

MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA

**POTENCIAL DE CARVÕES DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA EM SOLO**

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

Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2019**

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

T

S586p
2019

Silva, Marcos Raphael Freitas da, 1990-
Potencial de carvões de biomassa de cana-de-açúcar na
liberação controlada de herbicida em solo / Marcos Raphael
Freitas da Silva. – Viçosa, MG, 2019.
135 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Sulfentrazone (Herbicida). 2. Sorção. 3. Dessorção.
4. Cromatografia a líquido de alta eficiência. 5. Bioensaios.
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

**POTENCIAL DE CARVÕES DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA EM SOLO**

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

APROVADA: 25 de outubro de 2019.

Assentimento:



Marcos Raphael Freitas da Silva
Autor



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
Orientadora

Aos meus amados pais Marcorelle e Juliana.
Às minhas irmãs Diulia, Jéssica e Maria Clara.
À minha querida namorada Bruna.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e proteger nesta caminhada.

Aos meus pais, Marcorelle e Juliana, pelo amor incondicional, incentivo, por me proporcionarem a dádiva da vida e por me conferirem condições iniciais para trilhar toda a caminhada até este tão sonhado título.

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

À minha namorada Bruna, pelo amor, compreensão, companheirismo em todos momentos e desafios, inclusive no desenvolvimento de experimentos e apresentação de trabalhos em congressos.

A todos os demais familiares, em especial, aos meus avós, pelo incentivo e apoio.

A Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À CAPES, pela concessão de bolsas de estudos e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À professora Maria Eliana, pela orientação, suporte, confiança, amizade e ensinamentos ao longo da minha formação acadêmica.

Aos professores Antônio Alberto, Antônio Augusto e André Fernando, meus conselheiros, pelas discussões e ensinamentos, suporte, além de suas amizades.

Aos professores Leonardus Vergutz e Marcio Arêdes, pelas contribuições e conselhos dados no exame de qualificação.

Aos professores José Humberto, Liovando, Sukarno e Angélica Cássia, bem como aos técnicos Janilson, Lawrence, Vanessa, Gabriel e Márcio, por viabilizarem algumas análises apresentadas neste trabalho.

Agradeço também aos amigos e companheiros de trabalho do LAQUA, dentre eles e não somente: Liany, Nelson, Mariane, Thaís Lindemberg, Jéssika, Lawrence, Vitor, Aline, Carol, Ana Cecília, Alessandra, Luiz Manoel, Ricardo, Layssa, Verônica, Maria Luisa, Mariana, Thaís Cosendey, Stefania, Cristiane, Lorryne, Luisa, Ariany... assim como aos amigos do MIPD: Gustavo, Lucas, Adalin, Elisa, Tiago e Luciane.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para o meu trabalho e minha evolução,

MUITO OBRIGADO!

***“A educação é a arma mais poderosa
que você pode usar para mudar o mundo.”***

Nelson Mandela

BIOGRAFIA

MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA, filho de Marcorelle 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.

Em agosto de 2015, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de doutorado submetendo-se à defesa de tese em 25 de outubro de 2019.

RESUMO

SILVA, Marcos Raphael Freitas da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2019. **Potencial de carvões de biomassa de cana-de-açúcar na liberação controlada de herbicida em solo.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da granulometria da biomassa, temperatura e tempo de pirólise sobre a composição (elementar e química imediata), características físico-químicas (pH, área superficial e índices de polaridade e aromaticidades), resistência mecânica (friabilidade) e capacidade de sorção do corante azul de metileno (AM) de carvões de bagaço de cana-de-açúcar. Um planejamento composto central (PCC), baseado em planejamento fatorial 2^3 completo, foi empregado para avaliação multivariada do efeito das variáveis citadas anteriormente sobre as características dos carvões. O intervalo de temperatura estudado foi de 349 - 601 °C e o do tempo de exposição da biomassa à temperatura de trabalho (tempo de pirólise) foi de 0,8 - 4,2 h. A faixa de granulometria da biomassa avaliada, em diâmetro médio de partícula, foi de 0,34 – 3,68 mm. Foram obtidos 17 carvões, a partir do PCC, os quais foram caracterizados. Os parâmetros obtidos na caracterização: rendimento; teores de carbono fixo, material volátil e cinza; índices de polaridade (razão O/C) e aromaticidade (razão H/C); área superficial; pH e eficiência de remoção do azul de metileno (AM) dos biocarvões, foram empregados como respostas do PCC. As análises de variâncias (ANOVA) dos PCC mostraram que a temperatura de pirólise foi a variável que apresentou efeitos predominantes sobre as características dos carvões. Maiores temperaturas de pirólise proporcionaram carvões com menores rendimentos gravimétricos, teores de material volátil e polaridades, por outro lado, levaram a materiais com maiores pH; teores de cinza e carbono fixo; áreas superficiais; capacidade de remoção de AM e aromaticidade. A granulometria e o tempo de pirólise apresentaram efeitos somente sobre o pH e sobre a remoção do AM. A friabilidade dos carvões mostrou-se dependente da granulometria da biomassa e da temperatura de pirólise, além de justificar a maior capacidade remoção de AM dos carvões obtidos de biomassa com maiores tamanhos de partícula. A técnica espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), juntamente, com análise de componentes principais (PCA), permitiu detectar diferenças espectrais e discriminar amostras de carvões obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.

Posteriormente, investigou-se o potencial de pequenas porcentagens (0,15% e 0,30%) de carvões, obtidos à 350 (C350) e 600 °C (C600), para alterar o comportamento sortivo do herbicida sulfentrazone em solo e a capacidade destes de promover a liberação controlada do herbicida para a solução do solo. O sulfentrazone apresentou baixa sorção no solo puro ($K_f = 1,631$), sendo o seu processo de sorção-dessorção nos colóides do solo histerético. A adição de até 0,30% do carvão C350 não alterou a sorção do herbicida, enquanto, a adição de apenas 0,15% do carvão obtido a C600 foi suficiente para aumentar a retenção do herbicida à matriz do solo. Por outro lado, a presença de ambos os carvões, independente da porcentagem, aumentou a histerese do processo sortivo do solo. Uma abordagem experimental alternativa foi empregada para avaliação da dessorção consecutiva do sulfentrazone, incorporado no solo ou em 0,15% dos carvões, para a solução do solo. Os resultados mostraram que a dessorção do sulfentrazone incorporado no solo é reversível e mais rápida que a do herbicida incorporado nos carvões C350 e C600. Isto comprova o potencial dos carvões para controlar a liberação deste herbicida para a solução do solo. Foram realizados ensaios, em casa de vegetação, para obtenção de curvas de dose-respostas do sulfentrazone aplicado diretamente no solo ou incorporado nos carvões C350 e C600 (em porcentagens de 0,15% e 0,30%), empregando plantas de *Sorghum bicolor* como bioindicadoras da fitotoxicidade do herbicida. Os resultados mostraram que apenas o C350, empregado em porcentagem de 0,15%, não alterou a quantidade de princípio ativo necessária para causar 50% de fitotoxicidade (C_{50}) nas plantas bioindicadoras, comparado à aplicação do herbicida no solo. Isto comprova o potencial agrônomo do carvão C350 (empregado em 0,15%) para atuar como suporte para liberação controlada do sulfentrazone, sem perdas na eficiência do princípio ativo no controle de plantas daninhas.

Palavras-chave: Sulfentrazone. Sorção/dessorção. HPLC. Bioensaio.

ABSTRACT

SILVA, Marcos Raphael Freitas da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2019. **Potential of sugarcane biochar in sustainable release of herbicide in soil.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

In this work the effects of biomass particle size, pyrolysis temperature and residence time on composition (elemental and proximate), physicochemical characteristics (pH, surface area and polarity and aromaticity indices), mechanical resistance (friability), and methylene blue sorption capacity of sugarcane bagasse biochars were evaluated. A central composite design (CCD) based on full factorial design 2^3 was employed for multivariate evaluation of the effect of the variables mentioned above on the biochar characteristics. The temperature range studied was 349 - 601 ° C and the residence time 0.8 - 4.2 h. The particle size range of the evaluated biomass, in average diameter of particles, was 0.34 - 3.68 mm. Seventeen biochars were obtained based on CCD, which were characterized. The parameters obtained in the characterization: yield; fixed carbon, volatile matter and ash contents; polarity ((O+N)/C ratio) and aromaticity index (H / C ratio); surface area; pH and methylene blue (MB) removal efficiency of biochars were used as CCD responses. The analysis of variance (ANOVA) of CCD showed that the pyrolysis temperature was the variable which had predominant effects on the biochar characteristics. Higher pyrolysis temperatures provided biochars with lower gravimetric yields, volatile matter contents and polarities. On the other hand, led to materials with higher pH; ash and fixed carbon contents; surface areas; MB removal ability and aromaticity. The particle size and residence time had effects only on pH and on MB removal. Biochar friability was dependent on biomass particle size and pyrolysis temperature, besides justifying the higher MB removal capacity of biochar obtained from biomass with larger particle sizes. The Fourier Transform Infra-red Spectroscopy (FTIR) technique together with principal component analysis (PCA), allowed to detect spectral differences and to discriminate biochar samples obtained at different pyrolysis temperatures. Subsequently, the potential of small percentages (0.15% and 0.30%) of biochars obtained at 350 (C350) and 600 ° C (C600) to change the sorptive behavior of sulfentrazone herbicide in soil and its capacity to promote the controlled release of the herbicide for the soil solution. Sulfentrazone showed low sorption in pure soil ($K_f = 1.631$) and its sorption-desorption process in soil colloids is hysterical. Adding up to 0.30% of biochar C350 did not change the herbicide sorption, while adding only 0.15%

of biochar C600 was sufficient to increase the retention of herbicide in soil matrix. On the other hand, the presence of both biochars, regardless of percentage, increased the hysteresis of the soil sorption process. An alternative experimental approach was employed to evaluate the consecutive desorption of sulfentrazone, incorporated into the soil or into 0.15% of biochar, to soil solution. The results showed that the desorption of sulfentrazone incorporated into soil is reversible and faster than that treatment which the herbicide incorporated into biochars C350 and C600. It proves the potential of biochars to control the release of herbicide for the soil solution. Greenhouse bioassays were performed to obtain dose-response curves of sulfentrazone applied directly on soil or incorporated into the C350 and C600 biochars (in percentages of 0.15% and 0.30%), using *Sorghum bicolor* plants as bioindicators of herbicide phytotoxicity. The results showed that only C350, employed in 0.15% percentage, did not change the amount of active ingredient needed to cause 50% phytotoxicity (C_{50}) in bioindicator plants, compared to herbicide application on soil. It proves the agronomic potential of C350 biochar (employed at 0.15%) to act as a support for controlled release of sulfentrazone without losses in the efficiency of the active ingredient in weed control.

Keywords: Sulfentrazone. Sorption/desorption. HPLC. Bioassay.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
CAPÍTULO 1: EMPREGO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA AVALIAR AS CARACTERÍSTICAS DE CARVÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PIRÓLISE	19
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 INTRODUÇÃO	21
2 MATERIAL E MÉTODOS	23
2.1 Preparação da biomassa	23
2.2 Planejamento experimental empregado para a produção dos carvões	23
2.3 Caracterização dos carvões de biomassa de cana-de-açúcar	25
2.3.1 Composição elementar, grupos funcionais e análise de componentes principais	25
2.3.2 Composição química imediata	26
2.3.3 Friabilidade	26
2.3.4 Difração de raio-X	26
2.3.5 pH	27
2.3.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	27
2.3.7 Área superficial	27
2.3.8 Capacidade sortiva dos carvões	28
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1 Caracterização e emprego de modelos matemáticos para avaliar os efeitos dos parâmetros sobre as propriedades dos carvões	29
3.2 Efeito das variáveis temperatura (X_1) e tempo de pirólise (X_2) e granulometria da biomassa de cana-de-açúcar (X_3) sobre as propriedades físico-químicas do carvão	36
3.2.1 Rendimento gravimétrico da pirólise	36
3.2.2 Aromaticidade, polaridade e grupos funcionais	39
3.2.3 Análise de componentes principais (PCA).....	42
3.2.4 Composição química imediata	44
3.2.5 Friabilidade	47
3.2.6 Área superficial	49
3.2.7 pH e pH_{pcz}	49
3.3 Capacidade sortiva dos carvões.....	51
4 CONCLUSÕES	53
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
6 MATERIAL SUPLEMENTAR	61
CAPÍTULO 2: POTENCIAL DE CARVÕES DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO SULFENTRAZONE NA SOLUÇÃO DO SOLO	83
RESUMO	83
ABSTRACT	85
1 INTRODUÇÃO	86
2 MATERIAL E MÉTODOS	88
2.1 Produção dos carvões	88
2.2 Caracterização dos carvões e do solo	88
2.3 Análises cromatográficas.....	89

2.3.1	Validação de método padronização externa para determinação de sulfentrazone por HPLC	90
2.4	Sorção, dessorção e cinética de sorção em solo autêntico ou alterado com carvões.....	91
2.4.1	Tempo de equilíbrio de sorção.....	91
2.4.2	Ensaio de sorção.....	93
2.4.3	Ensaio de dessorção.....	94
2.5	Dessorção consecutiva do SFZ incorporado no solo e carvões	94
2.5.1	Incorporação do SFZ no solo e carvões	95
2.6	Bioensaio.....	96
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1	Caracterização dos carvões e do solo.....	98
3.2	Validação.....	101
3.3	Estudo cinético	102
3.4	Sorção/dessorção do sulfentrazone	105
3.5	Liberação gradual do SFZ em solo e carvões	109
3.6	Avaliação da eficiência agrônômica do SFZ incorporado nos carvões por bioensaios	115
3.7	Implicações.....	120
4	CONCLUSÕES	121
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
6	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	128
	CONCLUSÕES FINAIS	135

INTRODUÇÃO GERAL

Os carvões são matérias versáteis, de baixo custo, que têm uma grande importância para área de manejo ambiental, ao longo da história, tendo se destacado principalmente em quatro frentes: produção de energia (ABBAS et al., 2018; AHMAD et al., 2014), manejo de contaminantes em águas e solos (LIU et al., 2016; WANG et al., 2016b), melhoramento de atributos de solos (ALI et al., 2017) e, mais recentemente, na mitigação de mudanças climáticas (WOOLF et al., 2010).

A pirólise da biomassa produz materiais carbonáceos recalcitrantes. Parâmetros relacionados ao processo termoquímico, como: temperatura máxima, tempo e atmosfera da câmara pirolítica, e características da biomassa, como: origem e composição, podem apresentar grande efeitos sobre as características dos carvões, que podem ser otimizadas para se obter materiais adequados para aplicações específicas (IPPOLITO; LAIRD; BUSSCHER, 2012; SPOKAS et al., 2012).

As frentes de pesquisas direcionadas ao melhoramento de solos e ao manejo de contaminantes se favorecem das características físico-químicas dos carvões para alterar a disponibilidade de nutrientes, a estruturação, a capacidade sortiva, a capacidade de troca catiônica, retenção de umidade e o pH dos solos, fatores essenciais para a fertilidade e retenção de contaminantes nestes (IPPOLITO; LAIRD; BUSSCHER, 2012; LI et al., 2017; SPOKAS et al., 2012).

Além disto, a incorporação destes materiais ao solo pode resultar em um acúmulo de carbono e diminuição do CO₂ atmosférico a longo prazo, visto que o carbono da biomassa é originado do dióxido de carbono atmosférico fixado por meio da fotossíntese (MANYÀ, 2012). Além disto, estes materiais podem reduzir a carga de gases de efeito estufa gerados na agricultura, como CH₄ e N₂O, que são mais agressivos que o CO₂ (FENG et al., 2012; ZHANG et al., 2010).

O aumento da capacidade sortiva em solos alterados com carvões tem instigado inúmeros estudos visando elucidar alterações na eficiência dos agrotóxicos e na contaminação ambiental causada por estes. Algumas pesquisas tem mostrado que a incorporação de material pirogênico ao solo altera o comportamento dos agrotóxicos na solução do solo, aumentando a sorção (DA SILVA et al., 2018; LIU et al., 2016) e persistência (WU et al., 2017), e diminuindo a biodisponibilidade de seus princípios ativos (XU; LIU; SHENG, 2008), o que pode acarretar na redução da eficiência dos

agrotóxicos para controle de pragas. Por outro lado, o aumento da retenção dos princípios ativos reduz seus riscos de lixiviação (DA SILVA et al., 2019; GÁMIZ et al., 2017), diminuindo seus potenciais de contaminação dos lençóis freáticos.

Entretanto, é necessário investigar condições para que o carvão possa ser incorporado ao solo, visando tornar o processo de produção agrícola mais sustentável, sem reduzir a eficiência de agroquímicos, o que pode levar a problemas de subdosagem dos princípios ativos e gerar condições favoráveis para o desenvolvimento da resistência de pragas (NAG et al., 2011).

Outra aplicação recente dos carvões é seu emprego como suporte para a liberação controlada de fertilizantes (GONZÁLEZ et al., 2015; SCHMIDT et al., 2017; WEN et al., 2017). Carvão de talos de algodão, que recebeu a incorporação de NH_4^+ , reduziu efetivamente a taxa de liberação e as perdas de nitrogênio por lixiviação e por volatilização na superfície do solo, comparada à aplicação direta do NH_4Cl no solo, o que possibilitou maior aproveitamento do nutriente por plantas algodão, proporcionando maior crescimento das plantas (WEN et al., 2017).

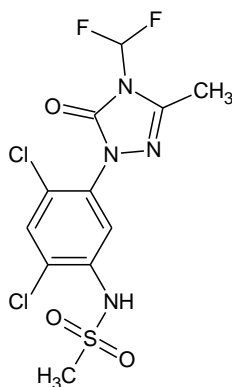
Visto o potencial dos carvões como suporte para liberação controlada de fertilizantes voláteis, a investigação do potencial deste material como suporte para liberação controlada de agrotóxicos, como herbicidas, seria de grande interesse agrônomo e ambiental, uma vez que alguns destes apresentam grande solubilidade em água e/ou pressão de vapor, baixa sorção pelos colóides do solo e longa persistência no ambiente (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2007), o que pode resultar na lixiviação e/ou volatilização de seus princípios ativos. Isto poderá ter como consequência a contaminação do solo e de águas subterrâneas além da redução de suas eficiências no controle das plantas daninhas.

Os sistemas atualmente empregados para a liberação controlada de herbicidas são baseados majoritariamente no uso de micropartículas poliméricas (FARIA et al., 2016). Materiais alternativos como argilas, alginato e quitosana, também têm sido empregados para esta finalidade (CAMPOS; OLIVEIRA; FRACETO, 2014). Neste contexto a comprovação do potencial dos carvões como suporte para liberação controlada de herbicida, além de contribuir para o aumento da eficiência de herbicidas, daria uma nova aplicação e agregaria valor a este material.

Dentre os herbicidas, o sulfentrazone (Figura 1), 2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)metanosulfonânida, destaca-se como

um dos compostos que apresentam alta solubilidade em água, além de ser volátil (IUPAC, 2007). Este é um herbicida pertencente ao grupo químico das Aril Triazolinona e seu mecanismo de ação é associado a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX). Este composto é registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja (MAPA, 2013). Por apresentar alta solubilidade em água, baixa sorção nos coloides do solo e alta persistência, o sulfentrazone tem potencial para lixiviar e contaminar águas subterrâneas, além de se deslocar para águas superficiais (IUPAC, 2007; USEPA, 1997).

Figura 1- Fórmula estrutural do sulfentrazone.



Desta forma, surge como uma hipótese para redução do impacto ambiental do uso deste herbicida a utilização de carvões vegetais.

Neste trabalho, buscou-se entender melhor o efeito das condições de pirólise sobre as características de carvões de bagaço de cana-de-açúcar. Para isto foram avaliados os efeitos simultâneos dos parâmetros temperatura e tempo de pirólise e granulometria da biomassa sobre a composição (elementar e química imediata), características físico-químicas (pH, área superficial e índices de polaridade e aromaticidades), resistência mecânica (friabilidade) e capacidade de sorção usando o corante azul de metileno como modelo (Capítulo 1). Posteriormente, os resultados deste estudo foram utilizados na obtenção de carvões, que foram adicionados ao solo, para alteração da sua capacidade sortiva. Foram investigadas formas de incorporação de carvões ao solo que não alterassem a eficiência de herbicidas. Além disso, avaliou-se o potencial desses carvões como suporte para liberação controlada do herbicida sulfentrazone (Capítulo 2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, Q. et al. Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 281–292, 2018.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, mar. 2014.
- ALI, S. et al. Biochar soil amendment on alleviation of drought and salt stress in plants: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12700–12712, 3 maio 2017.
- CAMPOS, E. V. R.; OLIVEIRA, J. L. DE; FRACETO, L. F. Applications of Controlled Release Systems for Fungicides, Herbicides, Acaricides, Nutrients, and Plant Growth Hormones: A Review. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, v. 6, n. 4, p. 373–387, 2014.
- DA SILVA, M. et al. Effect of the Incorporation of Sugarcane Bagasse Biochar in Leaching and Bioavailability of Clomazone in Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2386–2394, 2019.
- DA SILVA, M. R. F. et al. Impact of percentage and particle size of sugarcane biochar on the sorption behavior of clomazone in Red Latosol. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 90, n. 4, p. 3745–3759, 2018.
- FARIA, D. M. et al. Development and Evaluation of a Controlled Release System of TBH Herbicide Using Alginate Microparticles. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 225–235, 2016.
- FENG, Y. et al. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 46, p. 80–88, 2012.
- GÁMIZ, B. et al. Biochar Soil Additions Affect Herbicide Fate: Importance of Application Timing and Feedstock Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 3109–3117, 2017.
- GONZÁLEZ, M. E. et al. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 446–453, 2015.

IPPOLITO, J. A.; LAIRD, D. A.; BUSSCHER, W. J. Environmental Benefits of Biochar. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 967, 2012.

IUPAC. **Pesticide Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/601.htm>>. Acesso em: 1 out. 2019.

LI, H. et al. Mechanisms of metal sorption by biochars : Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017.

LIU, K. et al. Reduced sulfentrazone phytotoxicity through increased adsorption and anionic species in biochar-amended soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9956–9963, 2016.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. **Environmental Science and Technology**, n. 46, p. 7939–7954, 2012.

MAPA. **Agrofit**. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 24 maio. 2018.

NAG, S. K. et al. Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. **Chemosphere**, v. 84, n. 11, p. 1572–1577, 2011.

SCHMIDT, H. P. et al. Biochar-Based Fertilization with Liquid Nutrient Enrichment: 21 Field Trials Covering 13 Crop Species in Nepal. **Land Degradation and Development**, v. 28, n. 8, p. 2324–2342, 2017.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, S. R. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. 1. ed. Viçosa, MG: Editora UFV, 2007. p. 155–209.

SPOKAS, K. A. et al. Biochar : A Synthesis of Its Agronomic Impact beyond Carbon Sequestration. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 973–989, 2012.

USEPA. **Fact Sheet for Sulfentrazone**. Disponível em: <https://www3.epa.gov/.../chem.../fs_PC-129081_27-Feb-97.pdf>. Acesso em: 24 maio. 2018.

WANG, Z. et al. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures.

Chemosphere, v. 144, p. 285–291, 2016.

WEN, P. et al. Microwave-Assisted Synthesis of a Novel Biochar-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Enhanced Water-Retention Capacity. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 8, p. 7374–7382, 2017.

WOOLF, D. et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, n. 5, p. 1–9, 2010.

WU, S. et al. Role of biochar on composting of organic wastes and remediation of contaminated soils—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 20, p. 16560–16577, 2017.

XU, C.; LIU, W.; SHENG, G. D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. **Science of the Total Environment**, v. 392, n. 2–3, p. 284–289, 2008.

ZHANG, A. et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 139, n. 4, p. 469–475, 2010.

CAPÍTULO 1: EMPREGO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA AVALIAR AS CARACTERÍSTICAS DE CARVÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PIRÓLISE

RESUMO

Os biocarvões são materiais plurivalentes que têm se destacado como uma alternativa para melhorar as características de solos, reduzir a contaminação ambiental (solos e águas) por poluentes e por ser uma possível forma de fixar carbono aos solos. Entretanto, há relatos que variáveis do processo de pirólise, como temperatura e tempo de pirólise e granulometria da matéria prima, podem alterar o potencial dos biocarvões para aplicações ambientais específicas. Visando avaliar a influência dessas variáveis do processo de pirólise sobre as características de carvões de bagaço de cana-de-açúcar, um planejamento composto central (PCC), baseado na metodologia de superfície de resposta (MSR), foi empregado. O intervalo de temperatura de pirólise estudado foi 349 - 601 °C e o de tempo de pirólise 0,8 - 4,2 h. A faixa de granulometria da biomassa avaliada, em diâmetro médio de partícula, foi de 0,34 – 3,68 mm. Os parâmetros rendimento gravimétrico; teores de carbono fixo, material volátil e cinza; índices de polaridade (razão O/C) e aromaticidade (razão H/C); área superficial; pH e eficiência de remoção do azul de metileno (AM) dos biocarvões foram empregados como respostas do PCC e possibilitaram avaliar os efeitos das variáveis do processo de pirólise sobre estas características dos adsorventes. Técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD), superfícies de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e análise elementar CHNS/O foram empregadas para caracterização dos carvões produzidos. As análises de variâncias (ANOVA) dos PCC para as diferentes características dos carvões mostrou que a temperatura de pirólise foi a variável que apresentou efeitos predominantes sobre as características dos carvões. O aumento temperatura de pirólise de 350 °C para 600 °C proporcionou carvões com menores rendimentos gravimétricos (reduzindo de 29,37% para 22,66%), teores de material volátil (de 30,00% para 11,40%) e polaridades (reduzindo o índice (O+N)/C de 0,17 para 0,06). Por outro lado, levaram a materiais com maiores valores de pH (aumentado de 8,10 para 9,54); teores de cinza (de 1,63% para 2,60%) e carbono fixo

(de 68,37% para 85,99%); áreas superficiais (de 12,94 para 337,70 m² g⁻¹); capacidade de remoção de AM (de 2,10% para 93,94%) e aromaticidade (reduzindo o índice H/C de 0,55 para 0,22). A friabilidade dos carvões mostrou-se dependente da granulometria da biomassa e da temperatura de pirólise, além de justificar a maior capacidade de remoção de AM dos carvões obtidos de biomassa com maiores tamanhos de partícula. Um método, baseado na análise de componentes principais (PCA) e FTIR, permitiu detectar diferenças espectrais e discriminar amostras de carvões obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.

ABSTRACT

Biochars are versatile materials that have stood out as an alternative to improve soil characteristics, reduce environmental contamination by pollutants (in soil and water) and as a possible way to fix carbon to soils. However, there are reports that pyrolysis process variables such as temperature, residence time and raw material particle size, may alter the potential of biochars for specific environmental applications. In order to evaluate the influence of these pyrolysis process variables on the characteristics of sugarcane bagasse biochars, a central composite design (CCD) based on the response surface methodology (RSM) was employed. The temperature range studied was 349 - 601 °C and the residence time 0.8 - 4.2 h. The particle size range of the evaluated biomass, in average particle diameter, was 0.34 - 3.68 mm. The parameters gravimetric yield; fixed carbon, volatile material and ash; polarity indices ((O+N)/C ratio) and aromaticity (H/C ratio); surface area; pH, and methylene blue removal efficiency of biochars were used as CCD responses and allowed to evaluate the effects of pyrolysis process variables on these sorbent characteristics. Analytical techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller surfaces (BET) and CHNS/O elemental analysis were employed to characterize the biochar produced. The analysis of variance (ANOVA) of the CCD for the different biochar characteristics showed that the pyrolysis temperature was the variable that had predominant effects on the biochar characteristics. The increase in pyrolysis temperature from 350 °C to 600 °C resulted in biochars with lower gravimetric yields (reducing from 29.37% to 22.66%), volatile material contents (from 30.0% to 11.4%) and polarities (reducing the (O+N)/C index from 0.17 to 0.06). On the

other hand, they led to materials with higher pH values (increased from 8.10 to 9.54); ash content (from 1.63% to 2.60%) and fixed carbon (from 68.37% to 85.99%); surface areas (from 12.94 to 337.70 m² g⁻¹); methylene blue removal capacity (from 2.10% to 93.94%) and aromaticity (reducing H/C index from 0.55 to 0.22). The friability of biochar was dependent on biomass particle size and pyrolysis temperature. It also justifies the higher methylene blue removal capacity of biochars obtained from biomass with larger particle sizes. A method, based on principal component analysis (PCA) and FTIR, allowed to detect spectral differences and discriminate biochar samples obtained at different pyrolysis temperatures.

1 INTRODUÇÃO

Os carvões de biomassa são materiais carbonáceos que têm despertado o interesse de pesquisadores envolvidos na área de manejo ambiental, tendo se destacado principalmente em quatro linhas de pesquisa: melhoramento de solos (ALI et al., 2017), manejo de contaminantes em solos e águas (LIU et al., 2016; WANG et al., 2016b), mitigação das mudanças climáticas (WOOLF et al., 2010) e produção de energia (ABBAS et al., 2018; AHMAD et al., 2014).

O processamento termoquímico da biomassa produz materiais carbonáceos estáveis e a adição destes ao solo pode resultar em um acúmulo de carbono e diminuição do CO₂ atmosférico em longo prazo, visto que o carbono da biomassa é originado do dióxido de carbono atmosférico fixado por meio da fotossíntese (MANYÀ, 2012).

Sob outra perspectiva, as pesquisas direcionadas ao melhoramento de solos e ao manejo de contaminantes se favorecem das características físico-químicas dos carvões para alterar a disponibilidade de nutrientes, a estruturação, a capacidade sortiva, a capacidade de troca catiônica e o pH dos solos, fatores essenciais para a fertilidade e retenção de contaminantes nestes (IPPOLITO; LAIRD; BUSSCHER, 2012; LI et al., 2017; SPOKAS et al., 2012).

A pirólise lenta é a técnica mais amplamente utilizada para obtenção de biocarvão, por não demandar dispositivos sofisticados e por converter até 50% do carbono da biomassa em carvão (MANYÀ, 2012). Alguns fatores relacionados às características da biomassa e às variáveis do processo de pirólise desempenham

papeis críticos sobre as características dos carvões e o rendimento da pirólise. Entre eles estão: origem e composição da biomassa, temperatura máxima, tempo e atmosfera da câmara pirolítica, entre outros (IPPOLITO; LAIRD; BUSSCHER, 2012; SPOKAS et al., 2012).

A biomassa e a temperatura máxima de pirólise têm sido relatadas como os fatores que apresentam maior contribuição para definir as características finais dos carvões, tendo grande influência sobre as propriedades relacionadas à capacidade sortiva destes materiais, como: área superficial e volume de poro, capacidade de troca catiônica (CTC), presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, aromaticidade, pH e ponto de carga zero (PCZ) (LI et al., 2017; SPOKAS et al., 2012).

Os efeitos da temperatura sobre carvões produzidos por meio da pirólise de cama de granja de frango foram avaliados por Uchimiya e colaboradores (2012). O material resultante dessa pirólise, produzido a baixa temperatura de pirólise (350 °C), apresenta características favoráveis para imobilização de Pb. Os autores justificaram estes resultados pela presença de grupos funcionais oxigenados (relacionados à maior razão O / C) na superfície dos carvões produzidos em baixas temperaturas, que podem se ligar aos cátions de Pb, complexando-os (UCHIMIYA et al., 2011a, 2012).

Os efeitos da origem da biomassa e da temperatura de pirólise sobre a sorção de quatro poluentes orgânicos hidrofóbicos e sobre as características dos carvões foram investigados por Wang e colaboradores (2016b). Estes autores verificaram que o aumento da temperatura de pirólise reduziu a quantidade de grupos funcionais polares, aumentando a hidrofobicidade do material carbonáceo. Além disto, altas temperaturas favoreceram a formação de carvões de maiores áreas superficiais e aromaticidade, fatores estes que levam à maior sorção dos compostos hidrofóbicos.

Neste sentido, as variáveis do processo de pirólise podem ser otimizadas para se obter materiais adsorventes adequados para aplicações ambientais específicas. Baseado nestas informações, a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi empregada neste trabalho para avaliar os efeitos das variáveis granulometria da biomassa, temperatura e tempo de pirólise sobre o rendimento, características físico-químicas e capacidade sortiva de carvões de bagaço de cana-de-açúcar. Para isto, as técnicas analíticas espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD), superfícies de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e análise elementar CHNS/O foram empregadas para caracterização dos carvões.

Análise de componentes principais (PCA) também foi empregada para investigar as diferenças químicas entre os carvões obtidos em diferentes condições de pirólise.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação da biomassa

A biomassa utilizada para produção dos carvões foi o bagaço de cana-de-açúcar, obtido no comércio local de Viçosa, MG. O material foi seco em estufa de circulação forçada Fanem 320-SE (São Paulo, Brasil) a uma temperatura de 60 °C, por 48 h, obtendo um teor de matéria seca de 38,6% (m/m). Posteriormente, o material seco foi fragmentado em ensiladeira Nogueira DPM-Júnior (Itapira, Brasil) e tamisado.

