

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão**

**Letícia de Pierri**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba  
2018**

**Letícia de Pierri**  
**Engenheira Agrônoma**

**Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão**  
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:  
Profa. Dra. **JUSSARA BORGES REGITANO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em  
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de  
Plantas

**Piracicaba**  
**2018**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**  
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Pierri, Letícia de

Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão /  
Letícia de Pierri. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de  
2011. - - Piracicaba, 2018.

88 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Pesticida 2. *Biochar* 3. Retenção 4. Dissipação I. Título.

**Dedico à minha família... fundamento de todo amor, incentivo e perseverança em minha vida.**

**Aos meus avós:**

Alzira Marques Cazarotti    Maria Lara Pierri

Oscar Cazarotti                Paulino Pierri

*(in memoriam)*

**OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por sua infinita bondade em me conceder saúde, força e discernimento para chegar até aqui. E à Nossa Senhora Aparecida, minha fiel intercessora, por nunca cessar em seu cuidado de mãe.

Aos meus pais, Osvercio e Aparecida, por serem o referencial de amor em minha vida. Agradeço infinitamente por seu apoio, incentivo e compreensão. Por vocês acreditarem e torcerem por mim, por suas orações e carinhos, por representarem o lar e o colo que sempre posso voltar. Aos meus amados irmãos, Léia e Éric, que desde quando me entendo por gente são meus maiores exemplos. Muito obrigada por todas as caronas, conselhos, encorajamento, broncas e afins... pelo investimento que fizeram em minha formação e por todo amor e cuidado que sempre tiveram por mim. Agradeço também às minhas queridas companheiras de quatro patas, Zoinha (meu anjinho) e Pinduca, por seu amor puro e incondicional, pelos lambejos e por trazerem alegria e cor à minha vida. Para a minha família, dedico todo o esforço e mérito deste trabalho. Amo vocês mais que tudo!

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jussara B. Regitano, orientadora deste trabalho e que tenho a felicidade de ter a amizade e o carinho. Muito obrigada por ter aberto as portas para mim, me oferecido oportunidades únicas de crescimento profissional e pessoal. Minha eterna gratidão por acreditar em meu trabalho e incentivar cada passo dessa caminhada.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo P. Cerri, pela parceria em nos conceder os biocarvões e por todo o seu apoio e solicitude na co-orientação deste trabalho. Agradeço também aos demais professores do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, com quem tive imenso privilégio do convívio e das aulas, em especial aos professores Tiago O. Ferreira, Marcelo Alves, Antonio C. Azevedo, Luis Reynaldo F. Alleoni, Antonio R. Dechen, Quirino A. de C. Carmello, Paulo S. Pavinato e Pablo Vidal-Torrado. Ao prof. Pablo, meu especial agradecimento pela indicação dos locais de coleta de solo e por todas as dicas e boas conversas sobre o fusquinha.

Aproveito a oportunidade para agradecer a todos os professores que tive em minha vida, desde os que me alfabetizaram com carinho e paciência até aqueles que me ajudaram a desenvolver senso crítico e científico. De maneira singular, agradeço a todos os professores do Em Ação e ao Prof. Dr. Volnei Pauletti, que é um grande incentivador da minha carreira e em quem busco sempre me espelhar.

À Gloriosa ESALQ/USP, por ter sido a minha casa nestes últimos quatro anos, e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, por esta incrível oportunidade de aprendizado e aperfeiçoamento. Meus sinceros agradecimentos a todos os funcionários e técnicos do Departamento de Ciência do Solo, especialmente a Anderson L. Scarazate e Dorival Grisoto, por toda a ajuda no laboratório e nas coletas de solo; Luiz A. Silva Junior, Denise L. C. Mescolotti, Luis Fernando Baldesin e Eleusa C. Bassi, pelo apoio nas análises de solo; Marta S. de Campos e Célia R. Natalio, pelo auxílio administrativo; Denise e Larissa, pelos sorrisos contagiantes na portaria; e Marta C. R. dos Santos (Martinha), pelos cafézinhos que nos mantiam diariamente.

Ao Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, na pessoa do prof. Dr. Valdemar L. Tornisielo, que gentilmente abriu as portas para que este trabalho pudesse ser realizado. Agradeço de uma maneira muito especial a Rodrigo F. Pimpinato e Carlos A. Dorelli pela inestimável ajuda durante os experimentos. Também aos colegas Graziela, Kássio e Bianca pelos bons momentos no laboratório.

Ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do CENA, especialmente a Lilian A. de Campos Duarte, Ralf de Araújo e José V. de Souto, pelo auxílio nas determinações de carbono orgânico dissolvido.

Ao Prof. Dr. Ricardo Victoria Filho do Departamento de Produção Vegetal da Esalq, por sua ajuda na instalação e condução do experimento de eficiência de controle. Agradeço ainda ao pesquisador Roberto de Toledo, por ter me auxiliado e esclarecido dúvidas referentes ao experimento.

À Helena Chamma do Laboratório de Sementes da Esalq, pela gentileza no suporte dado durante a avaliação das sementes de braquiária.

