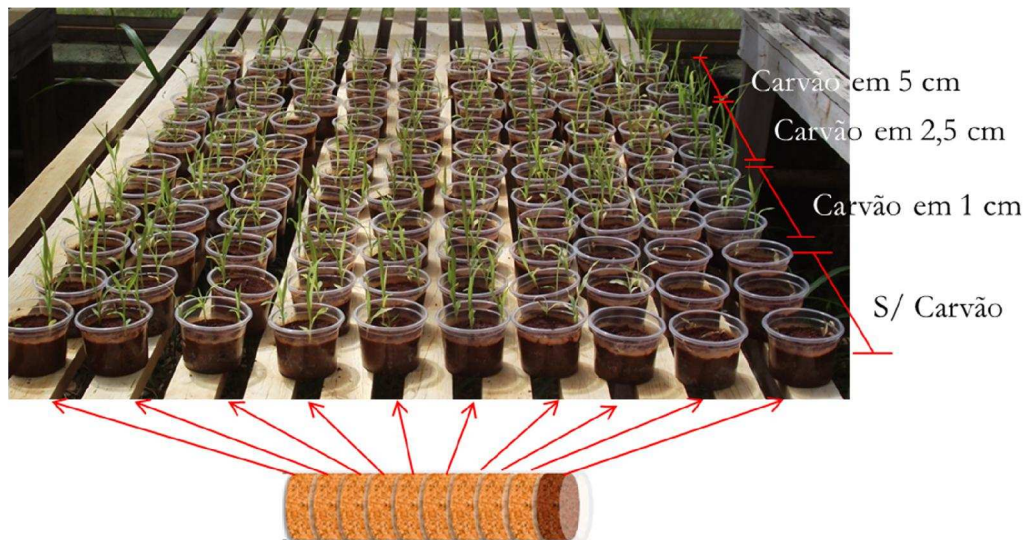


Figura 25 – Avaliação da disponibilidade do clomazone presente nas amostras de solo no controle das plantas de sorgo (bioindicadora) aos 21 DAE (obtidas das parcelas das colunas utilizadas nos ensaios de lixiviação). As amostras inicialmente foram dispostas de forma casualizada e ao fim do experimento (21 DAE) foram reorganizadas, como mostrado na figura acima, para facilitar a coleta dos dados.