A tamização foi realizada de acordo com o manual Advantech Test Sieves (ADVANTECH MFG, 2001), empregando um conjunto de peneiras padronizadas com aberturas de 4,00 mm; 3,35 mm; 2,00 mm; 1,70 mm; 1,00 mm; 0,85 mm; 0,425 mm e 0,25 mm. Amostras de 50 g do bagaço fragmentado foram adicionadas ao topo do conjunto de peneiras e agitadas por 10 minutos em agitador eletromagnético de peneiras Produtest T (São Paulo, Brasil).

As frações correspondentes aos intervalos 3,35 - 4,00 mm (diâmetro médio (d_m) = 3,68); 2,00 - 3,35 mm (d_m = 2,68); 1,70 - 2,00 mm (d_m = 1,85); 0,85 - 1,00 mm (d_m = 0,925) e 0,250 - 0,425 mm (d_m = 0,338), foram utilizadas para produção de carvão e avaliação do efeito da granulometria da biomassa sobre as características físico-químicas do carvão.

2.2 Planejamento experimental empregado para a produção dos carvões

Para avaliar os efeitos dos fatores temperatura (X_1) e tempo de pirólise (X_2) e granulometria da biomassa de bagaço (X_3), sobre as características de carvões de bagaço de cana-de-açúcar, um planejamento composto central (PCC) foi empregado. Este planejamento foi baseado em fatorial completo 2^3 com três repetições no ponto central. Os valores reais das variáveis independentes foram convertidos em valores adimensionais mantendo a proporcionalidade entre o espaço experimental e a nova escala codificada (Tabela 1) (BEZERRA et al., 2008; GOU et al., 2017). As

características dos carvões empregadas como respostas do planejamento experimental foram: rendimento gravimétrico de pirólise; teores de carbono fixo, material volátil e cinzas; pH; área superficial; aromaticidade; polaridade e eficiência de remoção de azul de metileno.

Tabela 1- Intervalo experimental, níveis e valores (reais e codificados) das variáveis avaliadas por meio do planejamento composto central (PCC).

Variáveis	Símbolo	Valores reais dos níveis das variáveis				
Temperatura / °C	X ₁	349	400	475	550	601
Tempo / h	X ₂	0,8	1,5	2,5	3,5	4,2
Granulometria / mm	X ₃	0,34*	0,93*	1,85*	2,68*	3,68*
		(0,32**)	(1,00**)	(2,00**)	(3,00**)	(3,68**)
		Valores codificados dos níveis das variáveis				
		-1,68 (-α ^{***})	-1,00	0,00	1,00	1,68 (+α ^{***})

*Valores de diâmetro médio (d_m) das partículas obtidos na tamização do bagaço.

**Valores de d_m considerados no planejamento experimental.

*** $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$, em que k é o número de variáveis avaliadas no planejamento (k = 3).

O modelo polinomial de segunda ordem (mostrado na Equação 1) foi ajustado aos resultados experimentais do PCC, empregando a técnica de regressão linear múltipla:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (1)$$

Onde Y é a resposta das variáveis estudadas. Os termos b_i são coeficientes dos efeitos lineares; b_{ik} são coeficientes dos efeitos quadráticos; X_i são níveis experimentais codificados das variáveis.

Para calcular os efeitos principais, quadráticos e das interações entre os fatores, foi realizada a análise de variância (ANOVA) usando o software Statistica 10 (Tulsa, OK, EUA), sendo o nível de confiança de 95% empregado na avaliação dos efeitos. Esta análise permitiu determinar os efeitos mais importantes (significativos) sobre as características do carvão. Os coeficientes da regressão múltipla, relacionados a cada efeito, foram calculados seguindo a metodologia apresentada por BEZERRA et al. (2008).

A produção dos carvões, sob as condições estabelecidas no PCC, foi realizada em uma mufla F2-DM Fornitec (São Paulo, Brasil), empregando rampa de aquecimento de $\sim 18 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Alíquota de 100 g da biomassa foi adicionada à uma câmara de aço cilíndrica (raio = 5,5 cm e altura = 14 cm, Figura 1S), a qual teve seus espaços vazios remanescente preenchidos com lã de vidro, para evitar a combustão da biomassa. Após atingir a temperatura desejada, o material foi mantido nesta condição por períodos estabelecidos no PCC. Posteriormente, a mufla foi desligada e a câmara foi mantida em seu interior até atingir a temperatura ambiente.

2.3 Caracterização dos carvões de biomassa de cana-de-açúcar

2.3.1 Composição elementar, grupos funcionais e análise de componentes principais

Os teores de C, H, N e O presentes nos carvões foram determinados pelo método de combustão completa usando analisador elementar TruSpec CHNS/O Micro (LECO Corp. St. Joseph, MI, EUA). As razões molares H/C e (O+N)/C foram utilizadas para avaliar a alifaticidade e polaridade dos carvões (JIANG et al., 2017; REN et al., 2016; WANG et al., 2016b). A disposição destes elementos em grupos funcionais foi investigada por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) usando um espectrofotômetro Varian 660-IR (Mulgrave, Austrália), equipado com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR. Os espectros foram obtidos com resolução de 2 cm^{-1} , na região de 400 a 4000 cm^{-1} e 16 varreduras por análise.

A análise de componentes principais (PCA) foi empregada para evidenciar pequenas diferenças entre os espectros dos carvões que não pudessem ser distinguidas visualmente. A faixa entre 600 e 1800 cm^{-1} foi empregada na PCA. Os espectros foram pré-processados por meio de alisamento com algoritmo Savitzky–Golay (polinômio = 2ª ordem e número de pontos = 25) e, posteriormente, submetidos à derivação de 2ª ordem. Os pré-processamento e a PCA foram realizados no software OriginPro 2018 (Northampton, EUA).

2.3.2 Composição química imediata

A composição química imediata do material, em base seca, foi determinada de acordo com método desenvolvido pelo Laboratório de Painéis e Energia da Madeira - LAPEM (LANA et al., 2016), baseado na norma NBR 8112 (ABNT, 1986). Amostras dos carvões foram previamente moídas e peneiradas de forma a se obter partículas com dimensões entre 0,250-0,420 mm. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a 105 °C onde por 14 h para remoção da umidade. Posteriormente, seguiram-se as demais orientações do método desenvolvido no LAPEM.

2.3.3 Friabilidade

O grau de friabilidade dos carvões foi determinado em amostras com características estruturais originais. Três gramas (3 g) de carvão foram submetidos a rotação de 35 rpm por 17 min em friabilômetro Marconi MA 791 (Piracicaba, Brasil). Posteriormente, a amostra foi peneirada em malha de 0,250 mm para remoção dos finos formados no processo de rotação e mediu-se a massa retida na peneira. Por meio da diferença entre a massa inicial (m_i) e a massa de carvão retida na malha (m_r) determinou-se a quantidade de finos formada, a qual foi expressa em porcentagem em relação a massa inicial e utilizada para representar o grau de friabilidade dos carvões (Equação 2).

$$F = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

2.3.4 Difração de raio-X

A influência dos fatores do planejamento experimental nos aspectos estruturais de carvões de bagaços de cana-de-açúcar foi investigada por meio da difração de raios-X. As análises foram realizadas em difratômetro Panalytical X'Pert PRO utilizando filtro de Ni, radiação Cu- κ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e variação angular de 0-70° (2 θ).

2.3.5 pH

Para determinar o pH das amostras de carvão, suspensões de 1% (m/m) de carvão em água MilliQ, foram aquecidas a 90 °C sob agitação contínua durante 20 min (AHMEDNA et al., 1997; GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016). Em seguida, estas foram arrefecidas até à temperatura ambiente e tiveram seus valores de pH determinados com o auxílio de um eletrodo combinado de pH Sensoglass SC09 (São Paulo, Brasil). Todas as amostras foram analisadas em duplicata e as médias destas medidas foram utilizadas como respostas do planejamento experimental.

2.3.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A metodologia empregada para determinar o pH_{pcz} envolveu o preparo da amostra de carvão conforme descrito em métodos reportados na literatura (JUNG et al., 2015; UCHIMIYA et al., 2011b, 2012). Neste pré-tratamento, todos os carvões foram colocados em contato com uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (27 g de carvão L⁻¹) por 24 h, sob agitação constante a 120 rpm, para remoção de cinzas. Posteriormente, os carvões foram filtrados e lavados três vezes com 100 mL de água ultrapura, secos por 12 h em estufa a 80 °C. Para determinar o pH_{pcz} , 0,12 g dos carvões secos foram colocados em contato com 40 mL de soluções de CaCl₂ a 5 mmol L⁻¹, em diferentes valores de pH (de 2 a 6) e agitados a 180 rpm por 24 h (UCHIMIYA et al., 2011b, 2012). Para determinação do pH_{pcz} foi construído um gráfico plotando-se pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, sendo o ponto de carga zero (pH_{pcz}) o valor de pH em que o pH final não variou em relação ao pH inicial.

Ressalta-se que a solução de CaCl₂ a 5 mmol L⁻¹ foi previamente aquecida até a fervura para remover o CO₂ e usada à temperatura ambiente. O pH das soluções de CaCl₂ foram ajustados com soluções de HCl ou NaOH a 0,1 mol L⁻¹.

2.3.7 Área superficial

A área superficial do carvão foi medida em um instrumento Quantachrome Nova 2200e empregando o modelo de adsorção de N₂ proposto por BRUNAUER; EMMETT e TELLER (1938). As áreas superficiais dos carvões foram calculadas

usando dados das isotermas de adsorção de N₂, na faixa linear de 0,01 a 0,36 P/P₀, obtidas a 77 K. As amostras de carvão foram previamente degaseificadas, sob vácuo, por pelo menos 24 h a 180 °C antes das análises (MUKHERJEE; LAL; ZIMMERMAN, 2014).

2.3.8 Capacidade sortiva dos carvões

A capacidade sortiva dos carvões (produzidos em diferentes temperaturas e tempo de pirólise, a partir de bagaço de cana-de-açúcar de diferentes granulometrias) foi avaliada por meio de ensaios de equilíbrio em batelada (*batch equilibration technique*), empregando como adsorvato o corante catiônico azul de metileno (AM) (DEVI; SAROHA, 2015).

Inicialmente, foi realizado um estudo para determinar o tempo o equilíbrio de sorção do AM no carvão, empregando as amostras de carvão obtidas nos experimentos do ponto central do PCC (experimentos 15, 16 e 17, apresentados na Tabela 2). Uma massa de 30 mg de amostra de carvão foi suspensa em 50 mL de solução de AM a 40 µmol L⁻¹, em tubo de polipropileno. A suspensão foi mantida sob agitação horizontal (180 rpm) por períodos de 0,5 a 24 h, à temperatura constante (21 °C), em mesa Tecnal TE-420 (Piracicaba, Brasil) adaptada para agitação horizontal. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada a 900 x g por 10 min em centrífuga Fanem Excelsa II 206-MP (São Paulo, Brasil). Alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas em espectrofotômetro Ocean Optics US2000+ (Largo, Estados Unidos), no λ_{max} do AM (663,4 nm).

Para avaliar a eficiência dos diferentes carvões na sorção do corante AM, 50 mL da solução de AM a 40,0 µmol L⁻¹ foram adicionados em um tubo de polipropileno, contendo 30 mg de amostra de carvão. A suspensão foi mantida sob agitação horizontal (180 rpm) por 24 h, à temperatura constante (21 °C), sendo, posteriormente, centrifugada. Alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas por espectrofotometria na região do visível. A quantificação do corante foi feita por meio do método de padronização externa, sendo o AM determinado no seu λ_{máx} de 663,4 nm. A faixa de concentração da curva analítica empregada para quantificação do analíto foi de 1,34-40,0 µmol L⁻¹. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e a porcentagem de recuperação média foi utilizada como resposta do

planejamento experimental. A porcentagem de remoção foi calculada por meio da Equação 3:

$$\text{Remoção \%} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

em que C_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e C_e ($\mu\text{mol L}^{-1}$) são as concentrações iniciais e no equilíbrio, respectivamente. A quantidade sorvida nos materiais ($\mu\text{mol g}^{-1}$) foi calculada por meio do balanço de massa (Equação 4):

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (4)$$

em que as concentrações iniciais e no equilíbrio são representadas por C_0 e C_e ($\mu\text{mol L}^{-1}$), respectivamente. V (L) é o volume da solução do corante adicionado aos carvões e m (g) é a massa do carvão.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização e emprego de modelos matemáticos para avaliar os efeitos dos parâmetros sobre as propriedades dos carvões

Os experimentos do PCC foram realizados e as características dos carvões obtidos em diferentes temperaturas (X_1) e tempos (X_2) de pirólise e granulometrias da biomassa de bagaço (X_3) são apresentadas na Tabela 2. Os dados obtidos para cada uma das propriedades do carvão foram usados para a construção de modelos que descrevem o comportamento das propriedades do carvão em função das variáveis independentes X_1 , X_2 e X_3 e para descobrir quais delas apresentam efeitos significativos sobre cada uma das propriedades do carvão estudadas. As discussões dos efeitos das variáveis sobre cada uma das características serão realizadas nas seções posteriores.

Por meio da análise de regressão dos dados experimentais obtidos na caracterização dos carvões, reportados na Tabela 2, foram obtidos os modelos quadráticos apresentados na Tabela 3. A significância dos modelos obtidos e de seus coeficientes foi determinada por meio da ANOVA (apresentadas no material suplementar, entre as Tabelas 1S e 9S). Os p-valores, associados ao teste F dos

modelos e dos coeficientes, inferiores a 0,05, indicam que o modelo desenvolvido e os termos são estatisticamente significativos (RAI; MOHANTY; BHARGAVA, 2016).

Os modelos obtidos por meio do PCC apresentaram coeficientes de determinação (R^2) > 0,823, sugerindo que estes modelos explicam grande parte (>82,3%) da variabilidade dos valores obtidos experimentalmente. As ANOVA (material suplementar, Tabelas 1S-9S) mostram a significância das regressões e não-significância da falta de ajuste, o que ratificam a qualidade dos modelos para predição das características do carvão. Entretanto ao se comparar os valores de R^2 e R^2 ajustado (Tabela 3), verifica-se que para alguns modelos há uma grande diferença entre estes valores (exemplos: rendimento gravimétrico e teor de cinza), o que pode estar associado à presença de termos não significativos (MONTGOMERY, 2001). Assim, pode-se inferir que os modelos podem ser melhorados removendo os termos não-significativos destes.

A remoção de termos não-significativos foi realizada por meio de seleção Stepwise (começando do maior termo não-significativo até o menor) buscando mostrar o real efeito das variáveis significativas sobre as características do carvão e melhorar a proximidade entre os valores de R^2 e R^2 ajustado (RAI; MOHANTY; BHARGAVA, 2016).

Tabela 2 – Características dos carvões, empregadas como resposta do planejamento experimental, em função das variáveis temperatura (X_1) e tempo (X_2) de pirólise e granulometria da biomassa (X_3).

Experimento	Variável Independente			Código do Experimento	Rendimento (%)	Carbono Fixo	Material Volátil	Cinzas	Friabilidade
	X_1	X_2	X_3						
1	400	1,50	1,00	T400 TR1,5 G1,0	27,59	73,93	23,67	2,40	5,33
2	400	1,50	3,00	T400 TR1,5 G3,0	27,00	75,65	21,87	2,48	10,50
3	400	3,50	1,00	T400 TR3,5 G1,0	26,61	74,56	22,85	2,59	6,33
4	400	3,50	3,00	T400 TR3,5 G3,0	26,21	78,15	19,91	1,94	9,67
5	550	1,50	1,00	T550 TR1,5 G1,0	24,43	85,81	11,35	2,84	7,83
6	550	1,50	3,00	T550 TR1,5 G3,0	24,11	82,95	13,83	3,23	12,83
7	550	3,50	1,00	T550 TR3,5 G1,0	23,57	86,10	10,92	2,99	8,00
8	550	3,50	3,00	T550 TR3,5 G3,0	22,93	88,00	9,80	2,20	12,50
9	349	2,50	2,00	T349 TR2,5 G2,0	29,37	68,37	30,00	1,63	8,00
10	601	2,50	2,00	T601 TR2,5 G2,0	22,66	85,99	11,40	2,60	10,67
11	475	0,82	2,00	T475 TR0,8 G2,0	25,00	81,05	16,63	2,32	11,50
12	475	4,18	2,00	T475 TR4,2 G2,0	23,65	82,02	15,38	2,60	11,83
13	475	2,50	0,32	T475 TR2,5 G0,3	24,81	79,22	17,98	2,79	*
14	475	2,50	3,68	T475 TR0,8 G3,7	24,06	81,24	16,38	2,38	15,33
15	475	2,50	2,00	T475 TR2,5 G2,0	23,51	81,98	15,58	2,43	12,17
16	475	2,50	2,00	T475 TR2,5 G2,0	24,30	81,06	16,58	2,36	11,33
17	475	2,50	2,00	T475 TR2,5 G2,0	25,16	80,18	17,15	2,67	11,67

*Limitação experimental: Parte das partículas do carvão, obtido nestas condições, possuíam granulometria inicial inferior a 0,250 mm, impedindo a determinação correta da friabilidade deste material.

Tabela 2 – Continuação - Características dos carvões, empregadas como resposta do planejamento experimental, em função das variáveis temperatura (X_1) e tempo (X_2) de pirólise e granulometria da biomassa (X_3).

Experimento	H/C	(O+N)/C	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	pH	Remoção do AM (%)
1	0,49	0,15	19,57	8,62	3,02
2	0,45	0,14	9,57	8,13	22,43
3	0,47	0,13	52,92	9,17	26,71
4	0,45	0,12	18,70	8,48	49,17
5	0,31	0,07	138,20	9,55	61,75
6	0,27	0,07	127,00	9,68	46,03
7	0,28	0,08	227,30	10,06	93,24
8	0,26	0,06	265,20	9,36	93,94
9	0,55	0,17	12,94	8,10	23,90
10	0,22	0,06	337,70	9,78	81,54
11	0,38	0,08	37,35	9,35	2,10
12	0,34	0,07	89,84	9,54	42,25
13	0,41	0,10	91,50	9,20	16,05
14	0,35	0,08	74,12	9,40	52,62
15	0,33	0,07	84,53	9,45	29,92
16	0,35	0,08	43,31	9,59	25,26
17	0,40	0,09	27,58	9,57	20,93

Tabela 3 – Equações de regressão obtidas por meio do PCC para características dos carvões em função das variáveis dependentes.

Característica do carvão	Modelo	R²	R² - Ajustado
Rendimento gravimétrico (%)	$Y = 24,301 - 1,732X_1 - 0,445X_2 - 0,235X_3 - 0,034X_1X_2 + 0,004X_1X_3 - 0,016X_2X_3 + 0,675X_1^2 + 0,077X_2^2 + 0,116X_3^2$	0,953	0,892
Carbono Fixo	$Y = 81,004 + 5,140X_1 + 0,740X_2 + 0,568X_3 + 0,277X_1X_2 - 0,783X_1X_3 + 0,830X_2X_3 - 1,137X_1^2 + 0,403X_2^2 - 0,057X_3^2$	0,980	0,953
Material Volátil	$Y = 16,522 - 5,395X_1 - 0,685X_2 - 0,445X_3 - 0,209X_1X_2 + 0,762X_1X_3 - 0,591X_2X_3 + 1,223X_1^2 - 0,438X_2^2 - 0,023X_3^2$	0,981	0,957
Teor de Cinzas	$Y = 2,474 + 0,255X_1 - 0,056X_2 - 0,122X_3 - 0,068X_1X_2 + 0,021X_1X_3 - 0,239X_2X_3 - 0,086X_1^2 + 0,035X_2^2 + 0,080X_3^2$	0,823	0,596
Aromaticidade (H/C)	$Y = 0,363 - 0,095X_1 - 0,008X_2 - 0,017X_3 - 0,002X_1X_2 - 0,001X_1X_3 + 0,004X_2X_3 + 0,006X_1^2 - 0,002X_2^2 + 0,006X_3^2$	0,979	0,952
Polaridade (O+N/C)	$Y = 0,082 - 0,032X_1 - 0,003X_2 - 0,004X_3 + 0,006X_1X_2 + 0,000X_1X_3 - 0,001X_2X_3 + 0,013X_1^2 - 0,001X_2^2 + 0,003X_3^2$	0,982	0,959
Área Superficial (m² g⁻¹)	$Y = 52,019 + 88,096X_1 + 26,218X_2 - 3,423X_3 + 23,102X_1X_2 + 8,865X_1X_3 + 3,110X_2X_3 + 42,937X_1^2 + 3,436X_2^2 + 10,229X_3^2$	0,971	0,934
pH	$Y = 9,542 + 0,518X_1 + 0,103X_2 - 0,103X_3 - 0,091X_1X_2 + 0,076X_1X_3 - 0,129X_2X_3 - 0,229X_1^2 - 0,051X_2^2 - 0,101X_3^2$	0,931	0,842
Remoção de AM (%)	$Y = 24,570 + 21,276X_1 + 14,450X_2 + 6,468X_3 + 3,622X_1X_2 - 7,112X_1X_3 + 2,435X_2X_3 + 12,435X_1^2 + 1,634X_2^2 + 5,935X_3^2$	0,924	0,830

X₁: Temperatura de pirólise.

X₂: Tempo de pirólise.

X₃: Granulometria da Biomassa.

Os modelos quadráticos reduzidos obtidos após a seleção Stepwise são apresentados na Tabela 4, as ANOVA dos mesmos são apresentadas entre as Tabelas 10S e 18S e suas superfícies de resposta nas Figuras 2S e 3S. Pôde-se verificar que a variável temperatura de pirólise (X_1) é o fator determinante de grande parte das características dos carvões, sendo capaz de justificar (por meio de seus termos principal e quadrático) mais de 78% da variabilidade dos dados do rendimento gravimétrico, carbono fixo, material volátil, aromaticidade, polaridade e área superficial. Comportamento parecido foi observado para o teor de cinzas no carvão, entretanto, a proporção da variação total explicada pelo modelo foi apenas de 39,1%. Por outro lado, ao avaliar as ANOVA deste modelo e dos demais modelos, citados anteriormente, verifica-se que todos são significativos (p -valores $< 0,05$) e apresentam falta de ajuste não-significativas (p -valores $> 0,05$) (Tabelas 10S - 16S).

As variáveis independentes tempo de pirólise (X_2) e granulometria da biomassa (X_3) apresentaram efeitos significativos apenas sobre as características pH e eficiência de remoção do AM (Tabela 4), apesar da temperatura de pirólise (X_1) também ser a variável predominante sobre estas características do carvão. Os modelos obtidos para o pH e eficiência de remoção do AM também foram significativos (p -valores $< 0,05$) e apresentam falta de ajuste não-significativas (p -valores $> 0,05$) (Tabelas 17S e 18S).

Não foi possível construir um modelo baseado no PCC para a friabilidade devido a uma limitação experimental relacionada à determinação da friabilidade do carvão obtido no experimento 13 (T475 TR2,5 G0,3). Parte das partículas do carvão obtido nas condições do experimento T475 TR2,5 G0,3 apresentavam granulometria inicial inferior a 0,250 mm, impedindo a avaliação da formação de finos ao serem submetidas ao processo de rotação. Desta forma, a avaliação dos efeitos das variáveis independentes (X_1 , X_2 e X_3) sobre o carvão foi feita por meio de um planejamento fatorial completo (PFC), desconsiderando os experimentos axiais do PCC.

Tabela 4 – Modelos quadráticos reduzidos, obtidos por meio do PCC e seleção Stepwise, para características dos carvões.

Característica do carvão	Modelo	R²	R² - Ajustado
Rendimento gravimétrico (%)	$Y = 24,998 - 1,732X_1$	0,784	0,770
Carbono Fixo	$Y = 81,345 + 5,140X_1 - 1,216X_1^2$	0,919	0,907
Material Volátil	$Y = 16,067 - 5,395X_1 + 1,328X_1^2$	0,938	0,930
Teor de Cinzas	$Y = 2,497 + 0,255X_1$	0,391	0,351
Aromaticidade (H/C)	$Y = 0,371 - 0,095X_1$	0,933	0,929
Polaridade (O+N/C)	$Y = 0,085 - 0,032X_1 + 0,012X_1^2$	0,936	0,927
Área Superficial (m² g⁻¹)	$Y = 65,501 + 88,096X_1 + 39,820X_1^2$	0,864	0,844
pH	$Y = 9,392 + 0,518X_1 + 0,103X_2 - 0,103X_3 - 0,185X_1^2$	0,886	0,834
Remoção de AM (%)	$Y = 32,037 + 21,276X_1 + 14,450X_2 + 6,468X_3 - 7,112X_1X_3 + 10,709X_1^2$	0,883	0,830

X₁: Temperatura de pirólise.

X₂: Tempo de pirólise.

X₃: Granulometria da Biomassa.

3.2 Efeito das variáveis temperatura (X_1) e tempo de pirólise (X_2) e granulometria da biomassa de cana-de-açúcar (X_3) sobre as propriedades físico-químicas do carvão

3.2.1 Rendimento gravimétrico da pirólise

As respostas obtidas na caracterização do carvão, o rendimento gravimétrico da pirólise, juntamente com as variáveis independentes, temperatura (X_1), tempo (X_2) de pirólise e granulometria da biomassa (X_3) estão disponíveis na Tabela 2. O rendimento gravimétrico da pirólise da biomassa de cana-de-açúcar variou entre 22,66 e 29,37%. O baixo rendimento pode estar relacionado à perda de matéria volátil e gases não condensáveis (CO_2 , CO , H_2 e CH_4) durante conversão térmica da biomassa em carvão, em temperaturas ≤ 400 °C (AHMAD et al., 2014; UCHIMIYA; CHANG; KLASSON, 2011). O modelo obtido para esta variável dependente, por meio do PCC e remoção dos parâmetros não-significativos, é apresentado na Tabela 4. O coeficiente de determinação (R^2) de 0,784 sugere que o modelo explica grande parte da variabilidade dos valores experimentais (78,4%). A significância da regressão e não-significância da falta de ajuste (Material Suplementar, Tabela 1S), garantem a qualidade do modelo para predição do rendimento gravimétrico dos carvões de bagaço de cana-de-açúcar.

As ANOVA do modelo quadrático (apresentada na Tabela 1S) e do modelo reduzido (Tabela 1S) mostraram que apenas o efeito principal da variável temperatura (X_1) apresentou efeito significativo (p -valor $< 0,05$), mostrando que, entre os fatores avaliados, a temperatura é o fator determinante do rendimento gravimétrico e seu coeficiente negativo (b_1) revela sua relação de proporcionalidade inversa com o rendimento (Tabela 4).

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico, sendo composto, majoritariamente, por celulose (~40%), hemicelulose (~30%) e lignina (~20%) (OMONIYI; OLORUNNISOLA, 2014; SUN et al., 2017) e estes componentes apresentam diferentes estabilidades frente à temperatura de pirólise. A hemicelulose é o componente menos estável e sua decomposição térmica pode ocorrer rapidamente entre 220–315 °C (SANTOS et al., 2015; YANG et al., 2007), formando um resíduo sólido com massa equivalente a ~20% da massa de hemicelulose inicial

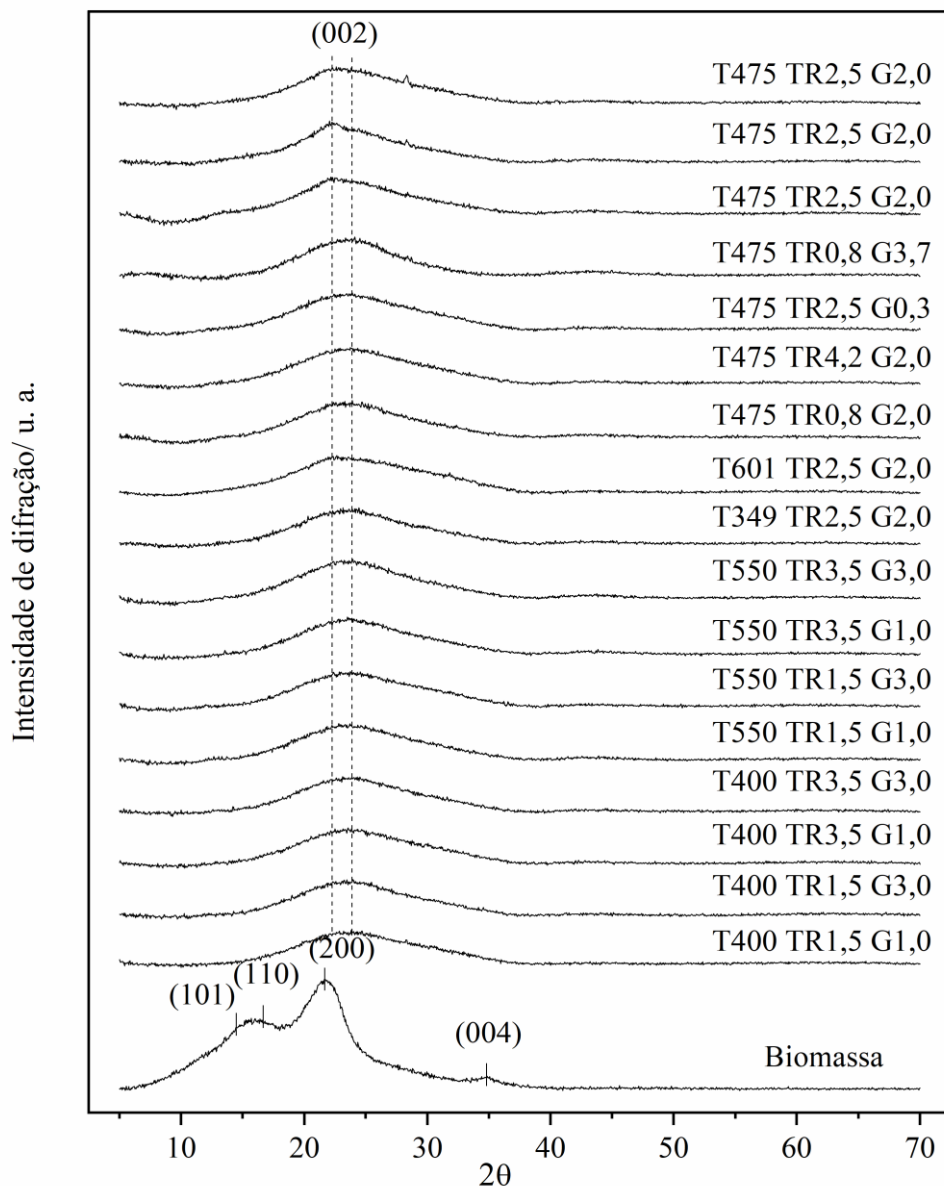
após aquecimento a 900 °C (YANG et al., 2007). A celulose, apesar de possuir composição química semelhante à hemicelulose, o seu arranjo cristalino (relacionado às ligações de hidrogênio existente entre suas cadeias poliméricas de β -D-glicopirranose) lhe possibilita maior resistência à decomposição térmica, que ocorre na faixa de 315–400 °C (RANZI; DEBIAGI; FRASSOLDATI, 2017; SANTOS et al., 2015; YANG et al., 2007). Entretanto, quase toda celulose é degradada ao ser pirolisada em temperaturas \geq 400 °C, formando uma quantidade muito pequena (~6% da massa inicial de celulose) de resíduo sólido (YANG et al., 2007). A lignina é o componente mais resistente à decomposição térmica. Isto se deve ao fato desta apresentar em sua estrutura vários grupos funcionais, anéis aromáticos e ramificações, que são alterados em função da temperatura, fazendo com que a degradação da lignina ocorra em uma ampla faixa (100–900 °C) (RANZI; DEBIAGI; FRASSOLDATI, 2017; YANG et al., 2007), além de formar maior massa de resíduo sólido (~45% da massa de lignina inicial após aquecimento a 900 °C) comparado aos demais componentes da biomassa (YANG et al., 2007).

Com base nestas informações, pode-se inferir que o carvão obtido a 349 °C é composto majoritariamente por resíduos da degradação térmica da celulose, seguido por resíduos de lignina e hemicelulose. Quanto aos carvões produzidos a temperatura \geq 400 °C acredita-se que resíduos da lignina sejam os maiores constituintes, seguido por resíduos de hemicelulose e celulose.

A degradação da celulose foi observada, neste trabalho, por meio da difração de raio-X. Os padrões de difração de raio-X obtidos das amostras de carvão e da biomassa são apresentados na Figura 1. O difratograma da biomassa apresentou dois picos intensos, um em 5,52 Å, atribuído à sobreposição dos planos cristalográficos d(101) e d(110), e outro em 4,08 Å relacionado ao plano 200. Um pico de menor intensidade, observado em 2,57 Å, foi atribuído ao plano 004. Estes picos correspondem a planos cristalográficos de regiões completamente ordenadas (cristalinas) da celulose (KEILUWEIT et al., 2010; KOYAMA et al., 1997), constituinte majoritário do bagaço. Ao pirolisar a biomassa em temperaturas superiores a 349 °C, ocorre a diminuição da intensidade dos picos (em 5,52; 4,08 e 2,57 Å), indicando a redução da cristalinidade da celulose. A perda completa da estrutura cristalina pode ser confirmada com o desaparecimento do pico em 5,52 Å (KEILUWEIT et al., 2010).

As amostras de carvão apresentaram um pico largo com intensidade máxima variando entre 3,63 e 4,02 Å, o qual é atribuído ao plano 002 de folhas de grafeno presentes em microcristalitos de carbono com estrutura turbostrática (KEILUWEIT et al., 2010; SANTOS et al., 2015; SCHETTINO JR et al., 2007; ZHOU et al., 2014). Estes resultados mostram que a pirólise do bagaço em temperaturas superiores a 349 °C proporcionam o surgimento de uma estrutura carbônica poliaromática bidimensional organizada na forma de folhas de grafeno.

Figura 1- Perfil de difração de raio-X (por radiação de Cu) do bagaço de cana-de-açúcar e dos carvões produzidos com base no planejamento composto central. As linhas verticais indicam a posição dos planos cristalográficos referentes a cada pico.



3.2.2 Aromaticidade, polaridade e grupos funcionais

A razões atômicas H/C e (O+N)/C de cada carvão (Tabela 2) foram utilizadas como indicadores, respectivamente, de suas aromaticidade e polaridade (MUKOME et al., 2013; REN et al., 2016; WANG et al., 2016b) e empregados como respostas do PCC. Os modelos obtidos por meio PCC e seleção Stepwise (Tabela 4) apresentaram coeficientes de determinação (R^2) de 0,933 e 0,936, para os índices de aromaticidade e polaridade, respectivamente. As ANOVA (Tabelas 2S e 3S) de ambos os modelos mostraram que suas regressões foram significativas e suas faltas de ajuste não-significativa, o que garantem a viabilidade destas para a predição das razões H/C e (O+N)/C presentes nos carvões (BEZERRA et al., 2008).

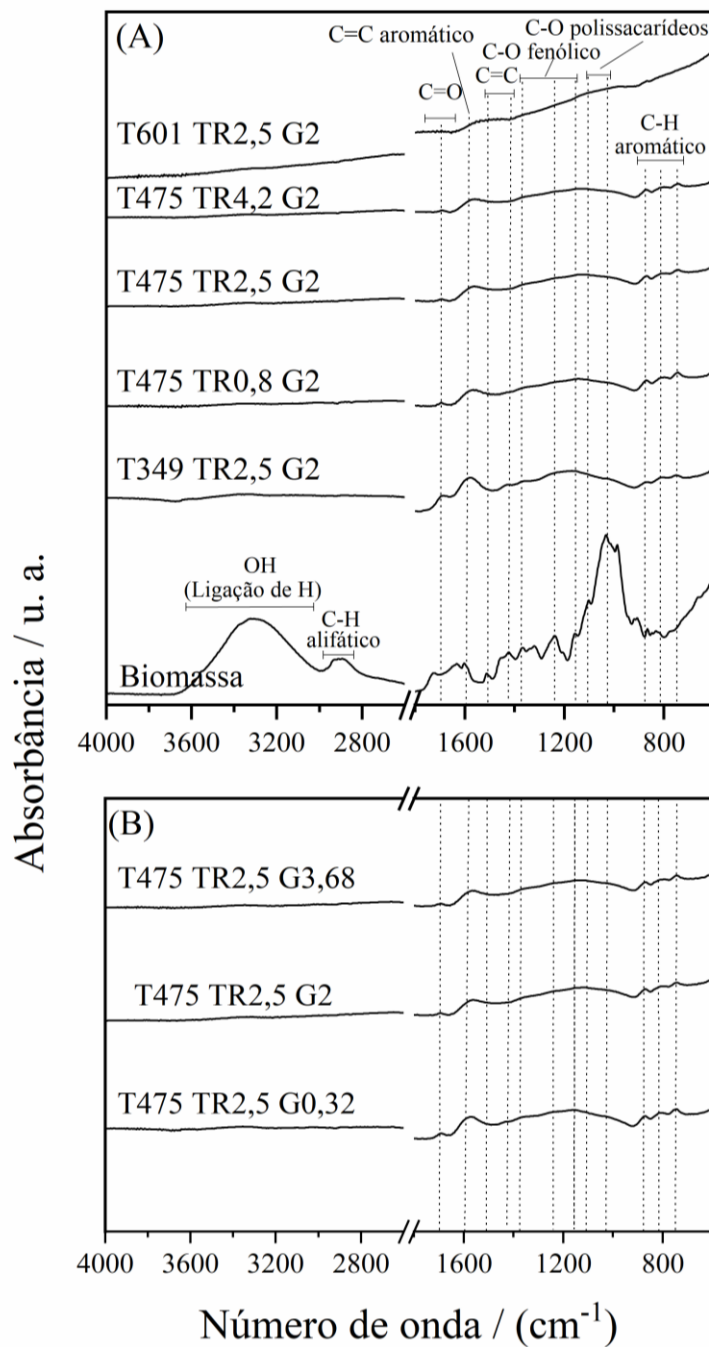
As ANOVA (Tabela 2S e 3S) também mostraram que temperatura (X_1) foi a única variável que apresentou efeito significativo sobre aromaticidade e polaridade. Apenas o efeito principal de X_1 foi significativo, no modelo cuja resposta foi o índice de aromaticidade (Tabela 4), e seu coeficiente negativo (b_1) revela sua relação de proporcionalidade inversa com a resposta e um aumento da aromaticidade (menores razão H/C é indicativo de maiores aromaticidades) dos carvões com o aumento da temperatura de pirólise. No modelo do índice de polaridade (Tabela 4), os efeitos principal e quadrático de X_1 foram significativos. Os dados experimentais apresentados na Tabela 2 mostram a diminuição da razão (O+N)/C com o aumento da temperatura, indicando que a temperatura de pirólise e a polaridade dos carvões são inversamente proporcionais.

A diminuição das razões H/C e (O+N)/C nos carvões com o aumento da temperatura está relacionada a reações de desidratação (perda de H_2O) e aromatização ocorridas durante o processo de pirólise (DEVI; SAROHA, 2015; KEILUWEIT et al., 2010; SUN et al., 2016; WANG et al., 2016b). No diagrama de van Krevelen (Figura 5S) é possível observar o efeito da temperatura na transformação da biomassa e dos carvões. A diminuição progressiva nas razões de H/C e O/C até a temperatura de 475 °C segue a trajetória associada a reações de desidratação (AHMAD et al., 2014; KEILUWEIT et al., 2010; SUN et al., 2016), as quais explicam a transformação da biomassa em carvões menos polares, mais aromáticos e recalitrantes (ANGIN, 2013; SANTOS et al., 2015). A partir de 475 °C, a perda de H é maior, em relação ao O, indicando que o processo de aromatização é o mais efetivo

em altas temperaturas (KEILUWEIT et al., 2012) e os carvões obtidos nestas condições de pirólise apresentam menores valores de H/C (indicativo de maior aromaticidade) e de O/C (menor polaridade).

A influência da temperatura nos grupos funcionais superficiais da biomassa e dos carvão pode ser observada nos espectros FTIR (Figura 2). A diferença entre o grupos funcionais que constituem a biomassa e os carvões é notória, entretanto, a comparação visual entre os espectros dos diferentes tipos de carvão é dificultada por suas similaridades. O espectro da biomassa apresenta uma banda larga em 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação OH do grupo hidroxila envolvido em ligações de hidrogênio, e picos atribuídos às vibrações de ligações C-O aromáticas (em 1370 , 1240 e 1160 cm^{-1}) e ao estiramento de ligações C-O alifáticas (1090 e 1030 cm^{-1}), os quais são característicos dos componentes majoritários da biomassa: celulose, hemicelulose e ligninas (KEILUWEIT et al., 2010; MUKOME et al., 2013; YANG et al., 2007). Os espectros obtidos dos carvões apresentaram picos referentes ao estiramento da ligação C=O (em 1705 cm^{-1}), ao estiramento C=C aromático (em 1580 cm^{-1}) e às deformações angulares de ligações C-H aromáticas que indicam a presença de hidrogênios aromáticos adjacentes nos carvões (entre 750 e 870 cm^{-1}). Evidência do processo de desidratação da biomassa, ocorrido durante o processo de pirólise, pode ser observado com o desaparecimento da banda em 3400 cm^{-1} nos espectros obtidos das amostras de carvão. O aumento da temperatura de pirólise proporcionou a perda de intensidade do pico em 1600 cm^{-1} em relação aos picos presente na região entre 750 e 870 cm^{-1} nos espectros dos carvões, o que é um indicio do aumento do grau de condensação dos anéis aromáticos presentes nas estruturas dos carvões (KEILUWEIT et al., 2010).

Figura 2 – Espectros FT-IR das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e dos carvões obtidos nas diferentes (A) temperaturas e tempos de pirólise e (B) empregando biomassas nas diferentes granulometrias do planejamento composto central.



Os espectros dos demais carvões foram omitidos por apresentarem grande similaridade com aqueles obtidos na mesma temperatura de pirólise.

3.2.3 Análise de componentes principais (PCA)

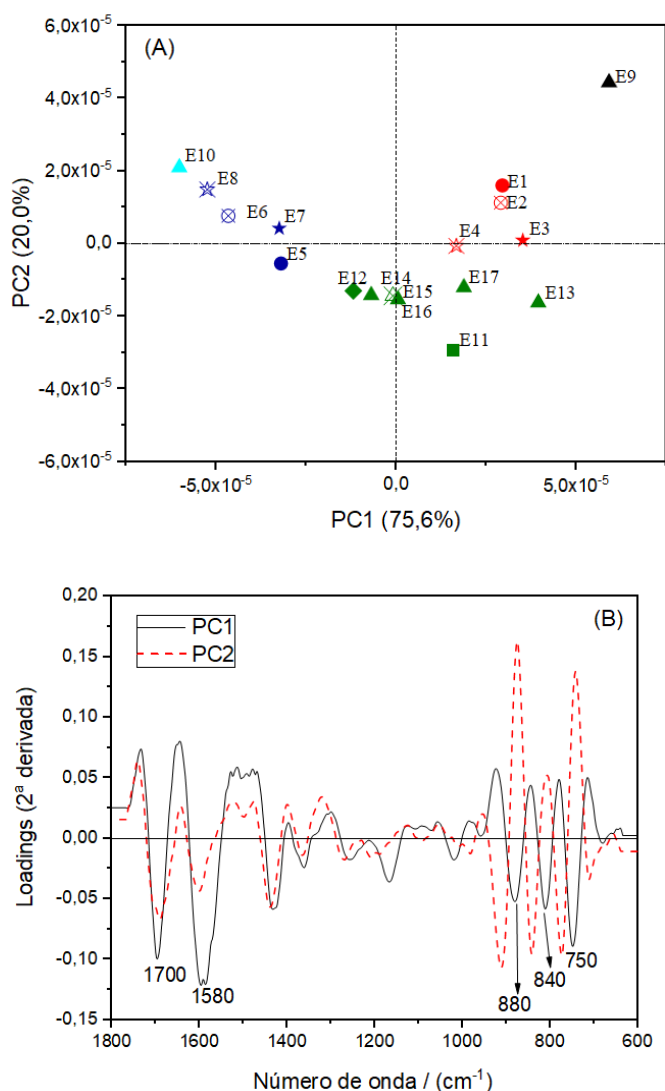
A PCA possibilita obter um pequeno conjunto de componentes principais que explicaram grande parte da variabilidade do conjunto de dados, permitindo que as informações mais importantes sejam separadas e evidenciadas para inspeção visual. Assim, a PCA foi empregada para auxiliar a interpretação dos espectros FT-IR das amostras de carvão (que apresentam uma grande similaridade espectral), avaliar as bandas que apresentaram maior variação de intensidade e possibilitar a associação desta variação às variáveis do processo de pirólise.

A região de $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dos espectros FTIR, onde se encontram os principais picos associados aos grupos funcionais das amostras de carvões, foi utilizada na PCA com intuito de evidenciar a diferença química entre os carvões produzidos em diferentes condições. A segunda derivada, empregada no pré-tratamento dos espectros, diminuiu a diferença entre as linhas de base dos espectros e ressaltou as diferenças espectrais entre amostras dos materiais pirogênicos.

Os gráficos de dispersão dos scores (Figura 3A) permitiram distinguir os diferentes grupos de amostras. As componentes principais PC1 e PC2, explicaram, respectivamente, 75,6% e 20,0% da variabilidade dos dados. Ao longo do eixo da PC1, as amostras ficaram dispersas de acordo com a temperatura de pirólise da biomassa. Scores da PC1 apresentaram alta correlação inversa com a temperatura de pirólise dos carvões (Figura 6S), indicando que a temperatura é o fator determinante de suas funcionalidades superficiais.

Carvões obtidos em menores temperaturas de pirólise foram agrupados na direção positiva da PC1, enquanto os pirolisados em maiores temperaturas se encontram na direção negativa da PC1. Ainda dentro da PC1 é possível notar um efeito secundário relacionado a granulometria inicial da biomassa. Carvões produzidos a partir de biomassa de maiores granulometrias tiveram menores escores (na maioria das vezes) que carvões obtidos de biomassa de menores granulometrias, nos mesmos tempos e temperatura de pirólise, mostrando que a granulometria reduz o efeito da temperatura sobre a funcionalidade dos carvões.

Figura 3 - (A) Gráfico de scores da PCA da segunda derivada dos espectros FT-IR das amostras de carvões de bagaço na região de impressão digital (1800–600 cm^{-1}). As cores dos scores representam a temperatura em que a biomassa foi pirolisada (349 °C – preto; 400 °C – laranja; 475 °C – verde; 550 °C – azul escuro; 601 °C – azul claro); as formas representam o tempo de pirólise (quadrado - 0,82 h; círculos - 1,50 h; triângulo – 2,50 h; estrela - 3,50 h; losango - 4,18 h); formas cheias representam tamanho de partícula da biomassa ≤ 2 mm e formas vazias representam tamanho de partícula > 2 mm. (B) Perfil de Loadings das PC1 e PC2 com as bandas que mais contribuíram para a separação das amostras de carvão.



Os loadings da PC1 (Figura 3B, linha preta) mostram que as principais bandas que apresentaram maior influência (negativa) na separação dos scores sobre a PC1, foram: a banda em 1700 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=O, em 1580 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=C aromático e 750 cm^{-1} , assinaladas por deformações angulares de hidrogênios adjacentes presentes em ligações C–H em anéis aromáticos. Esta informação permite inferir que o aumento da intensidade de absorção destas bandas é proporcional aos scores da PC1. Isto ressalta o efeito da

temperatura de pirólise (inversamente correlacionada à PC1) sobre grupos funcionais diretamente relacionados à aromaticidade e à polaridade dos carvões.

Os loadings da PC2 (Figura 3B, linha vermelha) revelaram uma alta influência positiva das bandas em 880 e 750 cm^{-1} , relacionadas às deformações angulares de hidrogênios adjacentes presentes em ligações C–H em anéis aromáticos, o que sugere uma relação inversa entre suas intensidades de absorção e os scores da PC2. A variação de intensidade de absorção destas bandas pode estar relacionada à temperatura em que o carvão foi pirolisado. Estas bandas se tornam aparentes (Figura 2) e apresentam um crescimento em suas intensidades a partir de 349 °C até 475 °C, levando, conseqüentemente, a menores valores dos scores da PC2. A partir de 500 °C ocorre a quebra de ligações C-H, como conseqüência do mecanismo de condensação/aromatização dos carvões (Figura 5S), tornando a intensidade destes picos menores, o que proporciona maiores valores de scores da PC2 (SIENGCHUM; ISENBERG; CHUANG, 2013; WANG et al., 2017).

3.2.4 Composição química imediata

A composição química imediata nos permite identificar o conteúdo de matérias combustíveis, composto por carbono fixo, substância volátil e parte não-combustível constituída por cinza (SIDDIQUI et al., 2019). Os resultados da análise química imediata em base seca (conteúdo de carbono fixo, material volátil e cinzas) são apresentados na Tabela 2.

3.2.4.1 Carbono Fixo

O carbono fixo é a fração de carvão que permanece como resíduo depois que a matéria volátil é removida, subtraída do teor de umidade e cinzas. Esta fração é formada essencialmente por carbono, mas contém pequenas quantidades de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre que não são removidos junto com os gases (SARKAR, 2015). Além disto, o teor de carbono fixo do biocarvão é um fator chave para a avaliação de sua estabilidade e do seu potencial para atuar como um estoque de carbono em solos (ABBAS et al., 2018).

O teor de carbono fixo nos carvões, obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, variou entre 68,37 – 88,00% (Tabela 2), o que mostra que é possível, por meio do ajuste das condições de pirólise, obter carvões com altos teores de carbono fixo (ABBAS et al., 2018). Visto que o carbono fixo é um parâmetro que está relacionado a recalcitrância dos carvões (ABBAS et al., 2018; UCHIMIYA et al., 2013), os altos teores de carbono fixo destacam o bagaço de cana-de-açúcar como uma biomassa capaz de gerar carvões com grande estabilidade no solo, frente a outras biomassas como casca de arroz (ABBAS et al., 2018); madeiras de cedro e pinos e caule de algodão (YANG; SHENG, 2012) e torta de semente de girassol (ANGIN, 2013).

No modelo quadrático reduzido, obtido por meio do PCC e seleção Stepwise, apresentado na Tabela 4, o valor do $R^2=0,919$ sugere um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. A significância da regressão e não-significância da falta de ajuste (Material Suplementar, Tabela 11S) confirmam a qualidade do modelo.

As ANOVA (Tabela 2S e Tabela 11S) também mostraram que temperatura (X_1) foi a única variável significativa sobre o teor de carbono fixo dos carvões, sendo seus efeitos principal e quadrático significativos. Os dados experimentais apresentados na Tabela 2 mostram o aumento da quantidade de carbono fixo com o aumento da temperatura de pirólise.

O enriquecimento de biocarvões com carbono em altas temperaturas é atribuído aos seus graus de carbonização. A eliminação de grupos oxigenados a altas temperaturas (Figura 2) torna estes materiais mais carbonizados. Biocarvões com maiores teores de carbono fixo são mais recalcitrantes e podem permanecer no solo como estoque de carbono por maiores períodos de tempo (UCHIMIYA et al., 2013).

3.2.4.2 Material Volátil

O teor de material volátil é um parâmetro chave para avaliação da labilidade e potencial dos carvões como condicionadores do solo e para isto este teor deveria ser menor que 10% (ABBAS et al., 2018; JINDO et al., 2014; USMAN et al., 2015).

O teor de voláteis nos carvões, obtidos por meio da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes condições, variou entre 9,80-30,00% em base seca.

O modelo quadrático reduzido (Tabela 4), obtido com base no PCC e seleção Stepwise, apresentou $R^2=0,938$ mostrando que o modelo é capaz de explicar grande

parte da variabilidade do teor de voláteis em carvões obtidos a partir de biomassa de diferentes granulometrias e em diferentes temperaturas e tempos de pirólise. A significância da regressão e não-significância da falta de ajuste (Material Suplementar, Tabela 12S) confirmam a qualidade do modelo.

As ANOVA (Tabela 3S e Tabela 12S) também mostraram que apenas os efeitos principal e quadrático da temperatura (X_1) foram significativos. A Tabela 3 mostra a diminuição do teor de material volátil com o aumento da temperatura de pirólise, comportamento similar ao observado em outros trabalhos da literatura (ABBAS et al., 2018; UCHIMIYA et al., 2011b; ZHANG; LIU; LIU, 2015). A evolução da redução do material volátil no biocarvão se dá em duas etapas: em baixas temperaturas ocorre a eliminação de água, CO₂ e hidrocarbonetos (que dão origem ao bio-óleo), em temperaturas elevadas ocorre a eliminação de H₂, CH₄ e CO (ABBAS et al., 2018; UCHIMIYA et al., 2011b). Os biocarvões obtidos em temperaturas ≥ 550 °C apresentaram teores de voláteis próximos a 10%. Estes carvões são menos lábeis e podem persistir no solo por maiores períodos (ABBAS et al., 2018; JINDO et al., 2014).

3.2.4.3 Cinzas

As cinzas do biocarvão é o resíduo mineral incombustível obtido após a queima completa do material (SARKAR, 2015). O teor de cinza nos carvões variou entre 1,63-3,23%.

O modelo linear obtido para o teor de cinza nos carvões de bagaço de cana (Tabela 4), por meio do PCC e seleção Stepwise, apresentou um baixo $R^2=0,391$. Apesar disto o modelo foi significativo e a sua falta de ajuste não-significativa (Material Suplementar, Tabela 13S).

As ANOVA (Tabela 4S e Tabela 13S) também mostraram que apenas o efeito principal da temperatura de pirólise (X_1) foi significativo sobre o teor de cinza nos carvões. O sinal positivo do coeficiente b_1 mostra a relação diretamente proporcional entre a temperatura e o teor de cinzas presente no carvão. O aumento do teor de cinzas pode ter resultado do aumento progressivo da concentração de minerais com a volatilização destrutiva de material lignocelulósico em maiores temperaturas (ZHANG; LIU; LIU, 2015).

3.2.5 Friabilidade

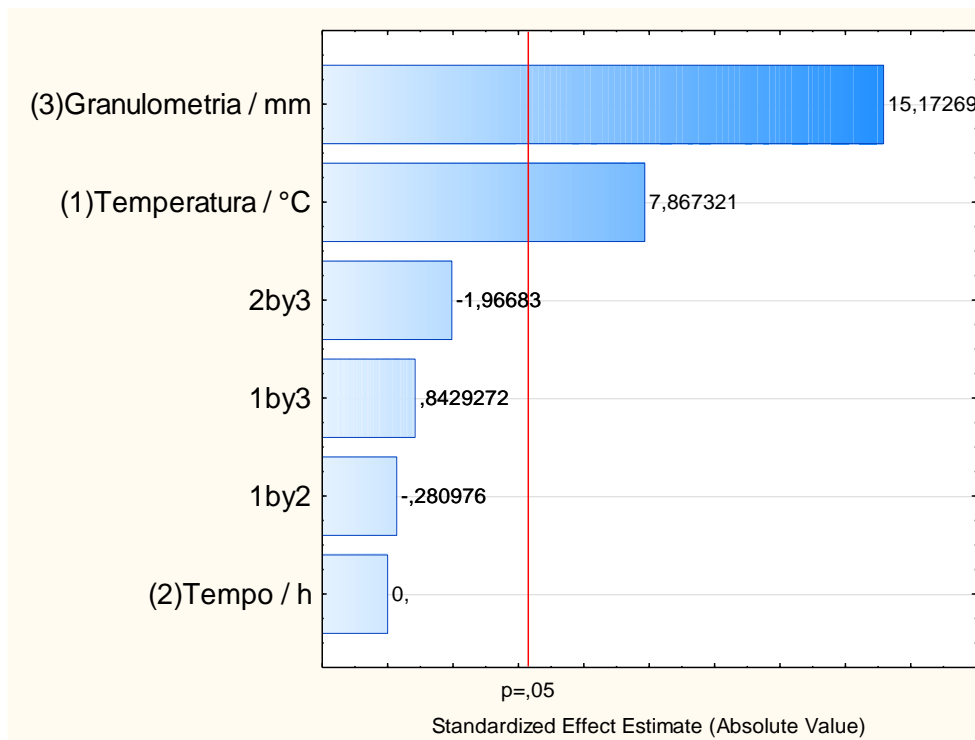
A friabilidade é um parâmetro que permite inferir sobre a susceptibilidade de deterioração física e formação de finos dos carvões, quando estes são submetidos à abrasão e choques mecânicos (ZANELLA; CONCENTINO; TARANTO, 2017). A Tabela 2 mostra que a friabilidade dos carvões, obtidos com base nas condições dos experimentos do PCC, variou entre 5,33 e 15,33.

Devido a uma limitação experimental não foi possível determinar a friabilidade do carvão obtido no experimento T475 TR2,5 G0,3. Parte das partículas do carvão, obtida nestas condições, possuía granulometria inicial inferior a 0,250 mm, ou seja, essas partículas eram classificadas como finos, impedindo a determinação correta da friabilidade deste material.

Desta forma, por não se ter os valores de friabilidade de todos os carvões do PCC, a avaliação dos efeitos das variáveis X_1 , X_2 e X_3 sobre esta característica foi avaliada por meio de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central, empregando os experimentos de 1 a 8 e do PCC (Tabela 2).

A Figura 4 apresenta gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores sobre a friabilidade dos carvões. Por meio da análise do diagrama e da ANOVA (Tabela 19S) verificou-se a granulometria inicial da biomassa e a temperatura de pirólise apresentaram efeitos significativos e positivos sobre a friabilidade, ao nível de 95% de confiança ($\alpha < 0,05$). Em outras palavras, o aumento da granulometria da biomassa e o aumento da temperatura de pirólise levam à formação de carvões mais friáveis. De modo geral, carvões obtidos de biomassa de maiores tamanhos possuem menor resistência mecânica. Isto se deve ao fato da carbonização da biomassa e a liberação de gases formado neste processo seguirem direções opostas. A carbonização da biomassa ocorre da superfície para o interior. Para que os gases formados sejam liberados do interior da biomassa, células que possuem paredes celulares menos espessas (como células parenquimáticas) podem ser rompidas, assim quanto maior a distância entre o interior e a superfície maior será o número de células rompidas e menos resistentes serão os carvões (PINHEIRO, 2013).

Figura 4- Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: temperatura e tempo de pirólise e granulometria da biomassa sobre a friabilidade de carvões de bagaço de cana-de-açúcar.



Quanto à temperatura de pirólise, como mostrado na secção 3.2.4.2 o aumento da temperatura proporciona a formação de carvões com menores teores de material volátil, visto que este material é perdido à medida que o processo de carbonização evolui, restando uma menor quantidade de material volátil em tratamentos realizados a elevadas temperaturas. Desta forma, como a perda de gases formados durante a pirólise é maior em carvões obtidos em altas temperaturas, menor a resistência e maior friabilidade dos carvões.

3.2.6 Área superficial

Os carvões são materiais porosos que apresentam grande área superficial. Esta característica é fundamental para alta capacidade sorbiva dos carvões, principalmente quando aplicados na retenção de metais (LI et al., 2017). As áreas superficiais dos carvões produzidos em diferentes condições de pirólise variaram entre 9,57-337,70 m² g⁻¹ (Tabela 2). O modelo quadrático obtido por meio do PCC e seleção Stepwise para esta propriedade do carvão (Tabela 4) apresentou R² = 0,864. Os resultados da ANOVA (Tabela 4S) garantiram a sua significância e mostraram que a sua falta de ajuste não foi significativa.

Os resultados da ANOVA mostraram que a temperatura de pirólise (X₁) foi a única variável que apresentou efeito sobre a área superficial dos carvões, tendo seus efeitos principal e quadrático significativos, os quais afetaram positivamente a variável dependente. Pode-se notar que o aumento da temperatura de pirólise até 475 °C proporcionou um aumento da área superficial causada pela eliminação de matéria volátil (ANGIN, 2013), porém, estas não atingiram 100 m² g⁻¹. O aumento das áreas superficiais a partir de 550 °C pode estar relacionado à formação de poros finos no material (CHEN; ZHOU, 2008).

3.2.7 pH e pH_{pcz}

Os valores de pH dos carvões obtidos a partir de bagaços de diferentes granulometrias e sobre diferentes condições de pirólises estão disponíveis na tabela 2. As amostras apresentaram pH que variaram entre 8,10 e 10,06, similares aos reportados para carvões de diferentes espécies vegetais (ANGIN, 2013; SANTOS et al., 2015; SUN et al., 2017). O modelo obtido por meio da PCC e seleção Stepwise (Tabela 4) foi significativo, apresentando falta de ajuste não-significativa (Tabela 5S) e apresentou R²=0,886. A ANOVA (Tabela 5S) mostrou que todas as variáveis investigadas no PCC, influenciaram significativamente o pH dos carvões. Os maiores valores dos coeficientes b₁ e b₁₁ (frente aos demais, Tabela 4) mostram que a temperatura é a variável predominante sobre o pH destes materiais. Maiores temperaturas de pirólise favoreceram a produção de carvões mais alcalinos (AHMAD et al., 2014; SUN et al., 2017; ZHOU et al., 2017). Este crescimento nos valores de

pH dos carvões pode estar associado à formação de carbonatos, hidróxidos e óxido de cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) e à perda de grupos funcionais ácidos ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$), em altas temperaturas (DOMINGUES et al., 2017; UCHIMIYA et al., 2012; WU et al., 2016; ZHANG; LIU; LIU, 2015). O tempo de pirólise desempenhou um papel secundário sobre a alcalinidade dos carvões, apresentando correlação positiva com o pH. Resultados similares foram reportados para carvões de haste de canola (ZHAO et al., 2018), bagaço de cana, casca de arroz e pó de madeira (SUMAN; GAUTAM, 2017). A granulometria da biomassa apresentou uma relação negativa com o pH dos carvões. Este resultado pode estar vinculado ao fato de que maiores granulometrias da biomassa implicam em menores efeitos da temperatura de pirólise sobre os grupos funcionais dos carvões (ABBAS et al., 2018), como observado na análise de componentes principais. Isto implica em menores efeitos da temperatura sobre grupos ácidos dos carvões, conferindo menores valores de pH aos carvões obtidos de bagaço de cana-de-açúcar com maiores granulometrias.

O ponto de carga zero de um material ocorre quando a sua densidade de carga superficial é zero (IUPAC, 1991). A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) pelo método de variação de pH, possibilita obter resultados rápidos e confiáveis (YANG et al., 2004). Entretanto, grande parte das metodologias reportadas para obtenção do pH_{pcz} divergem em relação ao preparo das amostras de carvão, antes da execução do método. Em algumas delas, os autores recomendam a lavagem ácida, seguida de lavagem com água deionizada e secagem destes materiais para remoção de cinzas. Outros autores sugerem a execução da metodologia com as amostras de carvão inalterado. Neste trabalho empregou-se a primeira metodologia, uma vez que o objetivo era avaliar como a densidade de carga superficial dos carvões afeta a disposição de cargas na solução, sem influência de íons provenientes de sais presentes nas cinzas.

Os resultados das análises do pH_{pcz} das amostras de carvão (sem cinzas, Figura 8S) variaram entre 2,57- 3,47. Estes resultados mostram que a superfície dos carvões se apresenta carregada negativamente em ampla faixa de pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), com exceção de meios fortemente ácidos ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, onde as partículas dos carvões se apresentam carregadas positivamente). Estes baixos valores de pH_{pcz} podem estar relacionados a grupos funcionais carboxílicos e lactônicos, que se desprotonam nesta faixa de pH (GÓMEZ-BOMBARELLI; CALLE; CASADO, 2013; YANG et al., 2004).

Desta forma, por serem carregados negativamente na faixa de pH de interesse agrônômico (5,5-6,5), os carvões podem contribuir para aumento da capacidade de troca catiônica dos solos (TAG et al., 2016).

3.3 Capacidade sortiva dos carvões

Os efeitos das variáveis avaliadas no PCC sobre a capacidade sortiva dos carvões foram avaliados por meio de ensaios de sorção com o corante catiônico azul de metileno (AM).

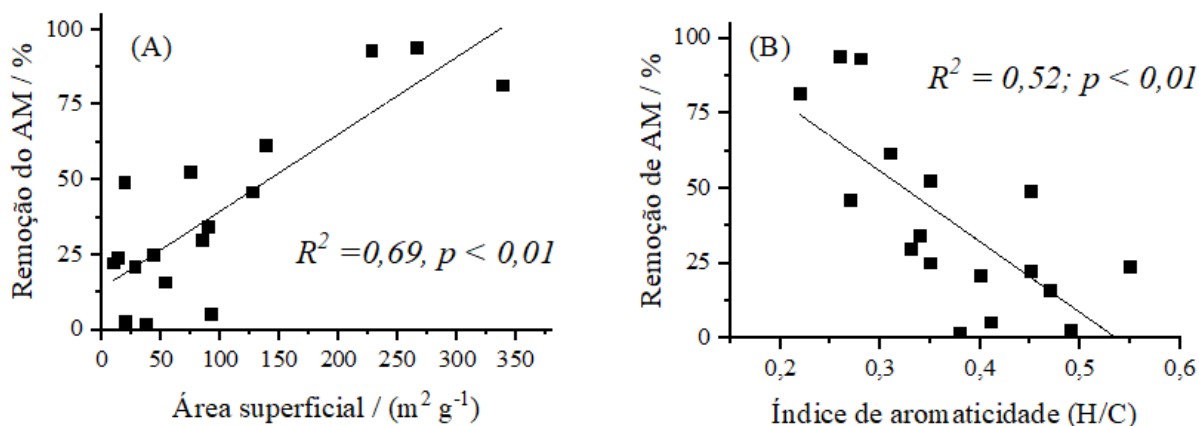
Em estudo prévio para determinação do tempo de equilíbrio de sorção do AM nos carvões, amostras de carvão dos experimentos do ponto central do PCC (experimentos 15, 16 e 17) foram agitadas com uma solução de $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AM por períodos de até 24 h. Observou-se que o tempo de equilíbrio aparente foi atingido antes de 12 h de agitação (Figura 4S). Entretanto, períodos de 24 h foram adotados para avaliar a capacidade sortiva das amostras dos carvões com o AM.

Os resultados da porcentagem de remoção do AM (Tabela 2) e os espectros UV-Vis (Figura 7S) das soluções nos ensaios de sorção mostraram que as diferentes condições em que o bagaço foi pirolisado influenciaram na capacidade dos carvões em reter o corante. A capacidade sortiva destes carvões, para o AM, variou entre $2,02 - 62,81 \mu\text{mol g}^{-1}$. A sorção do AM em carvões de outras biomassas, como: madeiras de pinus e de macieira, casca e palha de arroz (JINDO et al., 2014), esterco de porco e papel (LONAPPAN et al., 2016), também variaram em função das condições de pirólise e de características da biomassa.

O modelo obtido, por meio do PCC e seleção Stepwise, baseado na remoção do AM é apresentado na Tabela 3. A ANOVA (Tabela 7S) mostrou que o modelo, baseado na temperatura e tempo de pirólise e granulometria da biomassa, foi significativo. A falta de ajuste não-significativa mostrou que o modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais, além de ser um indicativo da boa capacidade preditiva do mesmo (VYAVAHARE et al., 2018). Todas as variáveis independentes (X_1 , X_2 e X_3) apresentaram efeitos significativos sobre a sorção do AM. Os coeficientes positivos b_1 e b_{11} do modelo, relacionado a variável X_1 , mostram a correlação positiva entre temperatura de pirólise e a remoção do AM. Esta observação está em conformidade com resultados de estudos prévios, que mostraram a maior eficiência

de carvões obtidos em maiores temperaturas na sorção de contaminantes orgânicos catiônicos e neutros (JINDO et al., 2014; VYAVAHARE et al., 2018; WANG et al., 2016b). As maiores eficiências destes carvões podem ser atribuídas às propriedades físicas e químicas destes materiais, que também são dependentes da temperatura de pirólise, como a área superficial e a aromaticidade. Conforme mostrado na Figura 5, a eficiência de remoção do AM apresenta correlação significativa ($p < 0,01$) com estas propriedades. Maiores áreas superficiais tornam os sítios sortivos do carvão mais disponíveis, proporcionando maiores possibilidades de interação entre o AM e a superfície do adsorvente. Carvões obtidos em altas temperaturas apresentam maior aromaticidade (menores razões H/C), contribuindo também para a remoção do AM. Isto se dá pelo aumento das possibilidades de interações π - π entre moléculas do AM e o sistemas- π aromáticos fortemente sortivos, característicos de estruturas de grafeno, presente nestes carvões (AHMAD et al., 2014).

Figura 5 - Relações entre a remoção do AM e características físicas e químicas dos carvões: (A) Área superficial e (B) índice de aromaticidade.



As interações eletrostáticas também podem contribuir para a sorção do AM nos biocarvões (FAN et al., 2017). O AM possui $pK_a = 3,8$ (KIM et al., 2013) e as soluções obtidas após os ensaios de sorção apresentaram valores de pH em torno 7,5, independentemente das condições em que o carvão foi obtido. Neste valor de pH, os carvões se encontram carregados negativamente ($pH > pH_{PCZ}$, item 3.2.7) e o AM se encontra carregado positivamente ($pH > pK_{aAM}$), possibilitando interações eletrostáticas entre o corante e o adsorvente.

O tempo de pirólise (X_2) também apresentou efeito significativo e positivo sobre a eficiência dos carvões na remoção de AM (Tabela 3 e Tabela 7S). Embora esta variável independente não tenha apresentado efeito significativo sobre as

propriedades físico-químicas do carvão correlacionadas com a retenção do AM, os carvões obtidos em maiores tempos de pirólise apresentaram maiores áreas superficiais, que aqueles pirolisados em menores tempos e isto pode justificar a maior sorção do AM nestes carvões (Tabela 2).

Surpreendentemente, a granulometria do bagaço de cana (X_3) apresentou efeito significativo e positivo sobre a eficiência dos carvões na remoção do AM (Tabela 3 e Tabela 7S). Esperava-se que carvões obtidos de bagaço de menores tamanho de partícula apresentassem maior sorção do AM, uma vez que estes possuem menores tamanhos de partículas do que aqueles obtidos de bagaços de maiores dimensões. No entanto, ao serem submetidos à agitação, no ensaio de sorção, os carvões de maiores tamanhos de partículas são mais friáveis (Tabela 2 e tópico 3.2.5) e se desintegraram, formando uma fração fina (finos) do material, que possui maior área superficial e proporcionou a maior retenção do AM.

4 CONCLUSÕES

Os carvões de bagaço de cana-de-açúcar pirolisados em condições diversas apresentaram características físicas e químicas diferentes. O planejamento composto central foi uma ferramenta eficiente para modelar e avaliar a influência das variáveis granulometria da biomassa, temperatura e tempo de pirólise sobre as características do carvão. A maior parte das propriedades dos carvões (rendimento gravimétrico, índices de polaridade e aromaticidade e área superficial) foi afetada, de forma significativa, somente pela temperatura de pirólise. Mesmo naquelas propriedades (pH e eficiência de remoção do AM) em que a granulometria da biomassa e/ou o tempo de pirólise apresentaram efeitos significativos, a temperatura de pirólise foi o fator predominante. A remoção do AM apresentou correlações com a área superficial e o índice de aromaticidade carvões. A análise de componentes de principais possibilitou a distinção entre os espectros FTIR dos carvões obtidos a partir de biomassas de diferentes granulometrias e em temperaturas pirólise.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Q. et al. Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 281–292, 2018.

ABNT. **NBR 8112: Carvão vegetal - Análise imediata**. Rio de Janeiro, 1986.

ADVANTECH MFG. **Test Sieving: Principles and procedures**. New Berlin, Wisconsin, 2001.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, mar. 2014.

AHMEDNA, M. et al. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 75, n. 1, p. 117–124, 1997.

ALI, S. et al. Biochar soil amendment on alleviation of drought and salt stress in plants: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12700–12712, 3 maio 2017.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, n. November 2012, p. 593–597, 2013.

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CHEN, B.; ZHOU, D. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 14, p. 5137–5143, 2008.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic

hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 312–320, 2015.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLOS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–19, 2017.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.

GÓMEZ-BOMBARELLI, R.; CALLE, E.; CASADO, J. Mechanisms of lactone hydrolysis in acidic conditions. **Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 14, p. 6880–6889, 2013.

GONÇALVES, G. DA C.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 178–186, 2016.

GOU, J. et al. Visible light photocatalytic removal performance and mechanism of diclofenac degradation by Ag₃PO₄ sub-microcrystals through response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 112–121, 2017.

IPPOLITO, J. A.; LAIRD, D. A.; BUSSCHER, W. J. Environmental Benefits of Biochar. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 967, 2012.

IUPAC. **Nomenclature, symbols, definitions and measurements for electrified interfaces in aqueous dispersions of solids (Recommendations 1991)**, 1991.

JIANG, S. et al. Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 2, p. 403–415, 2017.

JINDO, K. et al. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

JUNG, C. et al. Removal of humic and tannic acids by adsorption-coagulation

combined systems with activated biochar. **Journal of hazardous materials**, v. 300, p. 808–814, 2015.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KEILUWEIT, M. et al. Solvent-Extractable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 9333–9341, 2012.

KIM, J. R. et al. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 7, p. 115–122, 2013.

KOYAMA, M. et al. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 94, n. 17, p. 9091–9095, 1997.

LANA, A. Q. et al. COMPARISON OF PROCEDURES FOR IMMEDIATE CHEMICAL ANALYSIS OF CHARCOAL. **Revista Árvore**, v. 40, n. 2, p. 371–376, 2016.

LI, H. et al. Mechanisms of metal sorption by biochars : Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017.

LIU, K. et al. Reduced sulfentrazone phytotoxicity through increased adsorption and anionic species in biochar-amended soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9956–9963, 2016.

LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 49, p. 537–544, 2016.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. **Environmental Science and Technology**, n. 46, p. 7939–7954, 2012.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. [s.l.] JOHN WILEY & SONS, 2001.

MUKHERJEE, A.; LAL, R.; ZIMMERMAN, A. R. Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 26–36, 2014.

MUKOME, F. N. D. et al. Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 2196–2204, 2013.

OMONIYI, T. E.; OLORUNNISOLA, A. O. Experimental Characterisation of Bagasse Biomass Material for Energy Production. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 10, p. 582–589, 2014.

PINHEIRO, M. A. **Influência Das Dimensões Da Madeira Na Secagem E Nas Propriedades Do Carvão Vegetal**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2013.

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. **Food Chemistry**, v. 192, p. 647–659, 2016.

RANZI, E.; DEBIAGI, P. E. A.; FRASSOLDATI, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note I: Kinetic Mechanism of Biomass Pyrolysis. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 2867–2881, 2017.

REN, X. et al. The changes in biochar properties and sorption capacities after being cultured with wheat for 3 months. **Chemosphere**, v. 144, p. 2257–2263, 2016.

SANTOS, L. B. et al. Characterization of biochar of pine pellet. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 1, p. 21–32, 2015.

SARKAR, D. K. Fuels and Combustion. In: **Thermal Power Plant**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 91–137.

SCHETTINO JR, M. A. et al. Preparation and Characterization of Chemically activated carbon from rice hulls. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

SIDDIQUI, M. T. H. et al. Characterization and Process Optimization of Biochar Produced Using Novel Biomass, Waste Pomegranate Peel: A Response Surface Methodology Approach. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 3, p. 521–532,

23 mar. 2019.

SIENGCHUM, T.; ISEBERG, M.; CHUANG, S. S. C. Fast pyrolysis of coconut biomass - An FTIR study. **Fuel**, v. 105, p. 559–565, 2013.

SPOKAS, K. A. et al. Biochar : A Synthesis of Its Agronomic Impact beyond Carbon Sequestration. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 973–989, 2012.

SUMAN, S.; GAUTAM, S. Effect of pyrolysis time and temperature on the characterization of biochars derived from biomass. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 39, n. 9, p. 933–940, 2017.

SUN, K. et al. Variation in sorption of propiconazole with biochars: The effect of temperature, mineral, molecular structure, and nano-porosity. **Chemosphere**, v. 142, p. 56–63, jan. 2016.

SUN, X. et al. Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 9, p. 1423–1435, 2017.

TAG, A. T. et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 200–206, 2016.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1431–1437, 2011a.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501–2510, 2011b.

UCHIMIYA, M. et al. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: Impact of pyrolysis temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5035–5044, 2012.

UCHIMIYA, M. et al. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 53–59, 2013.

UCHIMIYA, M.; CHANG, S.; KLASSON, K. T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 432–441, 2011.

USMAN, A. R. A. et al. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 392–400, 2015.

VYAVAHARE, G. D. et al. Response surface methodology optimization for sorption of malachite green dye on sugarcane bagasse biochar and evaluating the residual dye for phyto and cytogenotoxicity. **Chemosphere**, v. 194, p. 306–315, 2018.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WANG, Z. et al. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 144, p. 285–291, 2016.

WOOLF, D. et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, n. 5, p. 1–9, 2010.

WU, H. et al. Release of soluble elements from biochars derived from various biomass feedstocks. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 1905–1915, 2016.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, H.; SHENG, K. Characterization of Biochar Properties Affected by Different Pyrolysis Temperatures Using Visible-Near-Infrared Spectroscopy. **ISRN Spectroscopy**, v. 2012, p. 1–7, 2012.

YANG, Y. et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6736–6741, 2004.

ZANELLA, K.; CONCENTINO, V. O.; TARANTO, O. P. Influence of the Type of Mixture and Concentration of Different Binders on the Mechanical Properties of " Green " Charcoal Briquettes. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 199–204, 2017.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHAO, B. et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977–987, 2018.

ZHOU, Y. et al. Agriculture , Ecosystems and Environment Increased retention of soil nitrogen over winter by biochar application: Implications of biochar pyrolysis temperature for plant nitrogen availability. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 236, p. 61–68, 2017.

ZHOU, Z. et al. Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite. **Carbon**, v. 69, p. 17–24, 2014.

6 MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 1S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o rendimento de pirólise dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	49,7955	9	5,5328	15,7410	0,0007
X₁	40,9722	1	40,9722	60,1618	0,0162
X₂	2,7072	1	2,7072	3,9751	0,1844
X₃	0,7551	1	0,7551	1,1088	0,4028
X₁ X₂	0,0091	1	0,0091	0,0134	0,9185
X₁ X₃	0,0001	1	0,0001	0,0002	0,9909
X₂ X₃	0,0021	1	0,0021	0,0031	0,9606
X₁²	5,1308	1	5,1308	7,5339	0,1111
X₂²	0,0671	1	0,0671	0,0985	0,7834
X₃²	0,1517	1	0,1517	0,2228	0,6834
Resíduo	2,4604	7	0,3515		
Falta de ajuste	1,0984	5	0,2197	0,3226	0,8669
Erro Puro	1,3621	2	0,6810		
Total	52,2614	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 2S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por meio da MSR para Carbono Fixo dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	400,123	9	44,458	36,871	0,000
X₁	360,761	1	360,761	446,353	0,002
X₂	7,488	1	7,488	9,265	0,093
X₃	4,398	1	4,398	5,442	0,145
X₁ X₂	0,615	1	0,615	0,761	0,475
X₁ X₃	4,906	1	4,906	6,070	0,133
X₂ X₃	5,512	1	5,512	6,820	0,121
X₁²	14,574	1	14,574	18,031	0,051
X₂²	1,832	1	1,832	2,267	0,271
X₃²	0,037	1	0,037	0,046	0,851
Resíduo	8,441	7	1,206		
Falta de ajuste	6,824	5	1,365	1,689	0,412
Erro Puro	1,617	2	0,808		
Total	413,598	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 3S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o teor de material volátil dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	433,427	9	48,159	40,314	0,000
X₁	397,498	1	397,498	633,139	0,002
X₂	6,402	1	6,402	10,197	0,086
X₃	2,705	1	2,705	4,308	0,174
X₁ X₂	0,351	1	0,351	0,558	0,533
X₁ X₃	4,649	1	4,649	7,405	0,113
X₂ X₃	2,796	1	2,796	4,454	0,169
X₁²	16,856	1	16,856	26,849	0,035
X₂²	2,165	1	2,165	3,448	0,204
X₃²	0,006	1	0,006	0,010	0,931
Resíduo	8,362	7	1,195		
Falta de ajuste	7,107	5	1,421	2,264	0,334
Erro Puro	1,256	2	0,628		
Total	448,043	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 4S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para teor de cinza nos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	1,804	9	0,200	3,490	0,057
X₁	0,890	1	0,890	34,455	0,028
X₂	0,043	1	0,043	1,646	0,328
X₃	0,205	1	0,205	7,927	0,106
X₁ X₂	0,037	1	0,037	1,433	0,354
X₁ X₃	0,003	1	0,003	0,134	0,750
X₂ X₃	0,456	1	0,456	17,663	0,052
X₁²	0,083	1	0,083	3,212	0,215
X₂²	0,014	1	0,014	0,537	0,540
X₃²	0,072	1	0,072	2,802	0,236
Resíduo	0,402	7	0,057		
Falta de ajuste	0,350	5	0,070	2,712	0,291
Erro Puro	0,052	2	0,026		
Total	2,275	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 5S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para aromaticidade (avaliada por meio da razão H/C) dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	0,12830	9	0,01426	36,53113	0,00005
X₁	0,12236	1	0,12236	103,25114	0,00955
X₂	0,00086	1	0,00086	0,72843	0,48330
X₃	0,00403	1	0,00403	3,40255	0,20640
X₁ X₂	0,00004	1	0,00004	0,03218	0,87415
X₁ X₃	0,00000	1	0,00000	0,00394	0,95568
X₂ X₃	0,00013	1	0,00013	0,10693	0,77472
X₁²	0,00046	1	0,00046	0,38619	0,59770
X₂²	0,00004	1	0,00004	0,03068	0,87708
X₃²	0,00038	1	0,00038	0,31970	0,62876
Resíduo	0,00273	7	0,00039		
Falta de ajuste	0,00036	5	0,00007	0,06100	0,99363
Erro Puro	0,00237	2	0,00119		
Total	0,13108	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 6S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para polaridade (avaliada por meio da razão (O+N)/C) dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	0,01679	9	0,00187	41,86529	0,00003
X₁	0,01416	1	0,01416	193,94468	0,00512
X₂	0,00013	1	0,00013	1,72950	0,31902
X₃	0,00024	1	0,00024	3,31328	0,21033
X₁ X₂	0,00025	1	0,00025	3,39758	0,20661
X₁ X₃	0,00000	1	0,00000	0,00048	0,98455
X₂ X₃	0,00001	1	0,00001	0,12567	0,75685
X₁²	0,00187	1	0,00187	25,64669	0,03685
X₂²	0,00001	1	0,00001	0,10633	0,77532
X₃²	0,00012	1	0,00012	1,71033	0,32106
Resíduo	0,00031	7	0,00004		
Falta de ajuste	0,00017	5	0,00003	0,45450	0,79367
Erro Puro	0,00015	2	0,00007		
Total	0,01724	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 7S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para Área superficial dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	142609,9950	9	15845,5550	26,1356	0,0001
X₁	105990,5746	1	105990,5746	122,5366	0,0081
X₂	9387,6487	1	9387,6487	10,8531	0,0811
X₃	160,0379	1	160,0379	0,1850	0,7090
X₁ X₂	4269,7578	1	4269,7578	4,9363	0,1564
X₁ X₃	628,7235	1	628,7235	0,7269	0,4837
X₂ X₃	77,3830	1	77,3830	0,0895	0,7931
X₁²	20783,1315	1	20783,1315	24,0276	0,0392
X₂²	133,0840	1	133,0840	0,1539	0,7327
X₃²	1179,6538	1	1179,6538	1,3638	0,3633
Resíduo	4243,9803	7	606,2829		
Falta de ajuste	2514,0390	5	502,8078	0,5813	0,7299
Erro Puro	1729,9413	2	864,9706		
Total	146599,1698	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 8S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o pH dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	4,9428	9	0,5492	10,7337	0,0025
X₁	3,6692	1	3,6692	639,9764	0,0016
X₂	0,1462	1	0,1462	25,4974	0,0371
X₃	0,1453	1	0,1453	25,3421	0,0373
X₁ X₂	0,0657	1	0,0657	11,4598	0,0773
X₁ X₃	0,0458	1	0,0458	7,9802	0,1058
X₂ X₃	0,1339	1	0,1339	23,3552	0,0402
X₁²	0,5925	1	0,5925	103,3504	0,0095
X₂²	0,0290	1	0,0290	5,0578	0,1535
X₃²	0,1152	1	0,1152	20,0974	0,0463
Resíduo	0,3582	7	0,0512		
Falta de ajuste	0,3467	5	0,0693	12,0940	0,0781
Erro Puro	0,0115	2	0,0057		
Total	5,1784	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 9S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para Remoção do AM pelos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	12332,420	9	1370,269	9,877	0,003
X₁	6182,040	1	6182,039	305,520	0,003
X₂	2851,740	1	2851,739	140,935	0,007
X₃	571,330	1	571,333	28,236	0,034
X₁ X₂	104,930	1	104,932	5,186	0,150
X₁ X₃	404,640	1	404,635	19,997	0,047
X₂ X₃	47,440	1	47,437	2,344	0,265
X₁²	1743,130	1	1743,125	86,146	0,011
X₂²	30,100	1	30,100	1,488	0,347
X₃²	397,070	1	397,069	19,623	0,047
Resíduo	971,090	7	138,727		
Falta de ajuste	930,620	5	186,124	9,198	0,101
Erro Puro	40,470	2	20,234		
Total	13024,55	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 10S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o rendimento de pirólise dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	40,9722	1	40,9722	54,4395	0,0000
X₁	40,9722	1	40,9722	60,1618	0,0162
Resíduo	11,2893	15	0,7526		
Falta de ajuste	9,9272	13	0,7636	1,1213	0,5664
Erro Puro	1,3621	2	0,6810		
Total	52,2614	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 11S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por meio da MSR para Carbono Fixo dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	380,022	2	190,011	79,227	0,000
X₁	360,761	1	360,761	446,353	0,002
X₁²	19,261	1	19,261	23,831	0,039
Resíduo	33,576	14	2,398		
Falta de ajuste	31,960	12	2,663	3,295	0,256
Erro Puro	1,617	2	0,808		
Total	413,598	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 12S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o teor de material volátil dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	420,474	2	210,237	106,760	0,000
X₁	397,498	1	397,498	633,139	0,002
X₁²	22,976	1	22,976	36,596	0,026
Resíduo	27,569	14	1,969		
Falta de ajuste	26,314	12	2,193	3,493	0,244
Erro Puro	1,256	2	0,628		
Total	448,043	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 13S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para teor de cinza nos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	0,8905	1	0,8905	9,6499	0,0072
X₁	0,8905	1	0,8905	34,4553	0,0278
Resíduo	1,3842	15	0,0923		
Falta de ajuste	1,3325	13	0,1025	3,9660	0,2192
Erro Puro	0,0517	2	0,0258		
Total	2,275	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 14S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para aromaticidade (avaliada por meio da razão H/C) dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	0,12236	1	0,12236	210,57997	0,00000
X₁	0,12236	1	0,12236	103,25110	0,00955
Resíduo	0,00872	15	0,00058		
Falta de ajuste	0,00635	13	0,00049	0,41190	0,87291
Erro Puro	0,00237	2	0,00119		
Total	0,13108	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 15S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para polaridade (avaliada por meio da razão (O+N)/C) dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	0,01614	2	0,00807	102,40435	0,00000
X₁	0,01416	1	0,01416	193,94470	0,00512
X₁²	0,00198	1	0,00198	27,07760	0,03500
Resíduo	0,00110	14	0,00008		
Falta de ajuste	0,00096	12	0,00008	1,09210	0,57351
Erro Puro	0,00015	2	0,00007		
Total	0,01724	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 16S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para Área superficial dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	126649,9000	2	63324,9500	44,4401	0,0000
X₁	105990,6000	1	105990,6000	122,5366	0,0081
X₁²	20659,3000	1	20659,3000	23,8844	0,0394
Resíduo	19949,3000	14	1424,9500		
Falta de ajuste	18219,4000	12	1518,3000	1,7553	0,4197
Erro Puro	1729,9000	2	865,0000		
Total	146599,1698	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 17S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para o pH dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	4,5882	5	0,9176	17,1023	0,0001
X₁	3,6692	1	3,6692	639,9764	0,0016
X₂	0,1462	1	0,1462	25,4974	0,0371
X₃	0,1453	1	0,1453	25,3421	0,0373
X₂ X₃	0,1339	1	0,1339	23,3552	0,0403
X₁²	0,4936	1	0,4936	86,0929	0,0114
Resíduo	0,5902	11	0,0537		
Falta de ajuste	0,5787	9	0,0643	11,2160	0,0845
Erro Puro	0,0115	2	0,0057		
Total	5,1784	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 18S – Análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido por MSR para Remoção do AM pelos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
Modelo	11503,850	5	2300,770	16,643	0,000
X₁	6182,040	1	6182,039	305,520	0,003
X₂	2851,740	1	2851,739	140,935	0,007
X₃	571,330	1	571,333	28,236	0,034
X₁ X₃	404,640	1	404,635	19,997	0,047
X₁²	1494,100	1	1494,103	73,839	0,013
Resíduo	1520,700	11	138,245		
Falta de ajuste	1480,230	9	164,470	8,128	0,114
Erro Puro	40,470	2	20,234		
Total	13024,550	16			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Tabela 19S – Análise de variância (ANOVA) para avaliação dos efeitos das variáveis temperatura (X₁) e tempo (X₂) de pirólise e granulometria da biomassa (X₃) sobre a friabilidade dos carvões.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
X₁	10,889	1	10,889	61,895	0,016
X₂	0,000	1	0,000	0,000	1,000
X₃	40,500	1	40,500	230,211	0,004
X₁ X₂	0,014	1	0,014	0,079	0,805
X₁ X₃	0,125	1	0,125	0,711	0,488
X₂ X₃	0,681	1	0,681	3,868	0,188
Erro Puro	0,352	2	0,176		
Total	67,500	10			

Os parâmetros do modelo significativos foram destacados em vermelho.

Figura 1S - Câmara de pirólise utilizada para produção de carvão em mufla.



Figura 2S – Superfícies de respostas mostrando o efeito da temperatura sobre as características (a) rendimento gravimétrico; teores de (b) carbono fixo, (c) matéria volátil e (d) cinzas; índices de (e) aromaticidade e (f) polaridade; e (g) área superficial dos carvões.

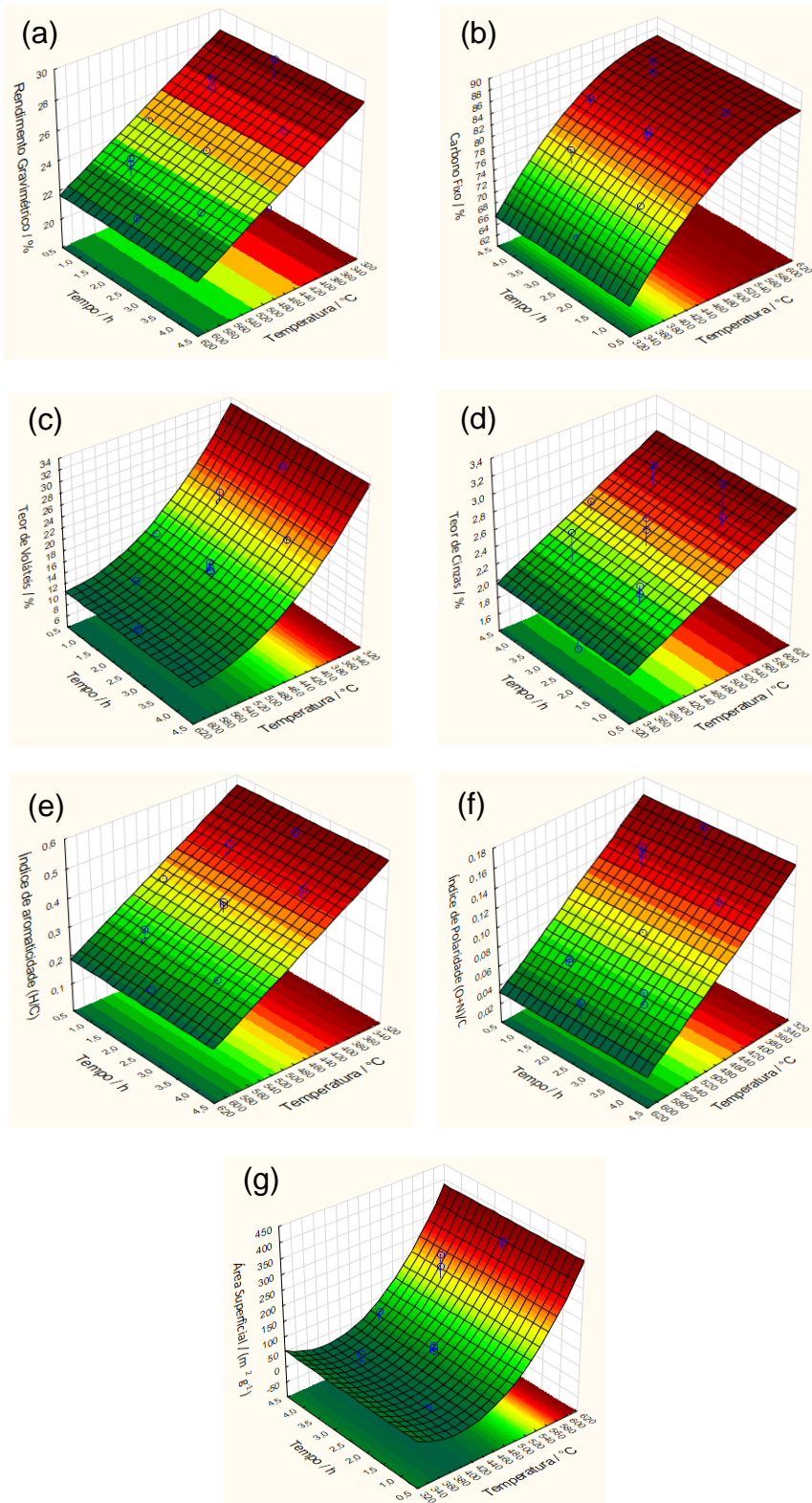


Figura 3S – Superfícies de respostas mostrando os efeitos da (a) temperatura e tempo de pirólise e (b) temperatura de pirólise e granulometria da biomassa sobre o pH dos carvões, e os efeitos os efeitos da (c) temperatura e tempo de pirólise e (d) temperatura de pirólise e granulometria da biomassa sobre o capacidade de remoção do AM dos carvões.

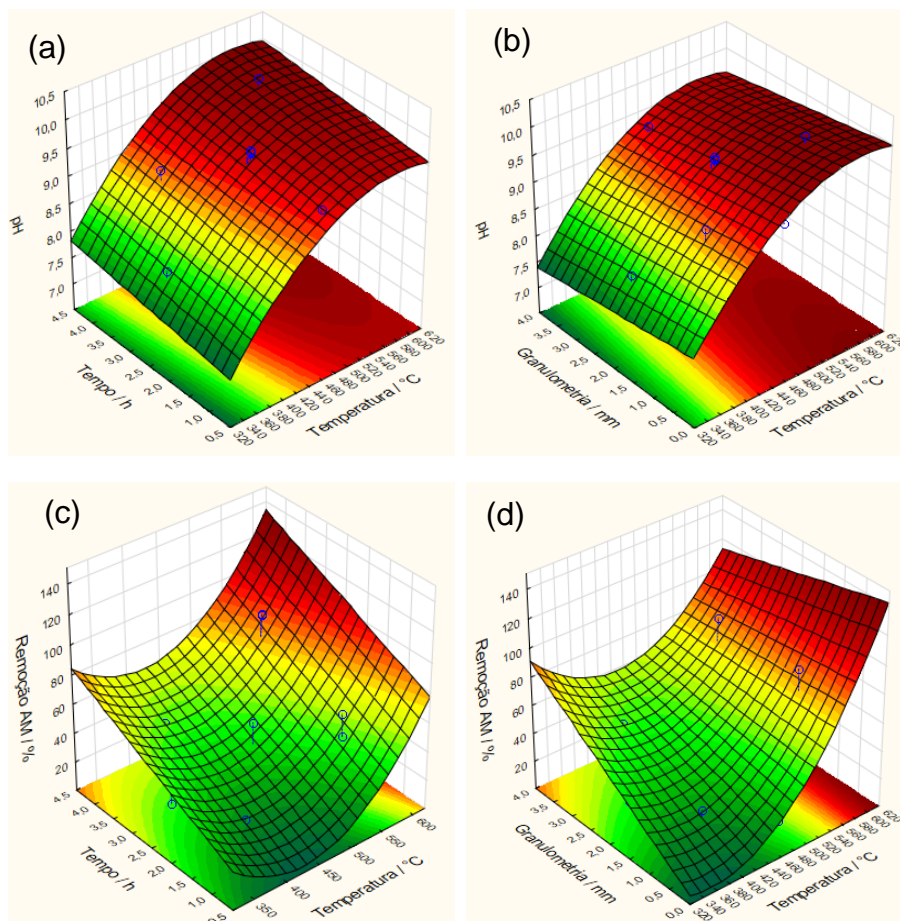


Figura 4S – Sorção do AM nos carvões do ponto central do PCC, em função do tempo. Os dados foram ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

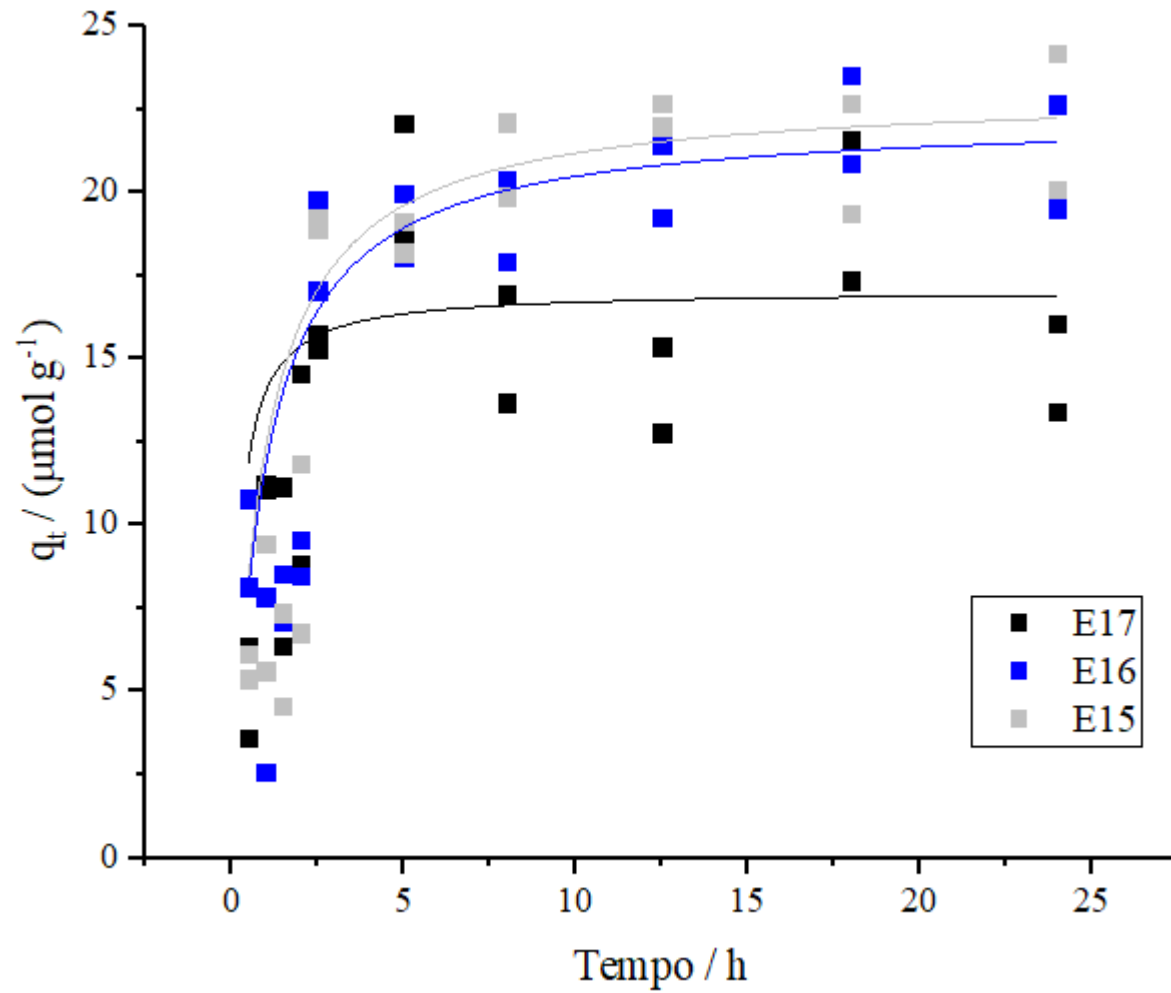


Figura 5S- Diagrama de van Krevelen para o bagaço de cana-de-açúcar e os 17 carvões produzidos com base no PCC.

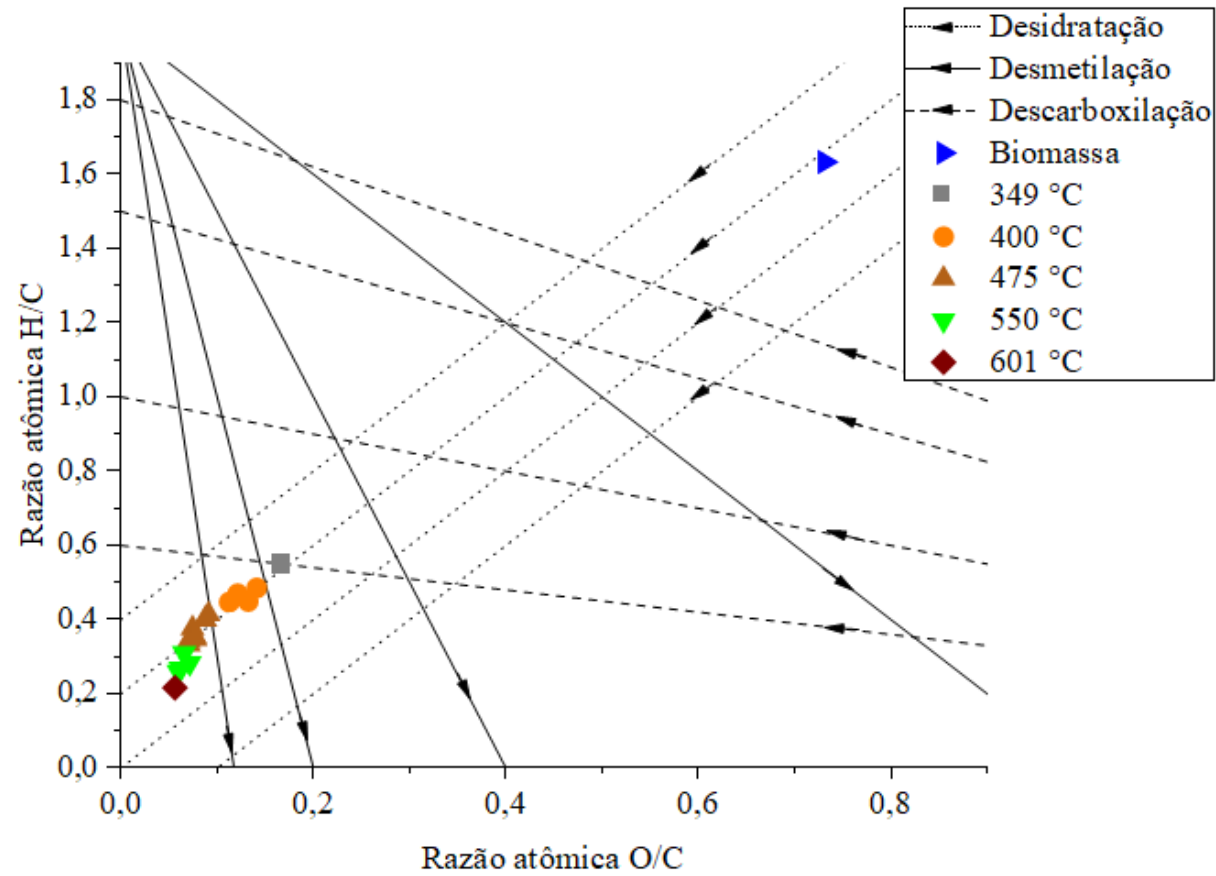


Figura 6S – Correlação entre os scores da PC1 e a temperatura de pirólise dos carvões.

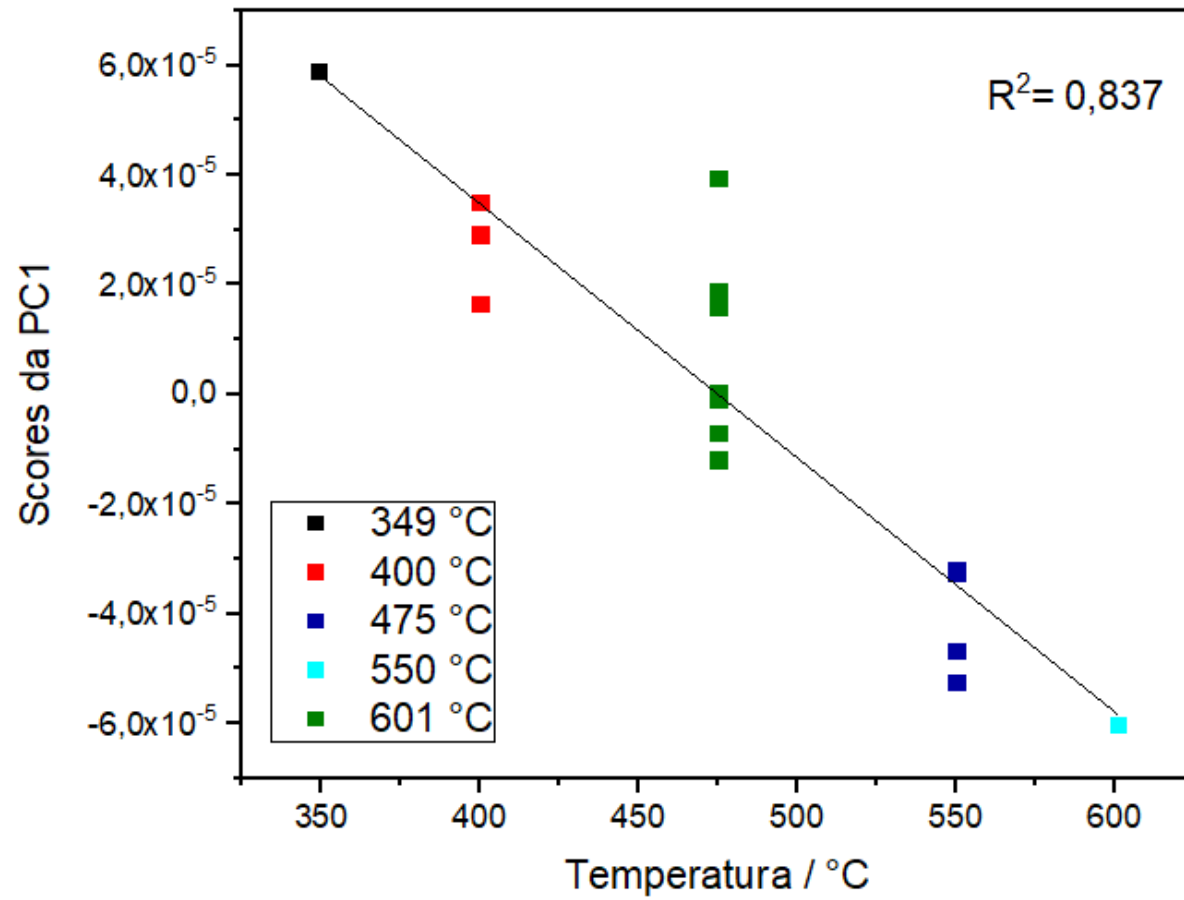


Figura 7S – Espectros UV/Vis de soluções de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AM agitadas por 24 h com 30 mg dos carvões a partir das condições de pirólise definidas por meio do PCC.

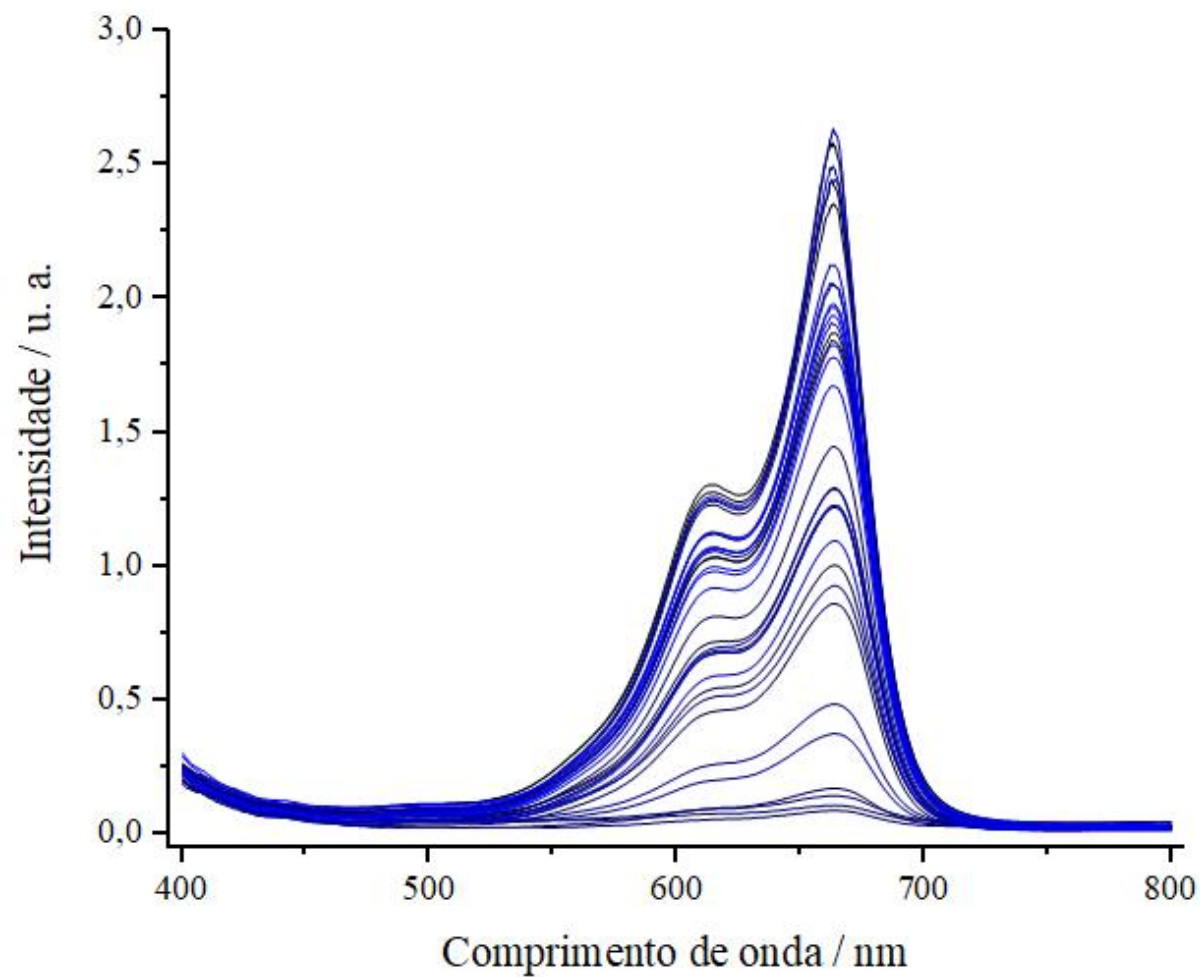
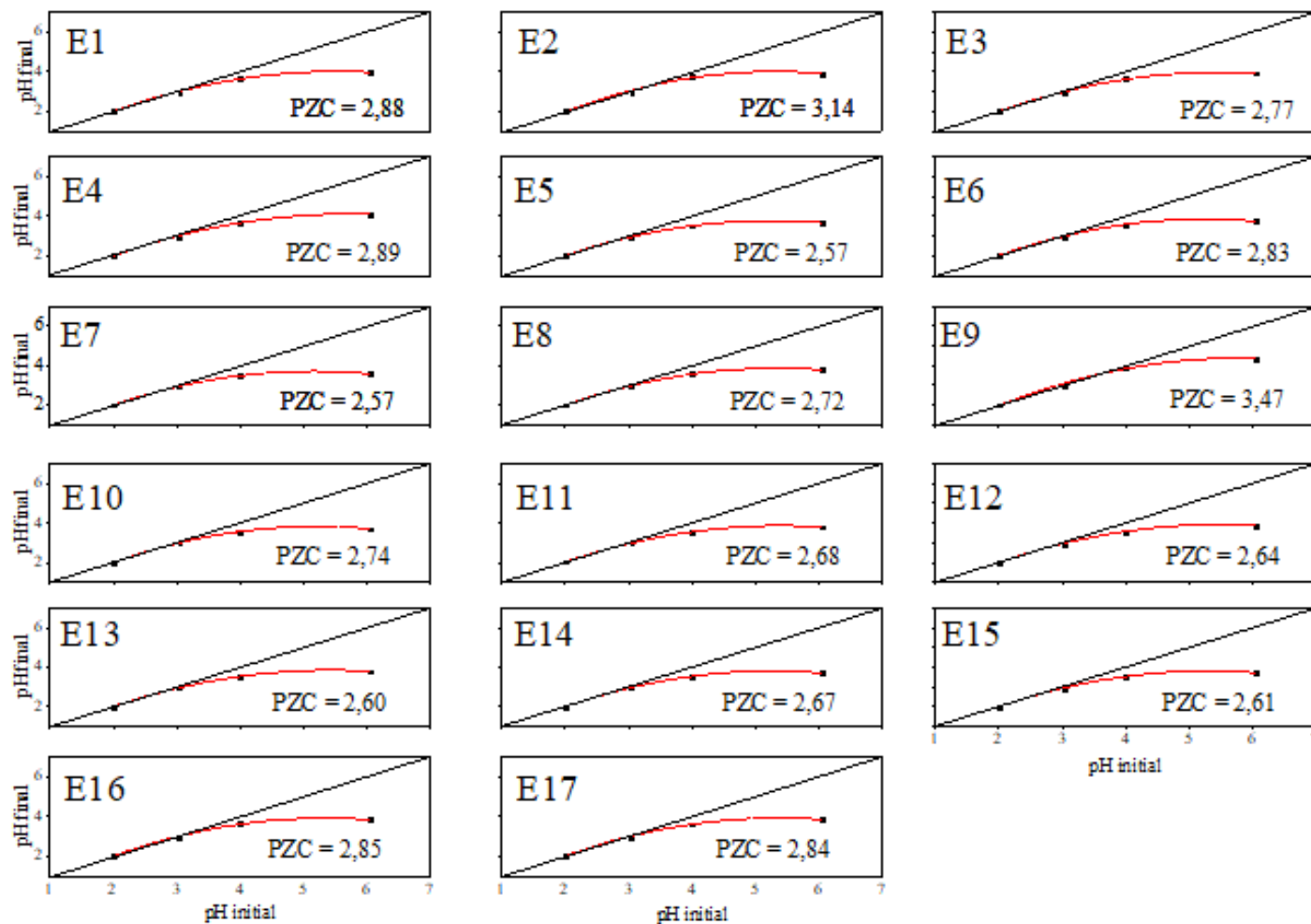


Figura 8S – Determinação do pH_{pzc} nas amostras de carvão lavadas (sem cinzas).



CAPITULO 2: POTENCIAL DE CARVÕES DE BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO SULFENTRAZONE NA SOLUÇÃO DO SOLO

RESUMO

As habilidades de carvões de bagaço de cana-de-açúcar, produzidos a 350 (C350) e 600 °C (C600), em alterar o comportamento sortivo do herbicida sulfentrazone em solo e em atuar como suporte para liberação controlada deste herbicida foram investigados neste trabalho. O efeito da adição de 0,15 e 0,30% desses carvões sobre a sorção-dessorção do sulfentrazone em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) foi avaliado por meio de ensaios clássicos, em batelada. O sulfentrazone apresentou baixa sorção no solo ($K_f = 1,631$) e seu processo de sorção-dessorção foi histerético. A adição de até 0,30% do carvão C350 não alterou a sorção do herbicida pelos coloides do solo. Entretanto, a adição do carvão C600, independentemente da porcentagem, aumentou a retenção do herbicida. A presença dos carvões no solo, independente do tipo e porcentagem, aumentou a histerese do processo sortivo do solo. Uma abordagem experimental alternativa, também em batelada, foi empregada para avaliação da dessorção consecutiva e liberação do sulfentrazone para solução do solo. Este ensaio foi realizado incorporando o herbicida diretamente ao solo, ou em amostras de carvões C350 e C600, que foram posteriormente misturadas ao solo na porcentagem de 0,15%. Os resultados mostraram que a dessorção do sulfentrazone incorporado no solo é reversível e mais rápida que a do herbicida incorporado nos carvões C350 e C600, indicando o potencial destes materiais para controlar a liberação do herbicida na solução do solo. Curvas de dose-respostas foram construídas com o sulfentrazone incorporado nos carvões C350 e C600, em porcentagens de 0,15 e 0,30%, para obtenção da dose do princípio ativo requerida para causar 50% de fitotoxicidade em plantas de *Sorghum bicolor* (C_{50}) e comprovação do potencial agrônômico do carvão como suporte para liberação controlada do herbicida. Os valores de C_{50} obtidos foram comparados com a C_{50} do herbicida obtida no LVA que recebeu aplicação direta sulfentrazone. Concluiu-se com este ensaio que apenas o carvão obtido a 350 °C, empregado em porcentagem de 0,15%, não alterou a quantidade de princípio ativo necessária para controlar as plantas indicadoras. Estes resultados evidenciam o

potencial agronômico da utilização do carvão C350 para promover a liberação controlada do sulfentrazone, sem perdas na eficiência do princípio ativo para controle de plantas daninhas.

ABSTRACT

The ability of sugarcane bagasse biochar, produced at 350 (C350) and 600 °C (C600), to alter the sorption behavior of sulfentrazone herbicide in soil and to act as support for controlled release of the herbicide were investigated in this study. The effect of the addition of 0.15% and 0.30% of these biochars on sulfentrazone sorption-desorption in a Red-Yellow Latosol was evaluated by classical batch experiment. Sulfentrazone presents low sorption in soil ($K_f = 1.631$) and its sorption-desorption process was hysteretic. The addition of up to 0.30% of biochar C350 did not change the herbicide sorption in the soil. However, the addition of biochar C600, regardless of the percentage, increased the retention of herbicide. The presence of biochars, regardless of type and percentage, increased the hysteresis of the soil sorption process. An alternative experimental approach, also in batch, was employed to evaluate consecutive desorption and release of sulfentrazone to the soil solution. This assay was carried out by incorporating the herbicide directly into the soil, or in samples of C350 and C600 biochars, which were then mixed in soil in the percentage of 0.15%. The results showed that the desorption of sulfentrazone incorporated on soil is reversible and faster than the herbicide incorporated on C350 and C600 biochars, indicating the potential of these materials to control the release of the active principle. Dose-response curves were constructed with sulfentrazone incorporated on C350 and C600 biochars, in percentages of 0.15% and 0.30%, to obtain the dose of active ingredient required to cause 50% of phytotoxicity in *Sorghum bicolor* plants (C_{50}) and confirmation of agronomic potential of biochar to act as support material for controlled release of herbicide. The values of C_{50} obtained were compared with the C_{50} obtained in the Red-Yellow Latosol which received direct application sulfentrazone. It was concluded that only the biochar C350, employed in a percentage of 0.15%, did not change the amount of active principle necessary to control the bioindicator plants, evidencing the agronomic potential of this material to act as support for release. These results emphasize the agronomic potential of biochar C350 to promote the controlled release of sulfentrazone without losses in the efficiency of the active principle for weed control.

1 INTRODUÇÃO

A interação entre o carvão vegetal e os agrotóxicos tem sido alvo de inúmeros estudos visando elucidar as alterações da eficiência dos princípios ativos e a eficácia destes materiais para reduzir a contaminação ambiental causada por estes insumos agrícolas. A adição do material pirogênico ao solo altera o comportamento dos agrotóxicos na solução do solo, aumentando a sorção (LIU et al., 2016) e persistência (WU et al., 2017), e diminuindo a biodisponibilidade (XU; LIU; SHENG, 2008) e o risco de lixiviação destas moléculas (GÁMIZ et al., 2017).

Por outro lado, o uso do carvão de biomassa como um suporte para a liberação controlada de agrotóxicos no solo, principalmente no caso dos herbicidas, que correspondem a maior parcela destes insumos, seria de grande interesse agrônomo e ambiental. A aplicação convencional de agrotóxicos (via pulverização) leva ao desperdício de até 80% do total desses insumos aplicados por não atingirem a superfície de seu alvo de interesse, contaminando, de forma direta ou indireta, o solo e o meio ambiente (FREITAS et al., 2014; MASKI; DURAIRAJ, 2010). Sendo assim, novas tecnologias de aplicação são necessárias e o uso do carvão como suporte para os agrotóxicos poderia auxiliar em uma aplicação mais direcionada dos princípios ativos no solo (sem contaminar outros compartimentos do ambiente).

Recentemente, alguns pesquisadores propuseram novas formulações de fertilizantes de liberação lenta usando carvão vegetal como suporte (GONZÁLEZ et al., 2015; SCHMIDT et al., 2017; WEN et al., 2017). Wen e colaboradores (2017) observaram que o uso de carvão de talos de algodão, como suporte para fertilizante a base de nitrogênio amoniacal, reduziu efetivamente a taxa de liberação e as perdas de nitrogênio por lixiviação e por volatilização na superfície do solo. De fato, o uso de carvão melhorou a eficiência do nutriente, promovendo maior crescimento de plantas de algodão, em comparação com o uso convencional de NH_4Cl .

Assim como feito para os fertilizantes, pesquisas são necessárias para avaliar o uso de carvões vegetais como suportes para agrotóxicos.

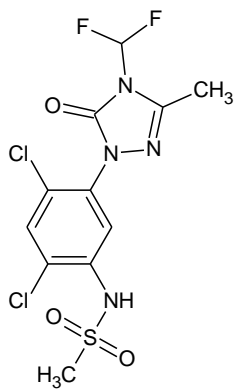
O sulfentrazone, 2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)metanosulfonânida, (Tabela 1), é um herbicida pertencente ao grupo químico das Aril Triazolinona e seu mecanismo de ação é associado a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX). No Brasil, o sulfentrazone é registrado

para o controle de plantas daninhas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja (MAPA, 2013).

Estudos realizados em condições laboratoriais e de campo mostraram que o sulfentrazone apresenta alta solubilidade em água, alta persistência e mobilidade no solo, além de ser volátil (IUPAC, 2007). Em razão disto, este herbicida tem grande potencial para lixiviar através dos horizontes dos solos e contaminar águas subterrâneas, além de se deslocar para águas superficiais (USEPA, 1997).

Neste trabalho, foi avaliada a influência da incorporação de carvões de bagaço de cana-de-açúcar, obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, sobre a sorção do sulfentrazone em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Posteriormente, foram preparadas formulações do sulfentrazone suportado no carvão, as quais foram submetidas a ensaios de liberação consecutiva e biológicos, tendo como objetivo de viabilizar o uso dessa técnica para liberação controlada do herbicida, visando reduzir os riscos ambientais decorrentes do seu uso.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas e características ambientais do sulfentrazone (SFZ)

Estrutura do sulfentrazone	Propriedades e características
	Fórmula molecular: $C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$ Massa molar: $387,19 \text{ g mol}^{-1}$ Pressão de Vapor a $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $1,30 \times 10^{-4} \text{ mPa}$ $\log K_{ow}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 7: 0,991 Solubilidade em água à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: 780 mg L^{-1} pKa: 6,56 (ácido fraco) Meia-vida aeróbica: 1,5 anos K_{oc} : $43 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1})$

(IUPAC, 2007; USEPA, 1997).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção dos carvões

O bagaço de cana-de-açúcar, coletado no comércio local de Viçosa, MG, foi seco em estufa de circulação forçada 320-SE Fanem (São Paulo, Brasil) a uma temperatura de 60 °C, por 48 h, para remoção da umidade (61,4%). A biomassa seca foi fragmentada em ensiladeira Nogueira DPM-Júnior (Itapira, Brasil) e tamisada usando peneiras de 0,425 mm e 0,250 mm. A fração da amostra da biomassa com partículas de diâmetro médio de 0,337 mm (fração remanescente entre as duas peneiras) foi utilizada para a produção dos carvões.

A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em uma mufla F2-DM Fornitec (São Paulo, Brasil), em temperaturas de 350 e 600 °C, sendo essas temperaturas mantidas por 2,5 h. A câmara de pirólise, a massa inicial da biomassa e rampa de aquecimento foram as mesmas empregadas para a produção dos carvões utilizados no capítulo 1. Os carvões produzidos a 350 e 600 °C foram designados como C350 e C600.

2.2 Caracterização dos carvões e do solo

A composição elementar dos carvões, relacionada ao conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênios (O), foi determinada pelo método de combustão completa usando analisador elementar TruSpec CHNS/O Micro (LECO Corp., St. Joseph, Estados Unidos). As razões molares H/C e (O+N)/C foram utilizadas para avaliar a aromaticidade e polaridade dos carvões (JIANG et al., 2017; WANG et al., 2016b). A disposição destes elementos em grupos funcionais foi investigada por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) usando um espectrofotômetro Varian 660-IR (Mulgrave, Austrália), equipado com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR. Análises foram realizadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

O pH das amostras de carvão foi determinado em suspensões de 1% (m/m) carvão, em água MilliQ, as quais foram submetidas à aquecimento a 90 °C e a agitação contínua durante 20 min (AHMEDNA et al., 1997; GONÇALVES; PEREIRA;

VEIT, 2016). Em seguida, estas foram arrefecidas até à temperatura ambiente e tiveram seus valores de pH determinados com o auxílio de eletrodo combinado de pH Sensoglass SC09 (São Paulo, Brasil).

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada com base no método de variação de pH, que possibilita obter resultados rápidos e confiáveis (UCHIMIYA et al., 2011b, 2012; YANG et al., 2004). Amostras dos carvões foram previamente lavadas com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ($27 \text{ g de carvão L}^{-1}$) por agitação constante por 24 h para remoção de cinzas, enxaguados três vezes com 100 mL de água ultrapura e secos por 12 h, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Paralelamente, ferveu-se uma solução de 5 mmol L^{-1} de CaCl_2 para remover o CO_2 e arrefeceu-se até à temperatura ambiente. Adicionou-se $0,12 \text{ g}$ de amostra de carvão a 40 mL da solução de CaCl_2 , ajustada a pH 2, 3, 4 e 6 utilizando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ou NaOH, e agitou-se a suspensão por 24 h (UCHIMIYA et al., 2011b, 2012). O pH_{pcz} foi obtido por meio do gráfico pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, sendo o ponto de carga zero o valor de pH em que o pH final não apresenta variação em relação ao pH inicial.

A área superficial foi estimada por meio do modelo gerado para determinação de área superficial de carvões de bagaço de cana-de-açúcar obtido no capítulo anterior.

Neste trabalho foi utilizado um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletado à profundidade de 0 a 20 cm, em área sem histórico recente de aplicação de herbicida, no município de Viçosa/MG (latitude $20^\circ 46' 12''\text{S}$ e longitude $42^\circ 52' 04''\text{W}$). Amostra desse solo foi seca ao ar e peneirada em malhas de 2 mm.

2.3 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas do sulfentrazone foram conduzidas em cromatógrafo a líquido de alta eficiência Shimadzu (Tóquio, Japão), equipado com bomba de pistão duplo LC-20AT, injetor automático SIL-10AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A).

A separação do analito dos interferentes das amostras foi realizada em coluna C18 Shimadzu VP-ODS ($250 \times 4,6 \text{ mm}$, $5 \text{ }\mu\text{m}$) (Tóquio, Japão), aquecida a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A eluição foi feita no modo isocrático com uma fase móvel composta por acetonitrila e água deionizada (50:50 v/v) a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. O volume de amostra

injetado foi de 20 μL e a quantificação do SFZ foi realizada em 207 nm pelo método de padronização externa, na faixa de concentração entre 0,05 a 12 mg L^{-1} .

2.3.1 Validação de método padronização externa para determinação de sulfentrazone por HPLC

Nos estudos de sorção/dessorção, extratos de solo, obtidos após agitação com soluções de SFZ preparadas em CaCl_2 são analisadas por HPLC. Para quantificação de SFZ empregou-se o método de padronização externa, em que soluções padrões de SFZ em concentrações de 0,1 a 12 mg L^{-1} foram preparadas em CaCl_2 e utilizadas para preparação da curva analítica. Para garantir a qualidade dos dados gerados foi feita uma validação deste método. Os seguintes parâmetros foram avaliados, seguindo as orientações da ANVISA (2017) e do SANTE (2017): seletividade, faixa linear, limites de detecção e quantificação (LD e LQ, respectivamente), exatidão e precisão intra-dia.

A seletividade foi avaliada por meio da comparação dos cromatogramas dos extratos de solo (ou solos alterados com carvão), obtido por meio da agitação com solução de 0,01 mol L^{-1} CaCl_2 isentas do SFZ, e de extratos contendo 15 mg L^{-1} do SFZ preparado em 0,01 mol L^{-1} CaCl_2 (ANVISA, 2017).

O LQ, definido como a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão (desvio padrão relativo < 20%) e exatidão aceitáveis (recuperações no intervalo de 70-120%), foi determinado usando soluções 0,01 mol L^{-1} CaCl_2 fortificadas com concentrações decrescentes de SFZ (de 12 a 0,02 mg L^{-1}). O LD foi determinado como um terço do LQ (SANTE, 2017).

A linearidade foi estabelecida por meio de curva analítica obtida pela injeção de soluções de 0,01 mol L^{-1} CaCl_2 fortificadas em 8 níveis de concentração de SFZ (variando de 0,1 a 12 mg L^{-1}). O método de quadrados mínimos ordinário foi empregado para estabelecer os parâmetros da curva analítica (ANVISA, 2017).

A exatidão foi avaliada em ensaios de recuperação. Soluções de 0,01 mol L^{-1} CaCl_2 fortificadas com 0,1; 1 e 12 mg L^{-1} ($n = 3$) de SFZ foram quantificadas pela curva analítica obtida pelo método de padronização externa. Os resultados foram expressos em porcentagem de recuperação (% R) obtidos por meio da multiplicação da razão

entre as médias das concentrações obtidas experimentalmente pelas concentrações teóricas por 100 (ANVISA, 2017).

A precisão foi avaliada por meio dos desvios padrão relativos (DPR) das áreas cromatográficas obtidas nas análises em períodos intra-dia das soluções de 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂ fortificadas com 0,1; 1 e 12 mg L⁻¹ (n = 3). A preparação das soluções e suas análises foram realizadas em um único dia, por um único analista, no mesmo cromatógrafo (ANVISA, 2017).

2.4 Sorção, dessorção e cinética de sorção em solo autêntico ou alterado com carvões

Estes ensaios foram realizados baseando-se no procedimento 106 (*Batch Equilibrium method*) da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD, 2000).

2.4.1 Tempo de equilíbrio de sorção

O estudo cinético foi realizado para determinação do tempo de equilíbrio de sorção do SFZ no solo e no solo alterado com carvões C350 e C600, e avaliar o efeito da adição dos materiais pirogênicos na capacidade sorativa e nas taxas de sorção do SFZ no solo. A razão solo/solução foi de 1:5 (m/v) e as soluções de SFZ foram preparadas em cloreto de cálcio (0,01 mol L⁻¹) (OECD, 2000). Amostras de solo receberam a adição de 0,30% (m/m) dos carvões (C350 e C600) para avaliar seus efeitos sobre os parâmetros da cinética de sorção do SFZ no solo. Esta porcentagem é equivalente a 1,50 t de carvão ha⁻¹, considerando a aplicação do carvão na primeira camada de 5 cm do solo.

Neste estudo, 6,00 g de amostra foram suspensas em 30,0 mL da solução de CaCl₂ (0,01 mol L⁻¹) contendo 10,0 mg L⁻¹ do SFZ, em tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL. A suspensão foi mantida sob agitação rotativa (70 rpm) por períodos de até 30 h em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 1700 x g por 4 min. Alíquota do sobrenadante foi coletada e filtrada em filtro de seringa, com membrana de celulose regenerada de 0,45 µm, e

analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A quantidade de SFZ sorvida foi calculada por meio do seguinte balanço de massas (Equação 1):

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

onde q_t (mg g⁻¹) é a quantidade de SFZ sorvidas em um determinado tempo t e no equilíbrio, respectivamente. C_0 e C_t (mg L⁻¹) são as concentrações das soluções de SFZ inicial, em um determinado tempo t e no equilíbrio, respectivamente. V (L) é o volume da solução de SFZ adicionado às amostras de solo (ou solo alterado com carvões) e m (g) é a massa da amostra.

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber-Morris foram empregados para analisar o processo de sorção do SFZ no solo e nos solos alterados. O modelo pseudo-primeira ordem é dado pela Equação 2:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

em que q_t e q_e são a concentração máxima sorvida em um determinado tempo t e a concentração do SFZ no equilíbrio, respectivamente, e k_1 é a constante de taxa do modelo de pseudo-primeira ordem (LARGITTE; PASQUIER, 2016; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; QIU et al., 2009).

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação 3:

$$q_t = \frac{(k_2 q_e^2) t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3)$$

em que q_t é a quantidade do adsorvato sorvida no tempo t , q_e é a concentração equilíbrio e k_2 é a constante de taxa de modelo de pseudo-segunda ordem (LARGITTE; PASQUIER, 2016; LIU, 2008).

O modelo cinético de Elovich (Equação 4) é comumente usada para descrever o processo de quimiossorção (QIU et al., 2009; SUN et al., 2015). Entretanto este modelo apresenta a limitação de ser restrito ao início do processo de sorção, uma vez que negligencia a ocorrência da dessorção simultânea, quando o processo de sorção se encontra em equilíbrio (Plazinski et al., 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

em que α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de sorção inicial e β (g mg^{-1}) é a constante relacionada a extensão da cobertura superficial e energia de ativação para a quimiossorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016; SUN et al., 2015). O valor de $1/\beta$ indica o número sítios de adsorção disponíveis (SUN et al., 2015).

O modelo de difusão intrapartícula de Weber–Morris empregado é descrito pela equação 5.

$$q_t = k_1 t^{1/2} + C \quad (5)$$

em que k_1 é a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), t é o tempo (min) e C é o intercepto (mg g^{-1}), que pode estar relacionado a transferências de massas externas (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

2.4.2 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção foram empregados para investigar os efeitos da adição dos carvões C350 e C600 e da porcentagem destes materiais sobre o comportamento sortivo do SFZ no solo.

Isotermas de sorção foram obtidas para os solos alterados com os carvões C350 e C600, em porcentagens de 0,15% e 0,30%, e para o solo puro. Para isto foram empregadas cinco soluções do herbicida nas concentrações 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 mg L^{-1} (preparadas pela diluição do padrão de SFZ em solução 0,01 mol L^{-1} de CaCl_2). Em tubo de propileno de 50 mL de capacidade, 6,00 g de amostra foram suspensas em 30 mL das soluções, citadas anteriormente. Os tubos foram agitados pelo período de tempo determinado no experimento “tempo de equilíbrio”. Posteriormente, estes foram centrifugados e uma alíquota do sobrenadante foi filtrada e analisada por HPLC, similarmente ao que foi feito no ensaio para determinação do tempo de equilíbrio. Foram realizadas 3 repetições para cada nível de concentração.

Os dados obtidos foram plotados e ajustados pelo modelo de Freundlich (Equação 6), o qual relaciona a quantidade do herbicida presente em soluções (C_{aq} , em mg L^{-1}) com a concentração do analito sorvido no solo (C_s , em mg kg^{-1}), no equilíbrio.

$$C_s^{sor}(eq) = K_f^{sor} C_{aq}^{sor}(eq)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

A constante de Freundlich (K_f^{sor} , em $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), fornecida pela Equação 6, caracteriza a capacidade de sorção do solo para um determinado composto (WU et al., 2011).

2.4.3 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados como uma continuidade dos ensaios de sorção. Todo o sobrenadante remanescente nas amostras do ensaio de sorção foi descartado e, em seguida, um volume de solução de CaCl_2 (isenta do SFZ), equivalente ao volume removido (~24 mL), foi adicionado à amostra. As amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos de agitação, centrifugação e filtração dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio. Ao final, alíquotas filtradas do sobrenadante foram analisadas por HPLC. Por meio dos dados obtidos foram construídas as isotermas de dessorção e obtidos os valores de K_f^{des} .

2.5 Dessorção consecutiva do SFZ incorporado no solo e carvões

A investigação da possibilidade de aplicação do carvão de cana-de-açúcar como suporte para liberação controlada do SFZ foi realizada em carvões que receberam a incorporação do herbicida e comparada ao solo, que também recebeu incorporação do princípio ativo. Neste ensaio, amostras de solos (5,9910 g) foram alteradas com 0,15% (0,0090 g) dos carvões C350 e C600 que receberam a incorporação de diferentes massas do SFZ, apresentando concentrações finais na faixa de 16,7 – 50,0 mg g^{-1} (Tabela 1S). Também foi avaliada a liberação do herbicida de solo (6 g de solo, sem carvão) que recebeu a incorporação das mesmas massas de SFZ. A faixa de concentração de SFZ no solo, neste tratamento foi 0,025 – 0,075 mg g^{-1} (Tabela 1S). As faixas de concentrações mostradas anteriormente equivalem ao mesmo intervalo de massas de SFZ empregado nas isotermas de sorção. Estas amostras receberam adição de 30 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de CaCl_2 (isenta do herbicida) e foram submetidas aos mesmos procedimentos de agitação, centrifugação, filtração e análises cromatográficas dos ensaios de sorção.

As amostras dos tratamentos anteriores que foram incorporadas com maiores massa de SFZ, tanto dos solos alterados com carvões fortificados quanto o solo que recebeu incorporação direta do herbicida, foram utilizadas para avaliação da liberação consecutiva do herbicida sorvida nos substratos. Para isto, após cada ciclo de dessorção, todo o excesso de sobrenadante foi removido (uma alíquota foi destinada para quantificação do herbicida por HPLC) e substituído por volume equivalente de solução de CaCl₂ (isenta do SFZ).

A porcentagem do herbicida liberada para a solução do solo em cada ciclo de dessorção foi determinada por meio da Equação 7

$$\text{Liberação \%} = \frac{m_{des}}{m_{in}} \times 100 \quad (7)$$

em que m_{in} (mg) e m_{des} (mg) são as massas de SFZ incorporada nos substratos (solo ou carvões C350 e C600) no início do ensaio de dessorção e liberada (dessorvida) na solução do solo em cada ciclo de dessorção após o equilíbrio com a solução 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, respectivamente.

2.5.1 Incorporação do SFZ no solo e carvões

A incorporação do SFZ no solo e nos carvões foram feitas por meio da fortificação dos substratos com soluções do produto Boral 500 sc preparada em acetona. Previamente, foi preparada uma emulsão do produto comercial Boral 500 sc em água ultrapura na concentração de 10 g L⁻¹. Esta foi diluída em acetona, que foi o solvente que apresentou boa capacidade de solubilizar a emulsão, sendo também de rápida volatilização.

A incorporação do SFZ nos carvões foi realizada empregando uma proporção 1:1 (mL g⁻¹) entre o volume de solução de SFZ em acetona e a massa dos carvões. Nas amostras de solo a proporção foi de 1:10 (mL g⁻¹). Estas proporções foram definidas com base no volume necessário para que houvesse uma cobertura efetiva das superfícies das partículas dos substratos, sem excesso de solução, e na densidade aparente de carvões de bagaço de cana-de-açúcar (HLAVÁČIKOVÁ et al., 2019). As faixas de concentrações do SFZ incorporadas nos carvões e no solo foram 16,7 - 50,0 mg g⁻¹ e 0,025 - 0,075 mg g⁻¹ (Tabela 1S), respectivamente, o que equivale ao mesmo intervalo de massas de SFZ empregado nos ensaios de sorção.

Após aplicação das soluções do herbicida nos substratos, os recipientes de vidro (Erlenmeyer) foram deixados abertos por 72 h para evaporação do solvente e possibilitar a interação entre o SFZ e substrato. As amostras foram manualmente agitadas 3 vezes por dia para homogeneizar a distribuição do herbicida nas superfícies dos substratos.

2.6 Bioensaio

O potencial agronômico do SFZ incorporado nos carvões C350 e C600 foi investigado por meio ensaio biológico conduzido em casa de vegetação. Neste ensaio foi empregado um delineamento inteiramente casualizado no esquema fatorial 5x7, sendo cinco diferentes substratos (solos alterados com SFZ incorporado em 0,15% dos carvões C350 e C600; solos alterados com SFZ incorporado em 0,30% dos carvões C350 e C600; solo puro), e sete doses do herbicida SFZ que foram incorporadas sobre o carvão ou diretamente sobre o solo (Tabela 2).

A incorporação do SFZ nos carvões C350 e C600 foi realizada de forma similar ao apresentado no item 2.5.1 empregando soluções do produto comercial Boral 500 sc, diluídas em acetona, e a faixa de concentração de SFZ em cada experimento é apresentada na Tabela 2. Diferentemente do item 2.5.1, no tratamento em que o herbicida foi incorporado no solo, a aplicação da solução do SFZ (diluída em acetona) foi realizada diretamente na unidade experimental, 2 h antes da semeadura das plantas bioindicadoras, tempo suficiente para evaporação do solvente.

As unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de 0,30 dm³, preenchidos com os respectivos substratos. O *Sorghum bicolor* foi empregado como planta indicadora, sensível ao SFZ. Foram semeadas 5 sementes da planta indicadora em cada vaso, os quais foram considerados como unidade experimental. Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação, sendo os vasos regularmente irrigados, visando manter a umidade do solo próxima a capacidade de campo.

Tabela 2- Doses do SFZ nos tratamentos com incorporação direta do herbicida no solo ou utilizando diferentes porcentagens (0,15 e 0,30%) de carvões 350 e 600°C como suporte para aplicação do princípio ativo.

Solo-SFZ ^a	Solo+C350P015-SFZ ^b	Solo+C350P030-SFZ ^c	Solo+C600P015-SFZ ^d	Solo+ C600P030-SFZ ^e
Dose i. a. ^f (kg ha ⁻¹)				
0	0	0	0	0
0,025	0,3	0,3	0,3	0,3
0,05	0,6	0,6	0,6	0,6
0,1	1,2	1,2	1,2	1,2
0,3	1,8	1,8	1,8	1,8
0,6	2,4	2,4	2,4	2,4
0,9	3,6	3,6	3,6	3,6
1,2	4,8	4,8	4,8	4,8

^a Incorporação do SFZ realizada diretamente no solo (300,0 g).

^b Incorporação do SFZ em 0,15% (0,45 g) de carvão C350.

^c Incorporação do SFZ em 0,30% (0,90 g) de carvão C350.

^d Incorporação do SFZ em 0,15% (0,45 g) de carvão C600.

^e Incorporação do SFZ em 0,30% (0,90 g) de carvão C600.

^f i. a. – Ingrediente ativo.

Os sintomas de intoxicação das plantas indicadoras causada pelo herbicida foram avaliados 7, 14 e 21 dias após a emergência (DAE) das plantas de sorgo. Os dados obtidos foram transformados em porcentagem em relação a testemunha e empregados para o ajuste do modelo logístico não-linear, proposto por Seefeldt et al. (1995), conforme a Equação 8.

$$Y = f(x) = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{X}{C_{50}}\right)^b} \quad (8)$$

Em que C e D correspondem aos níveis máximo e mínimo, respectivamente, da curva de dose-reposta; b, a inclinação da curva em torno de C_{50} ; e C_{50} a dose relacionada a 50% da resposta da variável em estudo, em relação à resposta apresentada pela testemunha.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos carvões e do solo

O rendimento gravimétrico dos carvões C350 e C600 foram de 27,10 e 23,07%, respectivamente. O menor rendimento do carvão C600 está relacionado à maior degradação dos componentes majoritários do bagaço (celulose, hemicelulose e lignina) e eliminação de matéria volátil em maiores temperaturas (SOLAR et al., 2016; SUN et al., 2017; YANG et al., 2007).

Os carvões C350 e C600 apresentaram pH iguais a 8,26 e 9,63 (Tabela 2S) e pH_{pcz} (Figura 1S e Tabela 2S) similares e iguais a 4,97 e 4,76, respectivamente. Os valores de pH dos carvões maiores do que 7 estão associados à formação de carbonatos, hidróxidos e óxidos de cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) e à perda de grupos funcionais ácidos (-COOH e -OH de compostos aromáticos) no processo de pirólise (DOMINGUES et al., 2017; UCHIMIYA et al., 2012; WU et al., 2016; ZHANG; LIU; LIU, 2015). Os valores do pH_{pcz} mostraram que a superfície dos carvões se apresenta carregada negativamente em ampla faixa de pH ($pH > 4,80 - 5,00$).

A temperatura de pirólise apresentou um grande efeito sobre a área superficial específica dos carvões (Tabela S3). Maior temperatura possibilitou a formação de

carvão com maior área superficial, o que pode estar relacionado à eliminação de material volátil até 475 °C (ANGIN, 2013) e à formação de poros finos no material acima de 550 °C (CHEN; ZHOU, 2008).

O carvão obtido em maior temperatura apresentou menores razões elementares H/C e (N+O)/C, que o carvão C350. Menores razões H/C é um indicativo maior a aromaticidade e maior (O+ N)/C é um indício maiores polaridades dos carvões (REN et al., 2016). Assim, o carvão C600 se mostrou mais aromático e menos polar, do que o carvão pirolisado em menor temperatura (JINDO et al., 2014; REN et al., 2016; WANG et al., 2016b).

Os espectros FTIR das amostras de carvão e da biomassa crua são apresentados na Figura 1. Comparado ao espectro da biomassa, os espectros dos carvões mostraram reduções notáveis nas intensidades de bandas associadas aos estiramentos -OH (~3400 cm^{-1}), atribuído estiramento da ligação OH de grupo hidroxila envolvido em ligações de hidrogênio; ao estiramento alifático -CH₂ (~2900 cm^{-1}), relacionado a ligações alifáticas; em picos relacionado a vibrações de ligações C-O aromáticas (1370, 1240 e 1160 cm^{-1}) e estiramentos de C-O alifáticas (1090 e 1030 cm^{-1}), atribuídos a bandas características de celulose, hemicelulose e lignina (KEILUWEIT et al., 2010; WEN et al., 2017; YANG et al., 2007).

Pôde-se observar a formação de novas estruturas aromáticas no carvão obtido em 350 °C, por meio do surgimento de picos de estiramentos C=C aromático (em 1580 cm^{-1}) e deformações angulares de ligações C-H aromáticas, atribuídas a hidrogênios aromáticos adjacentes (entre 750 e 870 cm^{-1}) (MUKOME et al., 2013). Picos de estiramento C=O (em 1705 cm^{-1}) que confirmam a presença de carboxilas e cetonas aromáticas (YANG et al., 2007).

O desaparecimento das bandas de deformações angulares de ligações C-H aromáticas (entre 750 e 870 cm^{-1}), mostrando que os H presentes nos anéis aromáticos são eliminados em altas temperaturas, como consequência do processo de condensação/ aromatização, levando à formação de estruturas poliaromáticas características do grafeno (KEILUWEIT et al., 2010).

As características físico-químicas do solo são apresentadas na Tabela 3.

Figura 1 - Espectro FTIR da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) e dos carvões obtidos em 350 e 600 °C.

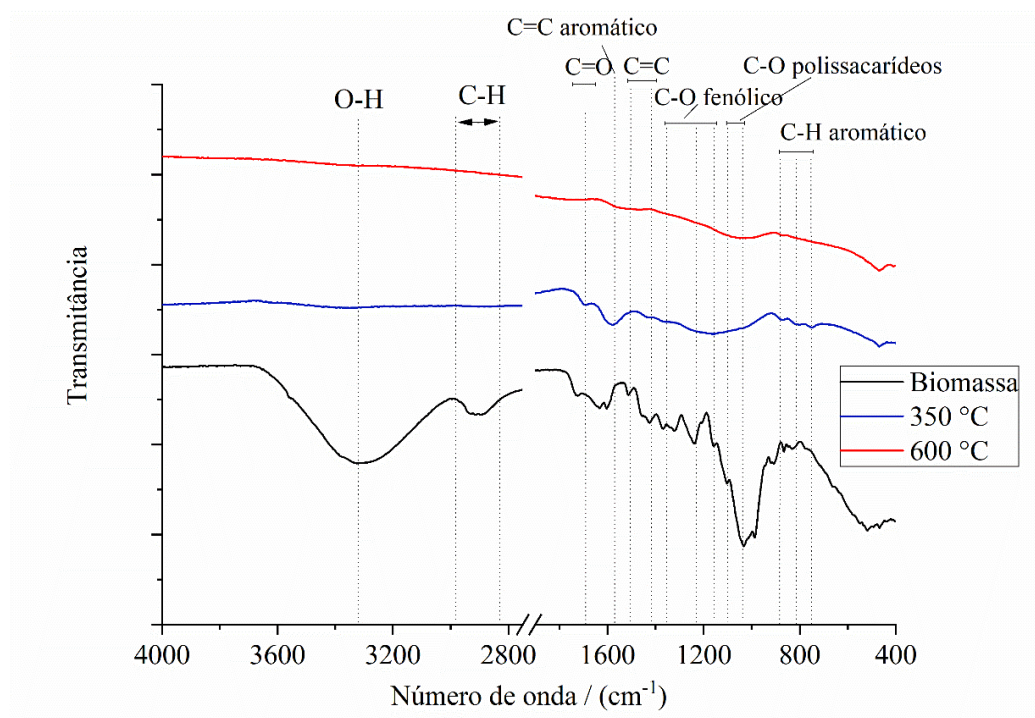


Tabela 3- Características físico-química do LVA.

		Solo
pH (in H ₂ O)		4,96
P / (mg kg ⁻¹)		1,8
K ⁺ / (mg kg ⁻¹)		71
Mg ²⁺ / (mmol kg ⁻¹)		5,4
CTC ^a / (mmol kg ⁻¹)		69,3
MO ^b / % (m/m)		3,07
Textura / %	Areia (> 0,053 mm)	34,6
	Silte (0,053-0,002 mm)	12,6
	Argila (<0,002 mm)	52,8

^a CTC – Capacidade de Troca Catiônica em pH 7.

^b 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).

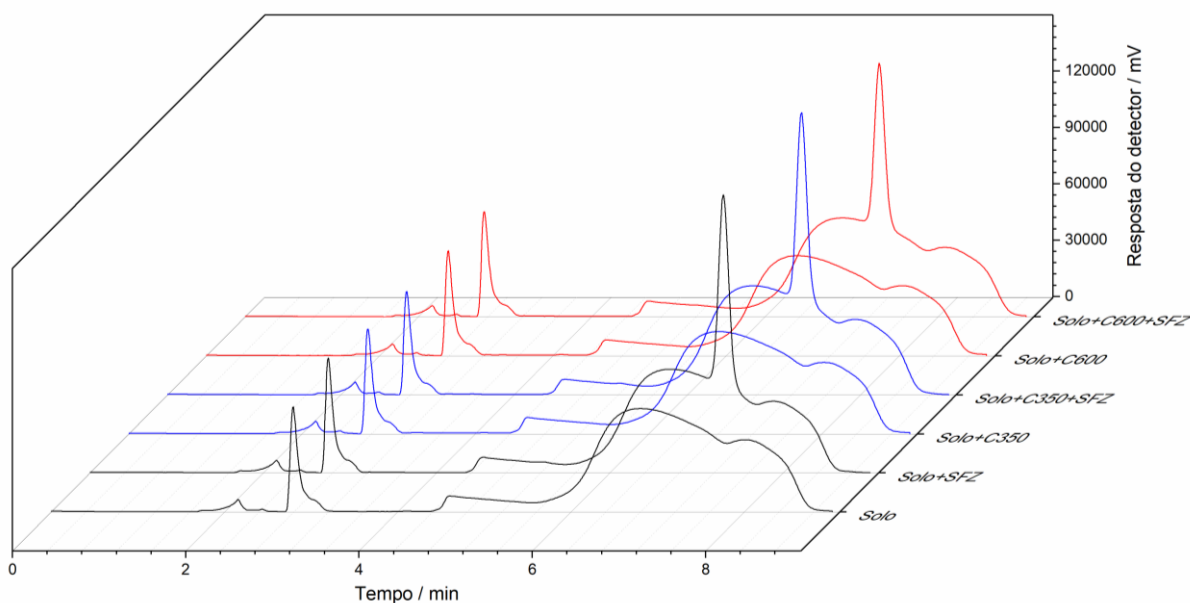
3.2 Validação

Para garantir a confiabilidade da determinação de SFZ nos extratos de solo em CaCl_2 , o método de padronização externa empregando a HPLC foi validado.

A identificação do SFZ foi realizada comparando o tempo de retenção do analito ($t_r = 7,2$ min) nos cromatogramas dos extratos obtidos no equilíbrio entre as amostras de solo e soluções do SFZ, preparadas em $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, ao tempo de retenção do analito em uma solução padrão do herbicida preparada em acetonitrila.

A seletividade foi confirmada comparando-se os cromatogramas de extratos obtidos por agitação do solo (ou solo alterado com 0,30% dos biocarvão obtidos a 350 e 600 °C) com solução de SFZ a 15 mg L^{-1} e cromatogramas de extratos obtidos nas mesmas condições experimentais, porém isentos do SFZ (Figura 2). Pode-se observar nos extratos isentos do SFZ que não há nenhum pico de compostos interferentes próximo ao tempo de retenção do herbicida ($t_r = 7,2$ min), provando a seletividade do método.

Figura 2 - Cromatogramas dos extratos de solo (ou solo alterado com 0,30% de carvões C350 e C600) obtidos após agitação por 24 h com soluções de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 fortificadas com 15 mg L^{-1} de SFZ ou isenta do herbicida.



O LQ, definido como a menor concentração de SFZ determinada com precisão (desvio padrão relativo $< 20\%$) e exatidão aceitáveis (recuperações no intervalo de

70-120%), em soluções 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂, foi igual a 0,10 mg L⁻¹. O LD, igual a um terço do LQ, foi 0,033 mg L⁻¹ (SANTE, 2017).

A linearidade, expressa como coeficiente de determinação (R^2), foi de 0,9998 para a curva analítica (Figura 2S) obtida com soluções de SFZ na faixa de 0,1 - 12 mg L⁻¹ preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. O gráfico de resíduos (Figura 2S) mostra o comportamento homocedástico dos dados ao redor da curva de regressão, mostrando que a curva analítica pode ser aplicada para quantificação do SFZ (ANVISA, 2017).

A exatidão (expressa como a média das porcentagens de recuperação) foi igual a 84,3%; 99,9% e 99,7% e a precisão intermediária (expressa como DPR) foi igual a 2,16%; 6,04% e 0,23%, nos níveis de concentração 0,1; 1 e 12 mg L⁻¹, respectivamente. Segundo SANTE (2017), valores de DPR < 20% e de porcentagens de recuperação no intervalo de 70-120% indicam que o método de padronização externa possibilita a quantificação precisa e exata do SFZ nos extratos de solo obtidos em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

3.3 Estudo cinético

Os estudos cinéticos foram realizados em solução de SFZ 10,0 mg L⁻¹. Esta concentração de SFZ é 100 vezes maior que o LOQ. Além disto, esta concentração corresponde a 50 mg kg⁻¹ do princípio ativo no solo, ou ainda, 100 kg ha⁻¹. Os resultados obtidos neste ensaio, juntamente, com os modelos ajustados aos dados experimentais são apresentados na Figura 3. Os parâmetros cinéticos e os parâmetros de ajuste obtidos em cada modelo são apresentados na Tabela 4.

Todos os modelos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, com parâmetros de qualidade de ajuste semelhantes (R^2 , s_{res}).

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99; baixos desvios padrão de resíduos (s_{res}) e se destacou, em relação aos demais, pelos pequenos erros relacionados aos parâmetros cinéticos gerados (Tabela 4). A curva ajustada aos dados revela que o processo pode ser dividido em dois estágios. No primeiro, a sorção do SFZ aumentou rapidamente nas quatro primeiras horas de agitação. Na segunda etapa, a quantidade de SFZ aumentou lentamente até atingir o equilíbrio aparente, em 16 h. Comportamento similar foi reportado para a norfloxacin em diferentes solos (PERUCHI; FOSTIER;

RATH, 2015). A adição dos carvões, assim como a temperatura em que foi pirolisado, apresentou efeitos significativos sobre a quantidade de SFZ sorvido no solo (q_e).

Figura 3 – Efeito da alteração do LVA com 0,30% de carvões C350 e C600 na cinética de sorção do SFZ. Os dados da cinética de sorção foram ajustados por diferentes modelos cinéticos: (A) Pseudo-primeira ordem; (B) Pseudo-segunda ordem; (C) Elovich e (D) difusão intra-partículas de Weber-Morris.

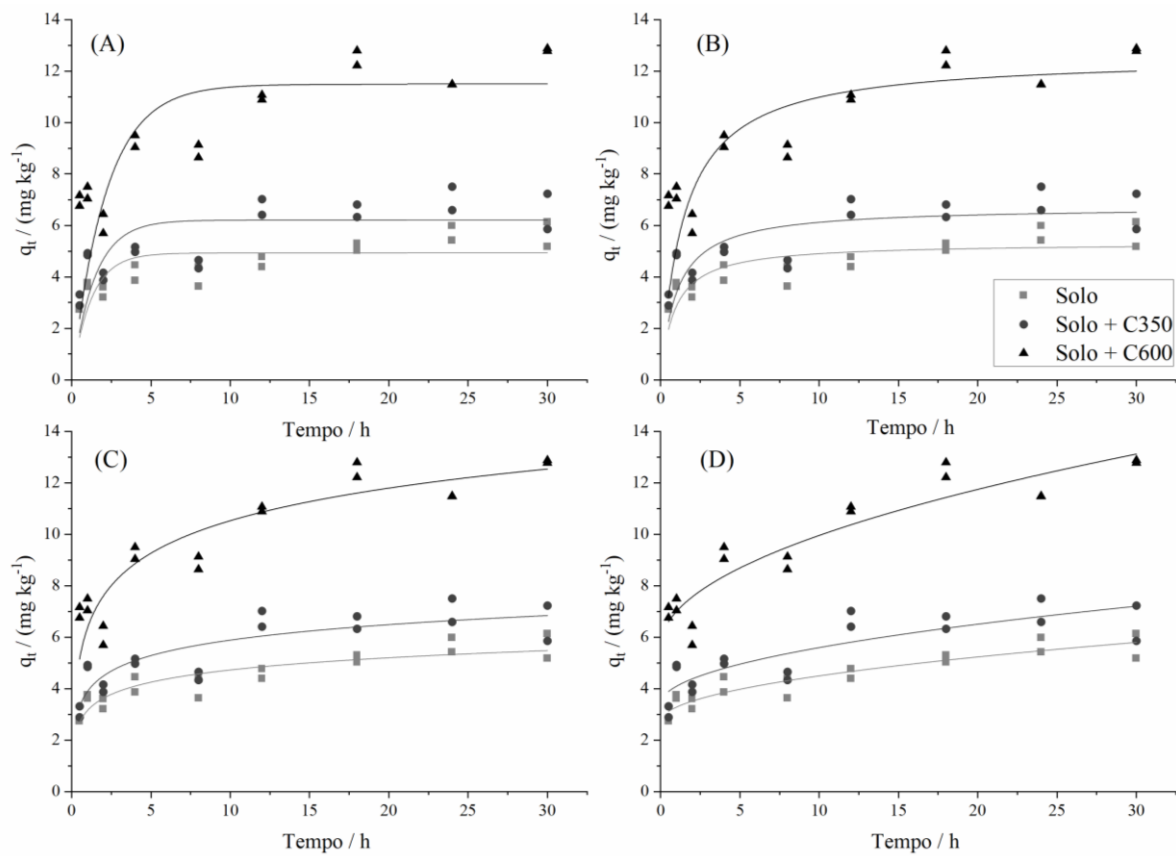


Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos por meio do ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem; Elovich e de Weber-Morris aos dados do ensaio de cinética de sorção do SFZ em solo e solos alterados com 0,30% (m/m) dos carvões C350 e C600.

Modelo cinético	Parâmetros cinéticos	Tratamentos		
		Solo	Solo + C350	Solo +C600
Pseudo-primeira ordem	k_1 (h^{-1})	$0,82 \pm 0,22$	$0,70 \pm 0,21$	$0,46 \pm 0,11$
	q_e ($mg\ g^{-1}$)	$4,93 \pm 0,21$	$6,21 \pm 0,28$	$11,48 \pm 0,41$
	R^2	0,997	0,993	0,988
	s_{res} ($mg\ g^{-1}$)	0,68	0,91	1,21
Pseudo-segunda ordem	k_2 ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	$0,22 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,06$	$0,055 \pm 0,016$
	q_e ($mg\ g^{-1}$)	$5,32 \pm 0,23$	$6,73 \pm 0,34$	$12,58 \pm 0,49$
	R^2	0,998	0,995	0,992
	s_{res} ($mg\ g^{-1}$)	0,56	0,79	0,95
Elovich	α ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	$68,0 \pm 51,7$	$76,2 \pm 79,9$	$57,4 \pm 33,3$
	β ($g\ mg^{-1}$)	$1,45 \pm 0,19$	$1,15 \pm 0,21$	$0,54 \pm 0,07$
	R^2	0,999	0,996	0,995
	s_{res} ($mg\ g^{-1}$)	0,79	0,70	0,43
Weber-Morris	k ($mg\ g^{-1}\ h^{-1/2}$)	$0,56 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,16$	$1,37 \pm 0,13$
	C	$2,72 \pm 0,19$	$3,40 \pm 0,56$	$5,64 \pm 0,46$
	R^2	0,999	0,992	0,994
	s_{res} ($mg\ g^{-1}$)	0,38	0,84	1,01

O SFZ é um ácido fraco ($pK_a = 6,56$) (IUPAC, 2007), que pode ser encontrado na sua forma neutra ou desprotonada, dependendo do pH da solução do solo (LIU et al., 2016). Este apresenta regiões com alta densidade eletrônica em sua estrutura, como a sua parte aromática e seu grupo triazolinona, que possibilita interações elétron doador com sítios neutros de baixa densidade eletrônica como os óxidos metálicos e grupos aluminosilicatos superficiais. Átomos de nitrogênio, oxigênio e flúor presentes na molécula do SFZ possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com grupos hidroxila presentes na matéria orgânica e ligados a átomos de alumínio e ferro presentes na superfície das partículas do solo (MACKAY; VASUDEVAN, 2012).

Os carvões apresentam sistemas- π aromáticos fortemente sortivos, que possibilitam interações π -doadoras e π -aceptoras (hidrofóbicas), dependendo dos grupos substituintes ligados aos anéis aromáticos dos adsorvatos (KEILUWEIT; KLEBER, 2009). Desta forma, adição do carvão ao solo possibilita novas interações e o aumento da sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos e o substrato (LIU et al.,

2016; YU et al., 2011; ZHELEZOVA; CEDERLUND; STENSTRÖM, 2017). Interações π - π também tem sido relatadas como a principal força de interação entre compostos na forma aniônica e a superfície de materiais pirogênicos (WANG et al., 2016a). Desta forma, o maior caráter aromático do carvão C600 (que pode ser confirmado por sua menor H/C), justifica a sua maior contribuição para a sorção do SFZ no solo.

As soluções obtidas após os ensaios de sorção apresentaram valores de pH entre 5,55 - 5,75 independentemente do tipo da adição dos carvões ao solo. Nesta condição, ~10% das moléculas do herbicida se encontram na forma desprotonada ou aniônica, possibilitando interações eletrostáticas entre o SFZ e sítios do solo carregados positivamente, como aluminossilicatos e óxidos metálicos (MACKAY; VASUDEVAN, 2012).

3.4 Sorção/dessorção do sulfentrazone

Para maior compreensão dos efeitos da temperatura de pirólise e porcentagem de carvão na retenção do SFZ no solo, foram obtidas isotermas de sorção e dessorção para o LVA alterado com diferentes porcentagens de carvões (0,15 e 0,30%) obtidos em diferentes temperaturas (350 e 600 °C). Embora tenha sido observado que o equilíbrio de sorção foi atingido em 16 h de agitação, neste ensaio, optou-se por trabalhar com períodos de agitação de 24 h.

As isotermas de sorção e dessorção obtidas são apresentadas na Figura 4, juntamente com as curvas obtidas por meio do ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais. O modelo de Freundlich foi ajustado aos dados empregando o algoritmo de interação *Orthogonal Distance Regression*, o qual possibilita estimativas mais exatas dos parâmetros das isotermas de sorção (POCH; VILLAESCUSA, 2012). Os parâmetros obtidos para cada modelo ajustado em cada tratamento são mostrados na Tabela 5.

O LVA apresentou valor de Kf (igual a 1,631) para a sorção do SFZ na mesma faixa de outros solos brasileiros e chineses reportado na literatura (LIU et al., 2016; PASSOS et al., 2013). Segundo a classificação proposta pelo IBAMA (1990), valores Kf entre 0 - 24 são característicos de solos que apresentam baixa capacidade sorção de agentes químicos. Desta forma, a sorção do SFZ no LVA é classificada como baixa.

Figura 4 – Isotermas obtidas nos ensaios de sorção e dessorção do SFZ em solo puro e no mesmo solo alterado com diferentes porcentagens (P015: 0,15% e P030: 0,30%) de carvões C350 e C600.

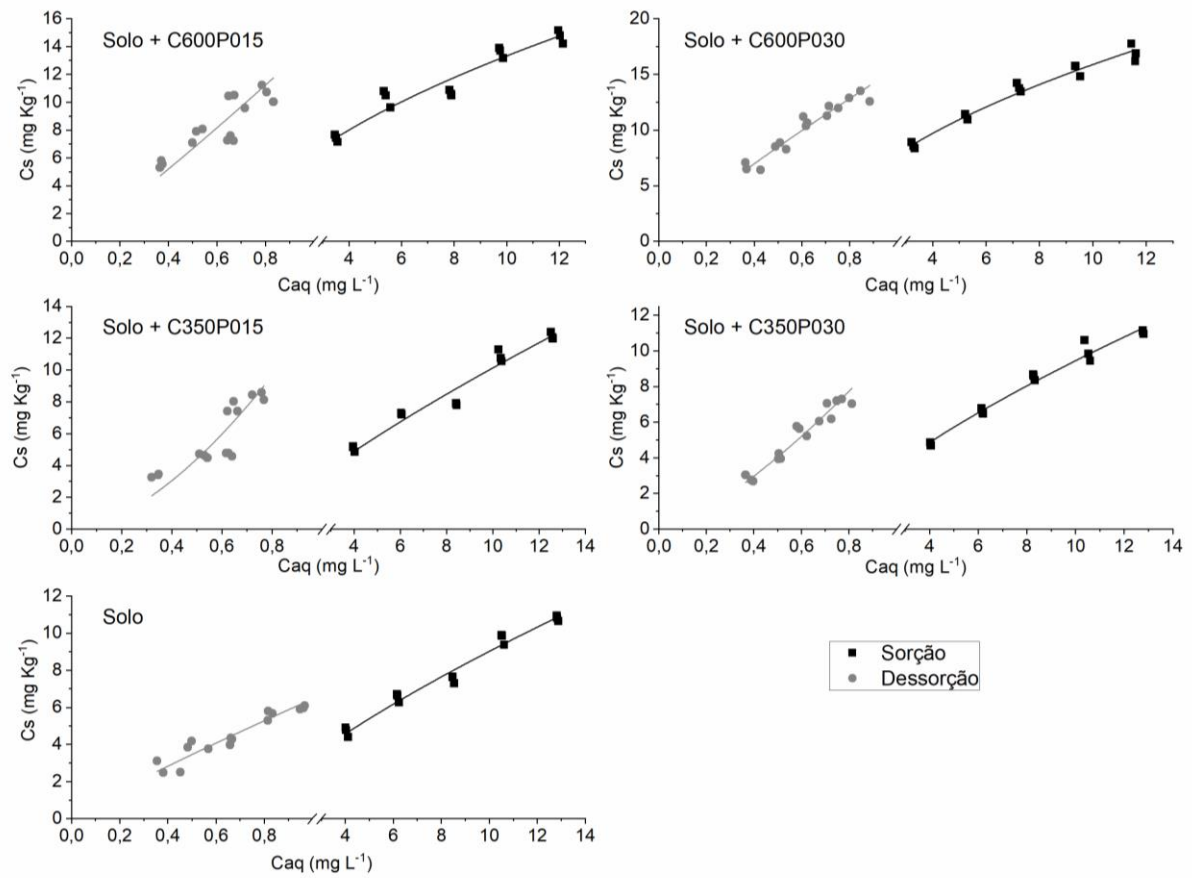


Tabela 5 - Parâmetros da sorção e dessorção do SFZ em solo e solo alterado com diferentes porcentagens (0,15 e 0,30%) de carvões obtidos à 350 e 600 °C.

Experimento	Fenômeno Estudado	Freundlich			R ²	S _{res}	H ^b	
		K _f (μg ^{1-1/n} (cm ⁻³) ^{1/n} g ⁻¹)	I. C. do K _f ^a	1/n				I. C. do 1/n
Solo	Sor ^c	1,631 ± 0,138	1,333 - 1,929	0,742 ± 0,037	0,663 - 0,822	0,995	0,152	1,212
	Des ^d	6,449 ± 0,216	5,982 - 6,916	0,900 ± 0,089	0,708 - 1,092	0,999	0,071	
Solo + C350P015	Sor	1,615 ± 0,210	1,161 - 2,068	0,797 ± 0,057	0,675 - 0,920	0,988	0,191	2,088
	Des	13,977 ± 2,048	9,552 - 18,402	1,665 ± 0,279	1,061 - 2,269	0,999	0,075	
Solo + C350P030	Sor	1,780 ± 0,142	1,473 - 2,087	0,725 ± 0,035	0,650 - 0,800	0,995	0,151	1,902
	Des	10,516 ± 0,554	9,318 - 11,714	1,379 ± 0,108	1,147 - 1,611	0,999	0,053	
Solo + C600P015	Sor	3,694 ± 0,407	2,815 - 4,573	0,557 ± 0,050	0,450 - 0,664	0,987	0,213	1,995
	Des	14,388 ± 1,318	11,540 - 17,236	1,112 ± 0,192	0,697 - 1,526	0,999	0,079	
Solo + C600P030	Sor	4,605 ± 0,322	3,909 - 5,301	0,538 ± 0,032	0,468 - 0,607	0,996	0,178	1,635
	Des	15,586 ± 0,531	14,440 - 16,732	0,879 ± 0,075	0,713 - 1,041	0,999	0,059	

^a I. C. do K_f: Intervalo de confiança à 95% de probabilidade;

^b H: Coeficiente de histerese, definido como $1/n_{\text{dessorção}}=1/n_{\text{sorção}}$;

^c Sor: Sorção;

^d Des: Dessorção.

A adição do carvão C350 ao solo, independente da porcentagem estudada, não apresentou aumento significativo na sorção do SFZ no solo, o que pode ser confirmado pela comparação dos intervalos de confiança (IC) dos valores de $K_{f_{sor}}$ dos experimentos Solo+C350P015 e Solo+C350P030 com o do solo autêntico (material suplementar, Figura 3S). Os valores de IC dos $K_{f_{sor}}$ dos experimentos Solo+C350P015 e Solo+C350P030 sobrepõem consideravelmente o IC do $K_{f_{sor}}$ obtido para o solo, o que, segundo CUMMING (2009), gera um valor de p grande ($> 0,05$), mostrando que estes valores de $K_{f_{sor}}$ são estatisticamente iguais e que a alteração do solo com até $1,50 \text{ t ha}^{-1}$ de carvão de cana-de-açúcar, obtido a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, não altera o K_f de sorção SFZ no solo.

A alteração do solo com carvão C600 aumentou significativamente a capacidade de retenção do SFZ no solo, o que pode ser confirmado pela não sobreposição dos valores de IC dos $K_{f_{sor}}$ dos experimentos Solo+C600P015 e Solo+C600P030 com os IC do $K_{f_{sor}}$ do solo (material suplementar, Figura 2S) (CUMMING, 2009). Ao se comparar os intervalos de IC dos $K_{f_{sor}}$ dos experimentos Solo+C600P015 e Solo+C600P030 entre si (material suplementar, Figura 2S), verifica-se que estes se sobrepõem em mais de 50% em ambos IC. Segundo CUMMING e FINCH (2005), em uma comparação de duas médias independentes, quando a sobreposição dos IC (a 95% de probabilidade) não ultrapassa a metade da margem média de erro, o valor de p é maior ou igual a 0,05. Desta forma, como o p -valor relacionado à sobreposição IC dos $K_{f_{sor}}$ é maior que 0,05 e pode-se concluir que a porcentagem do carvão (obtido $600 \text{ }^\circ\text{C}$) não apresentou efeito significativo sobre o K_f de sorção do SFZ no solo.

A maior eficiência de carvões, obtidos em maiores temperaturas de pirólise, para melhoramento da capacidade sortiva de solo foi reportada previamente em estudo com outros compostos orgânicos (REN et al., 2016; YU et al., 2010). A maior área superficial e o maior domínio aromático do carvão C600 podem ser os fatores que contribuíram para a maior sorção do SFZ no solo, frente ao carvão C350 (REN et al., 2016).

Os valores de $1/n$ das isotermas são inferiores a 1, indicando que as isotermas obtidas neste trabalho são não-lineares e do tipo L, que sugerem alta afinidade (já no início do processo de sorção) entre o herbicida e o solo (ou solo alterado com biocarvão) (MCBRIDE, 1994). Verificou-se também que a presença do carvão C600 no solo diminuiu significativamente do parâmetro $1/n$. A redução deste parâmetro tem

sido reportada como uma consequência do aumento dos domínios aromáticos do carvão (DA SILVA et al., 2018; WANG et al., 2016b), confirmando a maior efeito do carvão C600 sobre o 1/n (frente ao carvão C350).

Os coeficientes de dessorção de Freundlich ($K_{f_{des}}$) obtidos são maiores que os $K_{f_{sor}}$, sugerindo que a dessorção do SFZ do solo (e solo alterado com os carvões) é provavelmente um processo não favorável (DIONISIO; RATH, 2016). A histerese (H) é um fenômeno que ocorre quando a sorção é quase irreversível e a quantidade de adsorvato que retorna a solução aquosa é baixa (PASSOS et al., 2013). A hipótese de irreversibilidade da sorção do SFZ é ratificada pelos coeficientes de histerese (H, Tabela 5) maiores que 1. Segundo MAMY e BARRIUSO (2007), para que nenhuma histerese ocorra no processo de dessorção o valor de H deve estar entre 0,7 - 1. Valores H próximos à unidade sugerem que a dessorção ocorre logo que o adsorvato é sorvido e, assim, o fenômeno da histerese pode ser desconsiderado.

3.5 Liberação gradual do SFZ em solo e carvões

O potencial dos carvões como suporte para aplicação do SFZ foi investigado por ensaio de dessorções consecutivas. Os ensaios de dessorção foram realizados com amostras de solo fortificados ou solos alterados com carvões (C350 e C600) fortificados com SFZ. A porcentagem de 0,15% foi escolhida por ser um teor suficiente para alterar a capacidade sortiva (quando empregado o carvão C600) e por não haver diferença significativa entre os valores de K_f obtidos com a adição de 0,15% ou 0,30% de carvão no solo (Tabela 5).

A Figura 5 apresenta as isotermas de dessorção e curvas obtidas por meio do ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos para cada modelo são apresentados na Tabela 6.

Figura 5 - Isotermas obtidas nos ensaios de dessorção do SFZ em solo fortificado com o herbicida (A) e em solo alterado com 0,15% dos carvões C350 (B) e C600 (C) fortificados com o herbicida. As isotermas de todos os tratamentos receberam as mesmas massas de iniciais de SFZ. Nas isotermas B e C, o modelo de Freundlich foi ajustado aos dados a partir do segundo nível de concentração, uma vez que o SFZ ficou quase totalmente imobilizado no substrato ($C_s \cong 25 \text{ mg kg}^{-1}$) e em baixa concentração na solução ($C_{aq} \cong 0 \text{ mg L}^{-1}$) no primeiro ponto da isoterma.

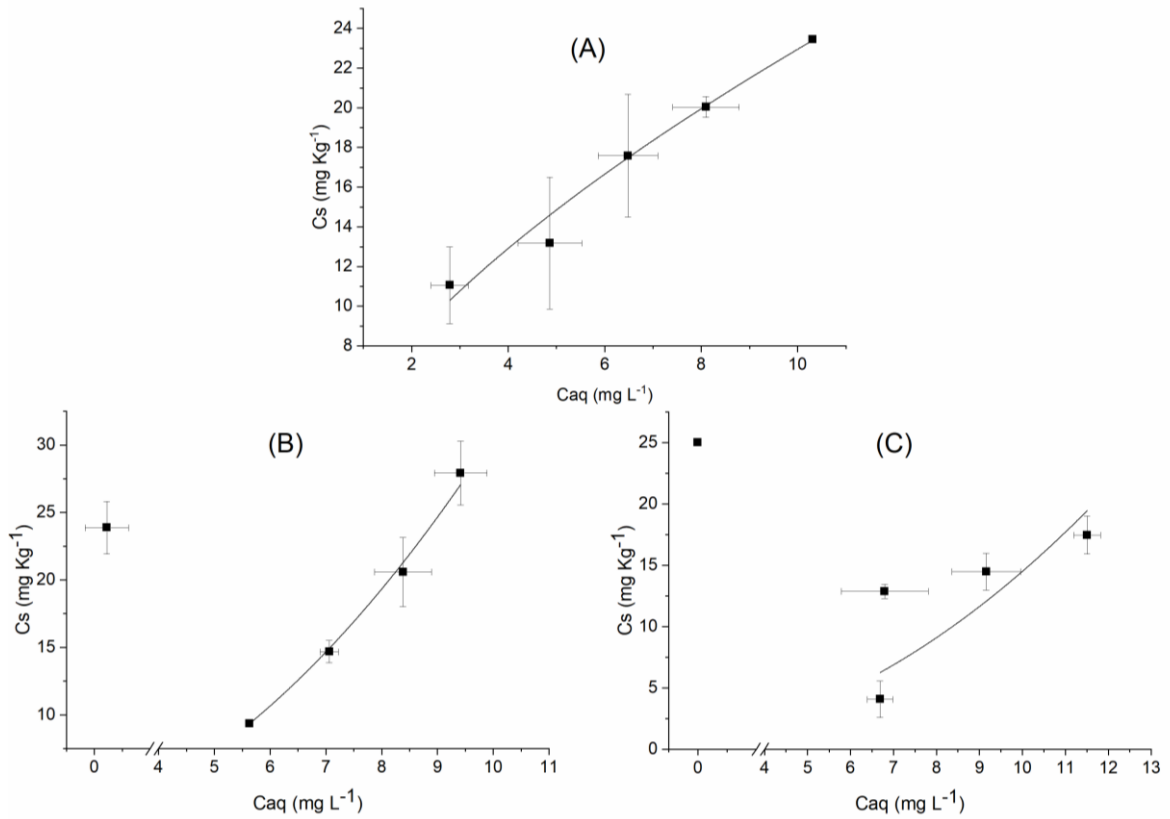


Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de dessorção do SFZ em solos que receberam incorporação direta do herbicida ou alterado com 0,15% de carvões C350 e C600 que receberam a incorporação do SFZ.

Experimento	Freundlich					
	K_f' ($\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{cm}^{-3})^{1/n}\text{g}^{-1}$)	I. C. do K_f' ^a	1/n	I. C. do 1/n ^b	R ²	S _{res}
Solo-SFZ	5,403 ± 0,556	3,634 - 7,172	0,628 ± 0,047	0,479 - 0,777	0,999	0,262
Solo + C350-SFZ	0,262 ± 0,023	0,162 - 0,362	2,069 ± 0,050	1,852 - 2,286	0,998	0,383
Solo + C600-SFZ	0,117 ± 0,312	-1,224 - 1,458	2,091 ± 1,135	-2,787 - 6,981	0,953	2,279

^a I. C. do K_f' : Intervalo de confiança dos K_f' à 95% de probabilidade;

^b I. C. do 1/n: Intervalo de confiança dos 1/n à 95% de probabilidade;

Pode-se verificar nas isotermas obtidas nos experimentos com o SFZ inicialmente incorporado no carvão (Figura 5) comportamento dessortivo completamente diferente daquelas isotermas obtidas nos experimentos sugeridos pela OECD (2000) (Figura 4). Neste estudo o solo apresentou grande capacidade de retenção do SFZ e a quantidade do herbicida livre na solução do solo foi reduzida, o que pode ser confirmado ao compararmos os valores K_f' (Tabela 6) e K_f (Tabela 5). Esta diferença pode estar associada ao fato de que nos ensaios em que o sorvato orgânico se encontra inicialmente em solução aquosa existe competição entre as moléculas de sorvato e do solvente (água) pelos sítios ativos do sorvente (BORISOVER et al., 2008). No experimento em que o SFZ foi incorporado ao solo, o contato entre herbicida e o substrato ocorre em ambiente seco. O solvente (acetona) utilizado para solubilizar o produto comercial que contém o herbicida é, em grande parte, volatilizado e as interações entre SFZ e os sítios sortivos do solo se tornam mais efetivas.

O processo de dessorção nos ensaios com o SFZ incorporado nos carvões pode ser compreendido em duas etapas. Na primeira etapa, que pode ser observada no primeiro ponto da isoterma (massa inicial de SFZ = 0,15 mg) as interações do herbicida com os carvões são grandes o suficiente para a imobilização total do SFZ no C600 (Figura 5C) e quase total no C350 (Figura 5B), o que pode ser justificado pelas altas interações do herbicida com os carvões, dificultando a sua liberação para solução do solo.

Na segunda etapa, a partir do segundo ponto da isoterma (incorporação de 0,225 – 0,45 mg de SFZ nos carvões), o herbicida começa a ser liberado gradativamente com o aumento da concentração inicial do herbicida incorporada no carvão. Isto pode estar associado à saturação dos sítios dos carvões, ao se incorporar massas de SFZ $\geq 0,225$ mg nos carvões, fazendo com que grande parte das moléculas de SFZ fiquem impregnadas na superfície do material sem interações sortivas efetivas e que ao entrarem em contato com a solução do solo são rapidamente solubilizadas. O mesmo não acontece no experimento com solo fortificado, em que o SFZ foi inicialmente distribuído em uma massa de solo ~670 vezes maior que a massa de carvão, havendo sítios sortivos suficientes para interagir com o SFZ e proporcionar uma retenção mais efetiva do herbicida.

Ao se comparar as curvas da Figura 5B e 5C, obtidas após ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais, com as isotermas dos experimentos com a mesma porcentagem e tipo de carvão (apresentados na Figura 4), verifica-se uma diferença no comportamento sortivo do SFZ na mistura solo/carvão, quando o herbicida é, inicialmente, adicionado à solução de CaCl_2 ou incorporado nos carvões. Na primeira situação as isotermas são classificadas como tipo-L ($1/n < 1$, Tabela 5), que indica uma alta afinidade inicial entre as moléculas do SFZ e os sítios sortivos da mistura solo/carvão. Entretanto, com o aumento da concentração do herbicida no solo a intensidade do processo sortivo diminui pela dificuldade de moléculas do herbicida encontrar um sítio sortivo livre (LENG; LEOVEY; ZUBKOFF, 1995; MCBRIDE, 1994).

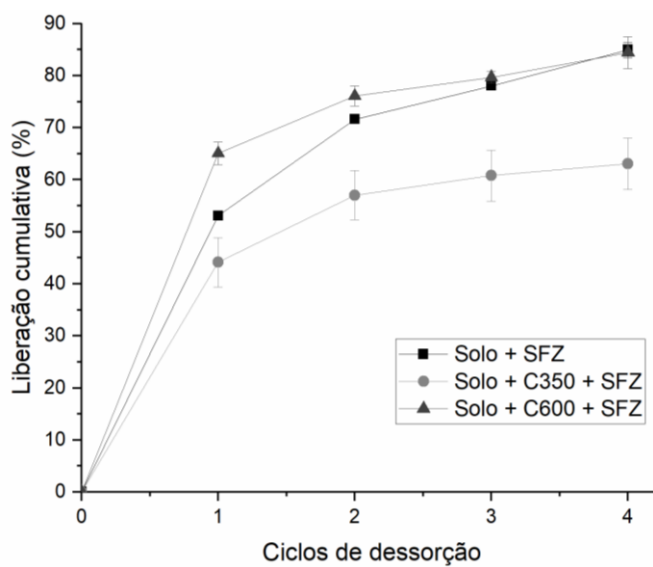
No segundo caso, as isotermas são classificadas como tipo-S ($1/n > 1$, Tabela 6), que sugere alta competição do solvente pelos sítios sortivos (GILES et al., 1960; LENG; LEOVEY; ZUBKOFF, 1995), o que a corrobora a hipótese de liberação do SFZ da fração não-imobilizada na superfície do carvão, após saturação dos sítios sortivos superficiais do carvão (massa de SFZ $\geq 0,225$ mg). Além disto, este tipo de isoterma também é um indício de um processo de sorção cooperativa, no qual as interações intermoleculares do SFZ são mais fortes que as interações entre o herbicida e a solução aquosa, favorecendo a formação de multicamadas do herbicida na superfície do adsorvente à medida que a concentração do herbicida no solo aumenta (GILES et al., 1960; MCBRIDE, 1994).

A comparação entre os valores de K_f' dos experimentos Solo+C350P015 e Solo+C600P015 e os valores de K_f dos experimentos com a mesma porcentagem e tipo de carvão (apresentados na Tabela 5), é dificultada pela grande diferença entre os valores de $1/n$ gerados em cada abordagem experimental, isto porque este parâmetro pondera as unidade dos K_f e K_f' (OECD, 2000), tornando as unidades destes parâmetros muito diferentes. Além disto, não foi possível observar diferenças significativas nos valores de K_f' e $1/n$ para os experimentos com o SFZ incorporado nos carvões C350 e C600.

A liberação gradual do SFZ foi investigada em ensaio de dessorções consecutivas em solo fortificado e solos alterados com 0,15% dos carvões C350 e C600 fortificados com 0,45 mg de SFZ. Esta abordagem experimental nos permitiu uma melhor avaliação do perfil de liberação e reversibilidade da sorção do SFZ nos

substratos citados anteriormente. Os perfis de dessorção cumulativas do SFZ nos substratos são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Liberação cumulativa do SFZ incorporado no solo e nos carvões C350 e C600 (a barra de erro representa o desvio padrão das triplicatas) que foram adicionados ao solo na porcentagem de 0,15%. A massa de SFZ inicial nos tratamentos foi 0,45 mg.



Como pode ser observado na Figura 6, a dessorção inicial do SFZ no solo é de ~50% da massa de herbicida inicialmente incorporada no mesmo, a partir deste ponto a liberação do herbicida é mais rápida que a do SFZ incorporado nos carvões C350 e C600. Os perfis de liberação do herbicida, nos tratamentos em que os carvões foram empregados como suporte, apontam um comportamento de liberação mais lenta do princípio ativo para a solução do solo.

A rápida liberação do SFZ do solo pode estar relacionada à competição das moléculas de água pelos sítios sortivos, em que o herbicida está inicialmente sorvido, durante a saturação do solo com a solução de CaCl_2 (LÜ et al., 2012).

Quando a incorporação inicial do SFZ é sobre os carvões C350 e C600, as moléculas do herbicida, que estão sorvidas nos carvões, se dessorvem e difundem gradualmente na solução do solo. Ao longo do processo de agitação com o solo, as moléculas do herbicida liberadas pelo carvão podem competir pelos sítios sortivos do solo e, assim, a quantidade total de SFZ liberada na solução do solo é reduzida gradualmente (LÜ et al., 2012).

No tratamento em que o SFZ foi incorporado no C350, além de apresentar liberação mais lenta do princípio ativo, teve menor quantidade de herbicida liberada

no primeiro ciclo de dessorção. Isto pode estar associado a maior quantidade de grupos funcionais polares na superfície do carvão C350, o que possibilita maior diversidade de interações intermoleculares com moléculas do SFZ e proporcionar maior retenção do herbicida em condições de saturação (massa inicial de SFZ $\geq 0,225$ mg). Por outro lado, a liberação do herbicida incorporado no carvão C600, apresentou uma maior liberação do SFZ no primeiro ciclo de dessorção, comparado aos demais tratamentos. Isto pode ser relacionado a menor diversidade de interação entre o herbicida e o carvão. Este possui menor polaridade e possibilita interações majoritariamente hidrofóbicas com herbicida, diminuindo a retenção do herbicida em condições de saturação. Posteriormente, a taxa de liberação do herbicida é menor que a do solo fortificado. Assim, estes resultados mostram o potencial destes carvões no controle da liberação do SFZ em solos.

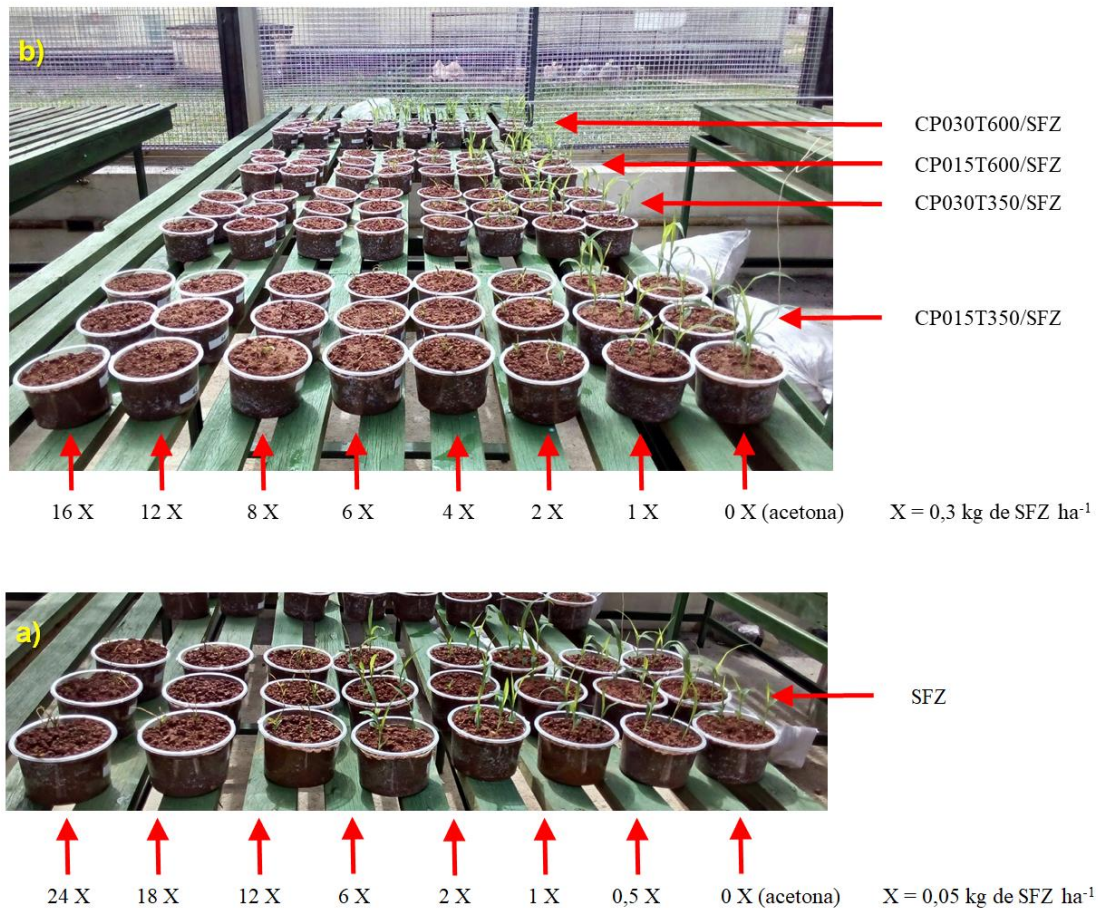
3.6 Avaliação da eficiência agrônômica do SFZ incorporado nos carvões por bioensaios

O bioensaio mostrou-se eficiente para avaliação do potencial agrônômico do carvão como suporte para aplicação do herbicida SFZ, bem como, para mostrar o efeito da relação carvão/SFZ e do tipo de carvão (temperatura em que foi pirolisado) sobre a eficiência do herbicida. A eficiência do SFZ nos tratamentos foi avaliada com base nos sintomas de intoxicação (fitotoxicidade) causados pelo herbicida à planta indicadora no 14^o DAE. Imagens do bioensaio aos 14 DAE e 21 DAE são apresentadas nas Figuras 7 e 4S, respectivamente.

Na Figura 8 são apresentadas as curvas de fitotoxicidade das plantas de sorgo, aos 14 DAE, em função das doses de sulfentrazone incorporado nos diferentes substratos. Os dados foram expressos em relação à testemunha sem aplicação do herbicida. As equações e os valores de C_{50} , obtidos por meio do ajuste do modelo Seefeldt et al. (1995) aos dados experimentais dos diferentes tratamentos são apresentadas na Tabela 7.

Os controles de cada tratamento mostraram que a acetona, solvente utilizado para preparo das emulsões do herbicida comercial, não causou nenhum efeito fitotóxico nas plantas de sorgo (Figura 7).

Figura 7 - Efeito da forma de aplicação do SFZ na disponibilidade do princípio ativo para plantas de sorgo, aos 14 DAE. a) incorporação direta do SFZ no solo e b) tratamentos em que o SFZ foi previamente incorporado em diferentes massas dos carvões C350 e C600 (porcentagem 0,15 e 0,30%, em relação ao solo).

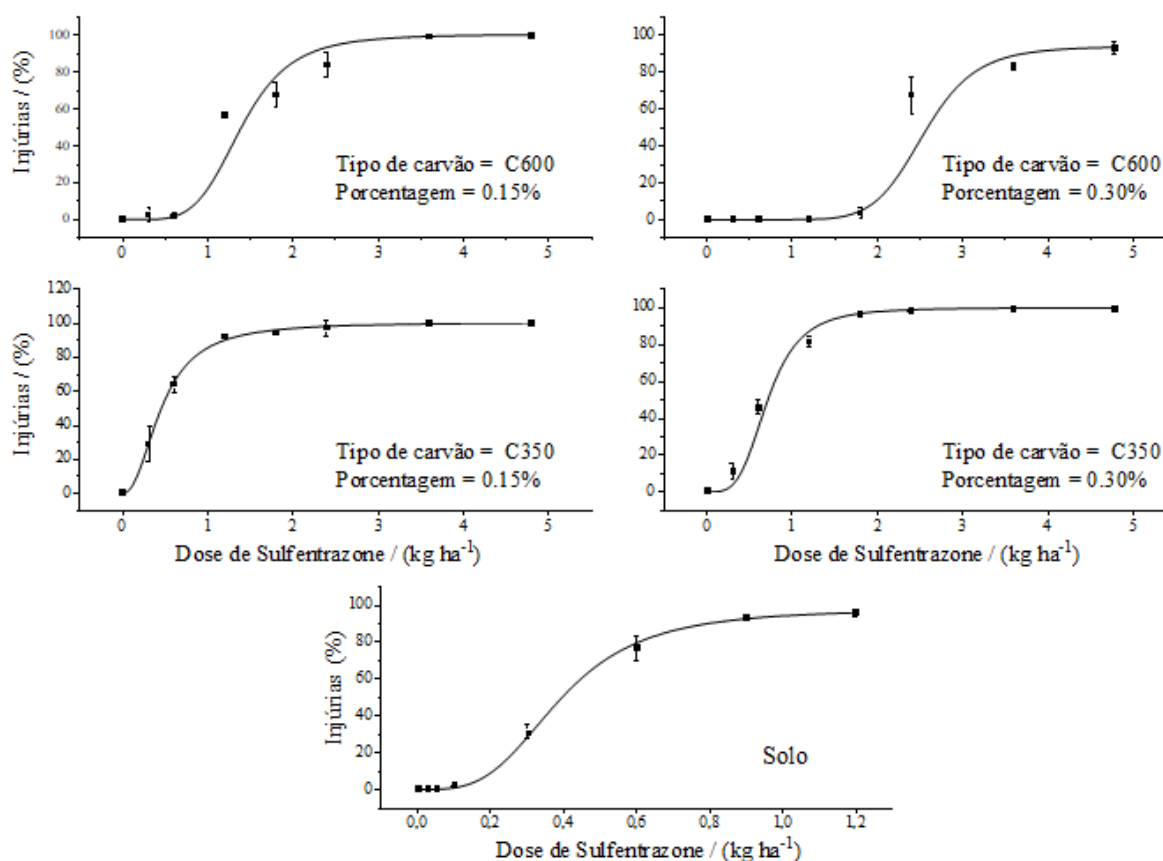


Como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 7, a dose de SFZ necessária para causar 50% de intoxicação nas plantas indicadoras, no tratamento em que o herbicida foi incorporado no solo (Solo-SFZ), foi 0,392 kg ha⁻¹. A incorporação do herbicida em 0,15% (m/m) do carvão C350 não apresentou alteração significativa sobre a capacidade do SFZ de controlar a planta indicadora ($C_{50} = 0,482$ kg ha⁻¹). Isto pode ser confirmado pela sobreposição entre os intervalos de confiança da C_{50} deste tratamento e do Solo-SFZ (Figura 5S).

Os demais tratamentos apresentaram alterações significativas na eficiência do SFZ para controlar as plantas de sorgo, sendo necessário aumentar a quantidade de princípio ativo necessário para causar injúrias nas plantas ($C_{50} \geq 0,713$ kg ha⁻¹). A não sobreposição do intervalo de confiança do tratamento Solo-SFZ com os tratamentos

Solo+C350P030-SFZ, Solo+C600P015-SFZ e Solo+C600P030-SFZ (Tabela 7 e Figura 5S), confirmam esta diferença (CUMMING, 2009).

Figura 8 – Curva dose-resposta da *Sorghum bicolor* (como porcentagem de injúria em relação ao controle) aos 14 dias após a emergência, em substratos que receberam a incorporação de doses crescentes de SFZ, incorporado diretamente no solo ou previamente incorporado em diferentes massas de carvões C350 e C600 (porcentagens 0,15% e 0,30%, em relação ao solo).



Os tratamentos empregando o carvão C600 mostraram o baixo potencial do uso do material como suporte para aplicação direcionada do SFZ. Nestes tratamentos, a quantidade do princípio ativo, necessária para apresentar efeitos tóxicos nas plantas bioindicadoras, foi ainda maior que a aplicação direta do herbicida no solo ou quando utilizado o carvão C350 como suporte. Isto pode ser justificado pela grande capacidade do C600 em imobilizar o SFZ em sua superfície em baixas concentrações ($\leq 16,67 \text{ mg g}^{-1}$, Figura 5), visto que as faixas de concentração do princípio ativo incorporado nos carvões para construção da curva de dose-resposta foram de 0,05 -

0,8 mg g⁻¹ e 0,1-1,6 mg g⁻¹, respectivamente, para as porcentagens de carvões equivalente a 0,30 e 0,15%.

O aumento da porcentagem do carvão C600 também contribuiu para aumento da C₅₀ (Tabela 7), o que pode estar associado ao aumento da quantidade de sítios sortivos em uma maior massa de carvão, elevando a capacidade de retenção do herbicida (DA SILVA et al., 2018).

A redução da biodisponibilidade de herbicidas em solos alterados com carvão, bem como o efeito da porcentagem de alteração, tem sido relatada na literatura (DA SILVA et al., 2019; LIU et al., 2016; NAG et al., 2011). No entanto, vale ressaltar que neste trabalho o herbicida foi aplicado no solo empregando o carvão como suporte, o que ainda não foi relatado na literatura. LIU e colaboradores (2016) mostraram que a adição de carvão de casca de arroz reduziu a toxicidade do SFZ para plantas de *Oryza sativa* em diferentes solos. DA SILVA e colaboradores (2019) observaram a redução da lixiviação e toxicidade do herbicida clomazone, para plantas de sorgo, em solo alterado com carvão de bagaço de cana-de-açúcar, produzido a 400 °C. NAG e colaboradores (2011) verificaram a menor eficácia dos herbicidas atrazine e trifluralin para o controle de azavém anual em solos alterados com até 1% de carvão de palha de trigo, tendo este feito potencializado com o aumento da porcentagem de carvão.

Tabela 7 – Concentrações de SFZ necessárias para causar 50% de fitotoxicidade das plantas de nos tratamentos com o princípio ativo aplicado diretamente no solo ou empregando diferentes massas (porcentagem 0,15 e 0,30%, em relação ao solo) dos carvões C350 e C600 como suporte para aplicação do SFZ.

Tratamento	Equação	C50 (kg ha ⁻¹)	I. C. da C50	R ²
Solo-SFZ^a	$Y = 98,011 + (-0,009-98,011)/(1 + (x/0,391)^{3,414})$	0,392 ± 0,016	0,347 - 0,435	0,999
Solo+CP015T350-SFZ^b	$Y = 100,82 + (3,486 \times 10^{-6} - 100,82)/(1 + (x/0,482)^{2,217})$	0,482 ± 0,148	0,072 - 0,893	0,999
Solo+CP030T350-SFZ^c	$Y = 99,950 + (9,804 \times 10^{-6} - 99,950)/(1 + (x/0,713)^{3,691})$	0,713 ± 0,065	0,532 - 0,894	0,999
Solo+CP015T600-SFZ^d	$Y = 100,50 + (0,019 - 100,50)/(1 + (x/1,395)^{4,802})$	1,395 ± 0,181	0,893 - 1,897	0,999
Solo+CP030T600-SFZ^e	$Y = 93,889 + (-0,028 - 93,889)/(1 + (x/2,547)^{8,400})$	2,547 ± 0,171	2,072 - 3,022	0,999

^a Amostra de solo fortificada diretamente com o SFZ.

^b Solo com adição 0,15% de carvão obtido a 350 °C fortificado com SFZ.

^c Solo com adição 0,30% de carvão obtido a 350 °C fortificado com SFZ.

^d Solo com adição 0,15% de carvão obtido a 600 °C fortificado com SFZ.

^e Solo com adição 0,30% de carvão obtido a 600 °C fortificado com SFZ.

3.7 Implicações

Os resultados deste estudo têm consequências agronômicas diretas e implicações ambientais. O carvão C350 pode ser adicionado ao solo até a taxa de $0,75 \text{ t ha}^{-1}$ (até 0,15%) sem que haja alteração na disponibilidade do SFZ no solo e seja necessária aplicação de concentrações mais altas do herbicida para obter o nível desejado de controle de ervas daninhas, o que pode acarretar em maior custo para o produtor e risco ambiental. Este carvão, nesta proporção (0,15%), também mostrou ter o potencial para ser empregado como suporte para liberação controlada do SFZ, sem prejuízo na eficiência do herbicida, e que possivelmente pode refletir na redução de sua perda por volatilização e lixiviação (WEN et al., 2017).

Por outro lado, o uso de 0,30% do carvão C350 e o emprego do C600 (em 0,15% ou 0,30%), como suporte do SFZ, diminuíram a eficácia do herbicida, podendo causar uma subdosagem (concentração de aplicação menor que a necessária) do princípio ativo e resultar na necessidade da aplicação de maior dose para o controle das plantas daninhas em razão da maior sorção do herbicida pelos coloides da mistura solo/carvão. Este ajuste nas doses a serem aplicadas poderá ser feito com base na porcentagem e no tipo de biocarvão adicionado ao solo (NAG et al., 2011), o que pode resultar em maiores custo para o produtor e maior risco ambiental. Entretanto, o uso dessa tecnologia poderá viabilizar a utilização desse herbicida em solos onde a sua sorção é extremamente baixa e o sua aplicação, neste caso, resultaria em perda da eficiência agronômica e sérios riscos ambientais.

Novos estudos devem ser realizados para avaliação da lixiviação e persistência do SFZ incorporado no carvão C350 para ratificar o potencial do material agronômico e ambiental do material, comparado à aplicação convencional. A aplicação deste novo material em finas camadas superficiais do solo poderia concentrar o princípio ativo nesta camada, evitando que este permeie para camadas mais profundas do solo e coloque em risco os reservatórios de águas subterrâneas.

4 Conclusões

Este estudo mostrou o efeito da presença de carvões C350 e C600 na alteração do comportamento sortivo do SFZ em um LVA e o potencial do uso destes carvões como suporte para controle da liberação do SFZ em solo. A adição de até 0,30% do carvão C350 não alterou a sorção do SFZ, por outro lado a adição de apenas 0,15% do carvão C600 foi suficiente para aumentar a retenção do herbicida no solo. Os ensaios de dessorção mostraram que o processo de sorção-dessorção do SFZ no solo apresenta comportamento histerético e a intensidade deste fenômeno é aumentada com alteração do solo com os carvões C350 e C600. A retenção do herbicida foi maior quando este foi incorporado no substrato seco. Os ensaios de dessorção contínua mostraram que a dessorção do SFZ no solo é reversível e que os carvões C350 e C600 apresentaram potencial para controlar a liberação herbicida no solo. Apenas o carvão C350, empregado em porcentagem de 0,15%, apresentou potencial agrônômico para atuar como suporte do SFZ, por não alterar a quantidade de princípio ativo necessária para controlar as plantas indicadoras, comparada à aplicação direta do herbicida no solo. Novos estudos são necessários para melhor avaliação dessa tecnologia em solos onde a sorção desse herbicida é extremamente baixa e sua aplicação resultaria em sérios riscos ambientais.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMEDNA, M. et al. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 75, n. 1, p. 117–124, 1997.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, n. November 2012, p. 593–597, 2013.

ANVISA. **Resolução da diretoria colegiada nº 166, de 24 de julho de 2017**.D.O.U. - Diário Oficial da União, , 2017. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf>>

BORISOVER, M. et al. Organic sorbate-organoclay interactions in aqueous and hydrophobic environments: Sorbate-water competition. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 19, p. 7201–7206, 2008.

CHEN, B.; ZHOU, D. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 14, p. 5137–5143, 2008.

CUMMING, G. Inference by eye: Reading the overlap of independent confidence intervals. **Statistics in Medicine**, v. 28, n. 2, p. 205–220, 2009.

CUMMING, G.; FINCH, S. Inference by eye confidence intervals and how to read pictures of data. **American Psychologist**, v. 60, n. 2, p. 170–180, 2005.

DA SILVA, M. et al. Effect of the Incorporation of Sugarcane Bagasse Biochar in Leaching and Bioavailability of Clomazone in Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2386–2394, 2019.

DA SILVA, M. R. F. et al. Impact of percentage and particle size of sugarcane biochar on the sorption behavior of clomazone in Red Latosol. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 90, n. 4, p. 3745–3759, 2018.

DIONISIO, A. C.; RATH, S. Abamectin in soils: Analytical methods, kinetics, sorption and dissipation. **Chemosphere**, v. 151, p. 17–29, 2016.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLOS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–19, 2017.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, RJ: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997.

FREITAS, M. A. . et al. Sulfentrazone sorption in different types of soil by bioassays. **Planta Daninha**, v. 32, p. 385–392, 2014.

GÁMIZ, B. et al. Biochar Soil Additions Affect Herbicide Fate: Importance of Application Timing and Feedstock Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 3109–3117, 2017.

GILES, C. H. et al. 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**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GONÇALVES, G. DA C.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 178–186, 2016.

GONZÁLEZ, M. E. et al. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 446–453, 2015.

HLAVÁČIKOVÁ, H. et al. Two types of biochars: one made from sugarcane bagasse, other one produced from paper fiber sludge and grain husks and their effects on water retention of a clay, a loamy soil and a silica sand. **Soil and Water Research**, v. 14, n. 2, p. 67–75, 2019.

IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 – Teste para avaliação de mobilidade**, 1990.

IUPAC. **Pesticide Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/601.htm>>. Acesso em: 1 out. 2019.

JIANG, S. et al. Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 2, p. 403–415, 2017.

JINDO, K. et al. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 3421–3429, 2009.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LENG, M. L.; LEOVEY, E. M. K.; ZUBKOFF, P. L. **Agrochemical Environmental Fate: State of the Art**. [s.l.] CRC Press, 1995.

LIU, K. et al. Reduced sulfentrazone phytotoxicity through increased adsorption and anionic species in biochar-amended soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9956–9963, 2016.

LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, p. 275–278, 2008.

LÜ, J. et al. Use of rice straw biochar simultaneously as the sustained release carrier of herbicides and soil amendment for their reduced leaching. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 26, p. 6463–6470, 2012.

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.

MAMY, L.; BARRIUSO, E. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 1, p. 174–187, 2007.

MAPA. **Agrofit**. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 24 maio. 2018.

MASKI, D.; DURAIRAJ, D. Effects of charging voltage, application speed, target height, and orientation upon charged spray deposition on leaf abaxial and adaxial surfaces. **Crop Protection**, v. 29, n. 2, p. 134–141, 2010.

MCBRIDE, M. B. Organic Pollutants in Soils. In: **Environmental Chemistry of Soils**. New York, NY: Oxford University Press, 1994. p. 406.

MUKOME, F. N. D. et al. Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61,

p. 2196–2204, 2013.

NAG, S. K. et al. Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. **Chemosphere**, v. 84, n. 11, p. 1572–1577, 2011.

OECD. **Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method**. [s.l.] OECD, 2000.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 8, p. 646–650, 2013.

PERUCHI, L. M.; FOSTIER, A. H.; RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**, v. 119, p. 310–317, 2015.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2–13, 2009.

POCH, J.; VILLAESCUSA, I. Orthogonal distance regression: A good alternative to least squares for modeling sorption data. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 490–499, 2012.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 1 maio 2009.

REN, X. et al. The changes in biochar properties and sorption capacities after being cultured with wheat for 3 months. **Chemosphere**, v. 144, p. 2257–2263, 2016.

SANTE. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. **European Commission Directorate-General for Health and Food Safety - SANTE/11813/2017**, p. 1–46, 2017.

SCHMIDT, H. P. et al. Biochar-Based Fertilization with Liquid Nutrient Enrichment: 21 Field Trials Covering 13 Crop Species in Nepal. **Land Degradation and Development**, v. 28, n. 8, p. 2324–2342, 2017.

SOLAR, J. et al. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody

biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416–423, 2016.

SUN, L. et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 300–308, 2015.

SUN, X. et al. Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 9, p. 1423–1435, 2017.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501–2510, 2011.

UCHIMIYA, M. et al. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: Impact of pyrolysis temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5035–5044, 2012.

USEPA. **Fact Sheet for Sulfentrazone**. Disponível em: <https://www3.epa.gov/.../chem.../fs_PC-129081_27-Feb-97.pdf>. Acesso em: 24 maio. 2018.

WANG, P. et al. Experimental and theoretical studies on methylene blue and methyl orange sorption by wheat straw-derived biochar with a large surface area. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 43, p. 30196–30203, 2016a.

WANG, Z. et al. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 144, p. 285–291, 2016b.

WEN, P. et al. Microwave-Assisted Synthesis of a Novel Biochar-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Enhanced Water-Retention Capacity. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 8, p. 7374–7382, 2017.

WU, C. et al. Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 1524–1532, 2011.

WU, H. et al. Release of soluble elements from biochars derived from various biomass

feedstocks. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 1905–1915, 2016.

WU, S. et al. Role of biochar on composting of organic wastes and remediation of contaminated soils—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 20, p. 16560–16577, 2017.

XU, C.; LIU, W.; SHENG, G. D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. **Science of the Total Environment**, v. 392, n. 2–3, p. 284–289, 2008.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, Y. et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6736–6741, 2004.

YU, X. et al. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 615–620, 2010.

YU, X. Y. et al. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 85, p. 1284–1289, 2011.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHELEZOVA, A.; CEDERLUND, H.; STENSTRÖM, J. Effect of Biochar Amendment and Ageing on Adsorption and Degradation of Two Herbicides. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 6, 2017.

6 MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 1S - Concentrações de SFZ incorporadas no solo e nos carvões C350 e C600 nas amostras utilizadas para obtenção das isotermas de dessorção em ensaios que o herbicida foi aplicado diretamente sobre o solo ou na superfície dos carvões.

Solo-SFZ ^a	C350P015-SFZ ^b	C600P015-SFZ ^c	
Concentração do i. a. ^d / (mg g ⁻¹)			massa de SFZ ^e / mg
0,0250	16,7	16,7	0,150
0,0375	25,0	25,0	0,225
0,0500	33,3	33,3	0,300
0,0625	41,7	41,7	0,375
0,0750	50,0	50,0	0,450

^a Incorporação do SFZ realizada diretamente sobre o solo (6,000g).

^b Incorporação do SFZ em 0,15% (0,009 g) de carvão C350.

^c Incorporação do SFZ em 0,15% (0,009 g) de carvão C600.

^d i. a. – Ingrediente ativo.

^e massa de SFZ incorporada no substrato.

Tabela 2S – Propriedades e composição elementar dos carvões de obtidos em diferentes temperaturas.

Propriedade	Biomassa	C350	C600
pH		8,26	9,63
pH _{pcz}		4,97	4,76
Área superficial estimada (m ² g ⁻¹)		84,8	330,8
Composição:			
C (%m/m)	45,50	76,50	87,30
H (%m/m)	6,25	3,34	1,50
N (%m/m)	0,24	0,46	0,30
O (%m/m)	44,30	14,10	5,69
Razão molar H/C	1,63	0,52	0,20
Razão molar (N+O)/C	0,74	0,14	0,05

Figura 1S – Determinação do pH_{pcz} nas amostras dos carvões C350 (a) e C600 (b).

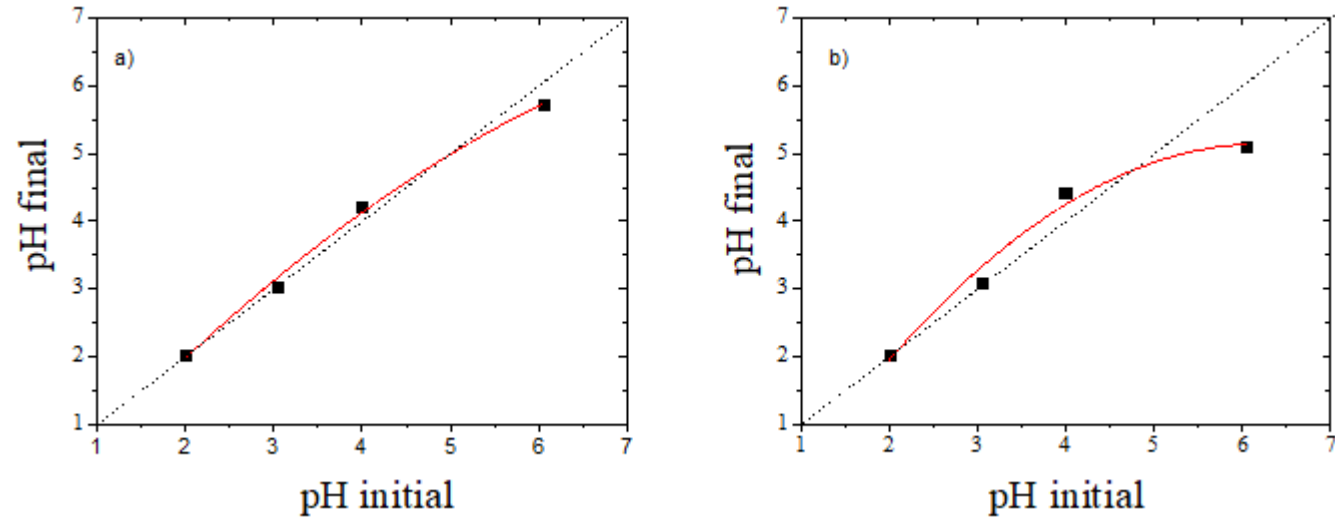


Figura 2S – Curva analítica obtida pelo método de padronização externa para determinação de SFZ em extratos de solo preparados em CaCl_2 , e seu gráfico de resíduo.

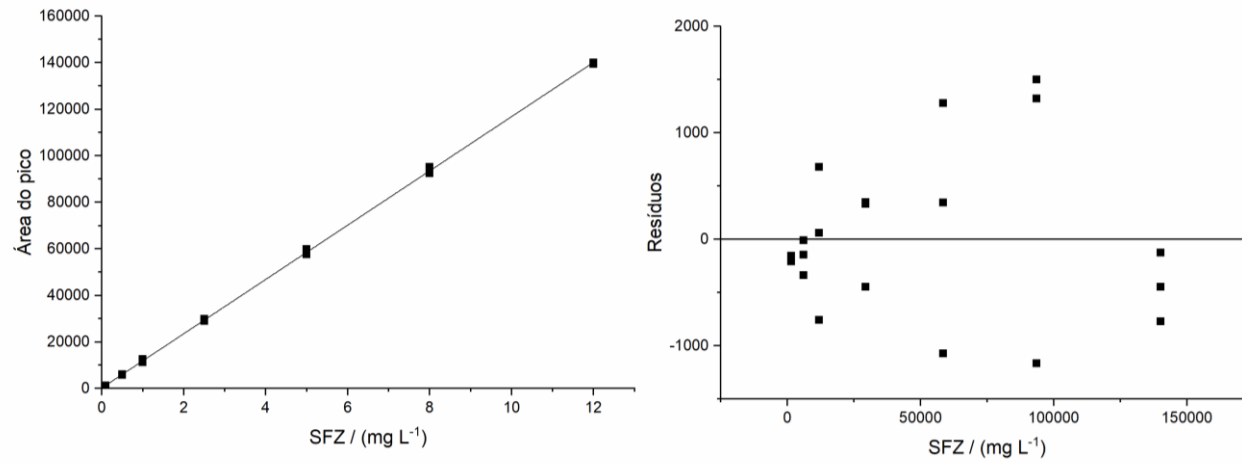


Figura 3S – Coeficientes de Freundlich com seus intervalos de confiança à 95% de probabilidade. Note que os tratamentos Solo+C600P015 e Solo+C600P030 apresentam margens de erros (um braço do IC) iguais a 0,76 e 0,63, respectivamente, e que estas se sobrepõem em intervalo igual a 0,52, que corresponde a sobreposição de 76% de IC₁ e 95% de IC₂.

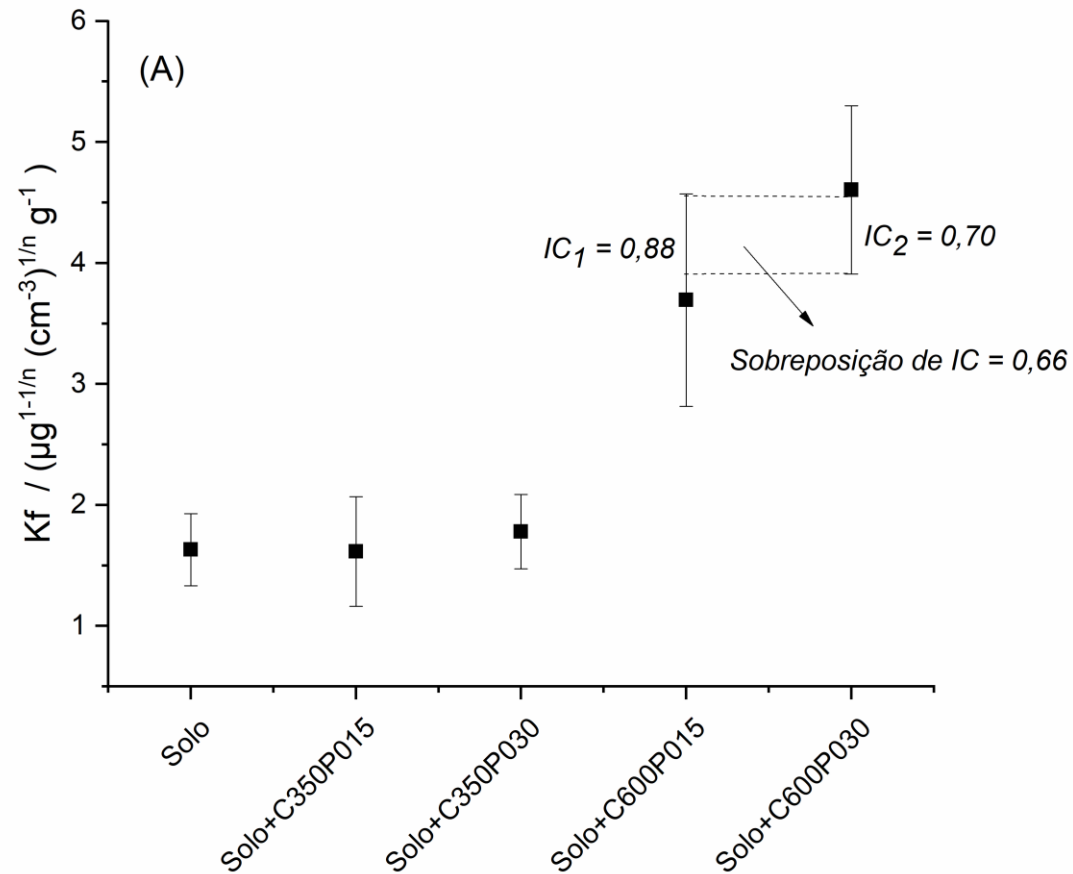


Figura 4S - Efeito da forma de aplicação do SFZ na disponibilidade do princípio ativo para plantas de sorgo, aos 21 DAE. a) incorporação direta do SFZ no solo e b) tratamentos em que o SFZ foi previamente incorporado em diferentes massas dos carvões C350 e C600 (porcentagens 0,15 e 0,30%, em relação ao solo).

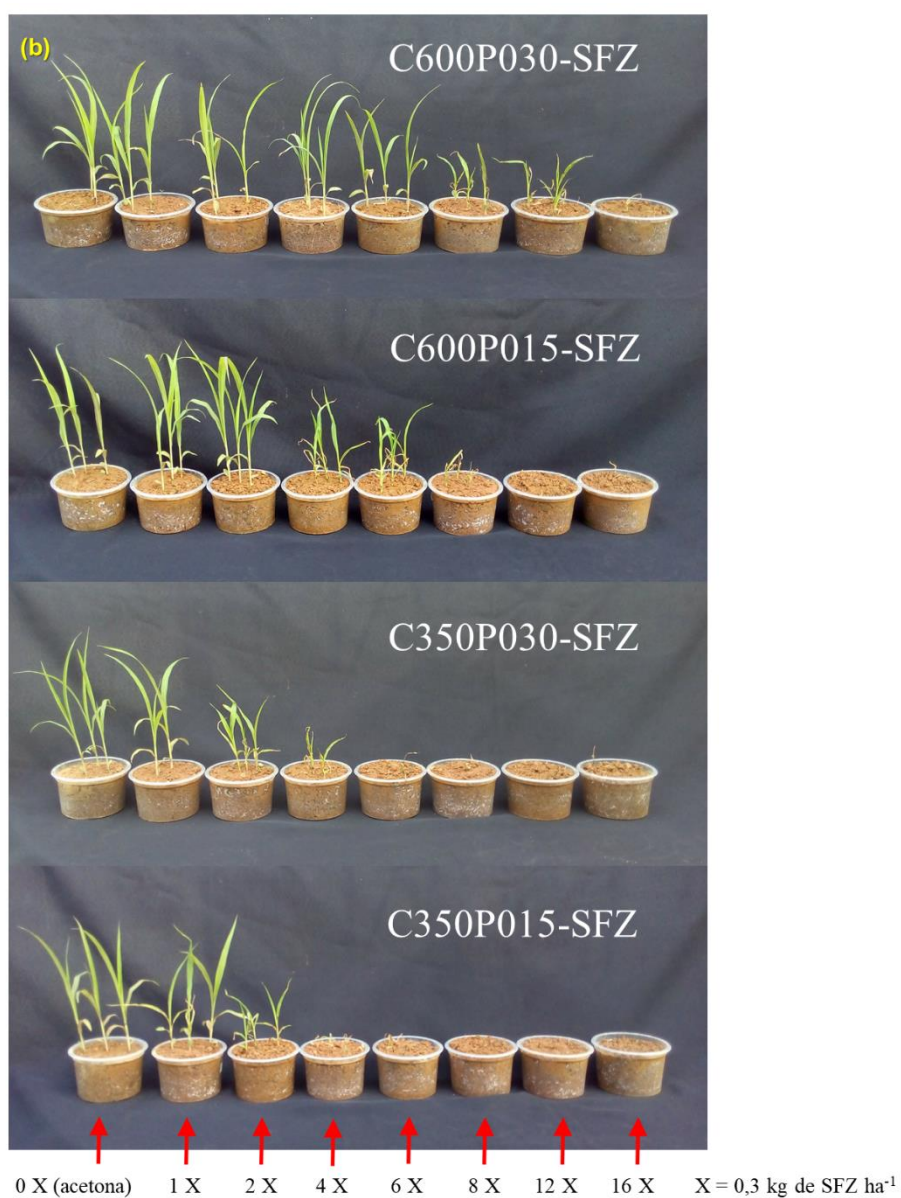
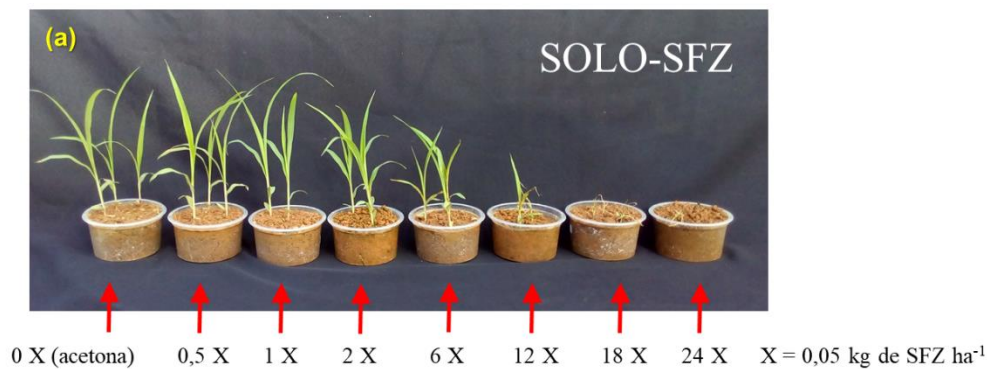
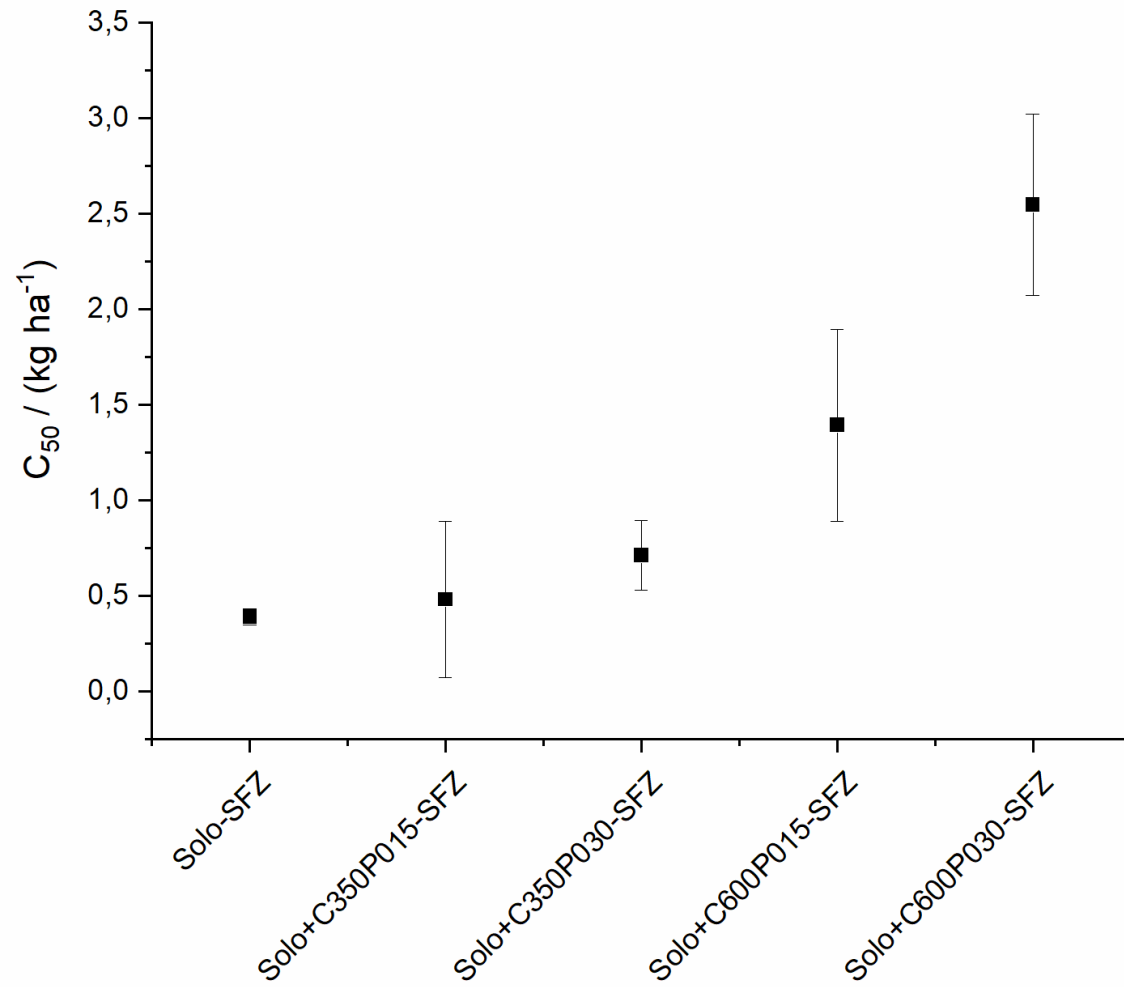


Figura 5S – C_{50} dos tratamentos com SFZ incorporado nos substratos (solo ou carvões C350 ou C600) com seus intervalos de confiança à 95% de probabilidade



CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho mostrou que é possível, por meio do ajuste da temperatura e tempo de pirólise e granulometria da biomassa, obter carvões de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes composições (elementar e química imediata), características físico-químicas (pH, área superficial e índices de polaridade e aromaticidades), resistência mecânica (friabilidade) e capacidade de sorção do corante azul de metileno. A temperatura de pirólise foi o fator que apresentou maior impacto sobre as características dos carvões. O tempo de pirólise e a granulometria da biomassa apresentaram efeitos secundários apenas sobre o pH e a remoção do AM pelos carvões.

A alteração do solo com apenas 0,15% do carvão obtido a 600 °C foi o suficiente para aumentar a sorção no SFZ no mesmo, o que pode reduzir eficiência do herbicida sulfentrazone, mesmo com a adição de pequenas quantidades deste material no solo. Este efeito foi potencializado com o aumento da massa deste carvão adicionada ao solo. Solos alterados com até 0,30% do carvão obtido a 350 °C não alteraram significativamente a capacidade sorção do solo, mostrando o menor risco da aplicação deste material na alteração da eficiência do herbicida.

A incorporação do sulfentrazone nos carvões reduziu a taxa de liberação do princípio ativo para a solução do solo. O carvão obtido a 350 °C foi o que apresentou maior potencial para atuar como suporte para liberação controlada do herbicida, pois além de controlar a liberação princípio ativo, não demandou maior quantidade do defensivo para controlar plantas de *Sorghum bicolor*, comparado à aplicação direta do herbicida no solo.