À Usina São Francisco, por gentilmente possibilitar a coleta de solo.

Ao Danilo, por sua valorosa ajuda com a estatística.

Aos meus queridos amigos-irmãos Lucas Rafael Lommez, Adijailton J. de Souza, Altina L. Nascimento, Juliana Costa, Everthon Figueredo e Mayra Maniero, pelo suporte, risadas, momentos de descontração, alegrias e pelos desafios compartilhados na salinha! Ao Lucas eu agradeço especialmente, por ser este ser humano maravilhoso e amigo de todas as horas! À Tina e ao Dija, por todo o companheirismo, carinho e apoio fundamentais! Vocês estarão sempre em meu coração e pensamentos!

Agradeço as minhas amadas amigas: Eloá M. Araújo, Alexys G. F. Boim, Glêvia K. Lima, Luciana A. Garcia, Mariana Niederheitmann e Taciana M. A. Kuhn, por todo o carinho, pelas conversas e incentivos, pelas alegrias e tristezas neste período do doutorado! Sem o apoio de vocês, nada teria sido possível! Amo cada uma de vocês, estaremos sempre juntas!

Aos amigos de Pós-Graduação: Elízio, Cíntia, Flávio, João, Ruan, Sheila, Rafaela, Talita, Marina, Débora, Matheus, Fred, Arnaldo, Amin, Yas, Daniele, Acácio, Aijânio, Cristiano, Caio, Dorotéia, Bruna, Ana Paula, Aline, Wilfrand, Valdevan, Marta, Marcos, Tales, Tatiana, Renata, Élcio, Ioná, Thaís, Sarah, Mariana, Mariane, Marina, Hugo, Sara, Isabela, Gabriel, Danilo, Lucas e Geraldo. Muito obrigada por fazerem tudo ser mais leve e mais feliz!

Minha gratidão à Larissa e Amanda, queridas amigas e companheiras de apartamento! Compartilhamos momentos maravilhosos no apê 201 e com certeza vocês fizeram minha vida muito mais alegre em Piracicaba!

Agradeço também aos amigos de outros carnavais... Isabele, Fernanda, Bruna, Murilo, Maico, Thiago, Giovana, Julierme, Bia, Eloi, Nádia, cunhada Cassiana... muito obrigada pela torcida e amizade de vocês!

À Prof. Maria Louloudi e ao Prof. Yiannis Deligiannakis, por terem me recebido de braços abertos na *University of Ioannina* e por tudo que pude aprender no *Laboratory of Biomimetic Catalysis and Hybrid Materials*. Agradeço de modo muito especial a Alexandra Mavrogiorgou (Alekaki), que se tornou mais que uma irmã para mim! Também aos queridos amigos: Anastasia (Suko), Katerina (Katerinaki), Andreas (Hondré), Eirini, Marinos, Yiannis, Giota, Sofia, Maria, Vasia, Lefteris, Elina, Kostas, Pavlos e Dimitra, que foram a minha família na Grécia. ευχαριστώ πάρα πολύ!

**“ I get by with a little help from my friends/ I get high with a little help from my friends/ I’m gonna try with a little help from my friends” (The Beatles)**

Meus agradecimentos ao CNPq pela bolsa concedida no período de março a novembro de 2014 (140233/2014-8) e à Fapesp pelas bolsas de doutorado (Processo 2014/18293-7) e de estágio no exterior (Processo 2016/16140-4), durante o período de dezembro de 2014 à fevereiro de 2018.

Por fim, agradeço a todo o povo brasileiro, que sempre foi o financiador dos meus estudos através de seus impostos. Espero poder retribuir todo o investimento, contribuindo com meu trabalho para a construção de um país mais justo e igualitário.

**“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido”  
(Marie Curie)**

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMO .....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>  | <b>12</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>13</b> |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>15</b> |
| 2.1. BIOCÁRVÃO: BENEFÍCIOS AGRÍCOLAS E AMBIENTAIS.....   | 15        |
| 2.2. BIOCÁRVÃO: DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS .....  | 18        |
| 2.3. TEBUTHIURON E HEXAZINONA.....   | 20        |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>   | <b>27</b> |
| 4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS.....  | 27        |
| 4.2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES.....   | 29        |
| 4.3. SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM BIOCÁRVÕES CONTRASTANTES.....   | 31        |
| 4.4. SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....  | 32        |
| 4.5. EFEITO DO AGING E DA GRANULOMETRIA DO BIOCÁRVÃO NA SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA..   | 33        |
| 4.6. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO.....  | 34        |
| 4.7. EFICIÊNCIA DE CONTROLE DE BRACHIARIA DECUMBENS .....  | 35        |
| 4.8. DISSIPAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....  | 36        |
| 4.9. LIXIVIAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLO DE TEXTURA AREIA FRANCA SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....   | 38        |
| 4.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....  | 39        |
| 4.11. SÍNTESE E DESEMPENHO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE BIOCÁRVÃO NA EPOXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E NA DEGRADAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA..... | 39        |
| 4.11.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....  | 39        |
| 4.11.2. EPOXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS.....   | 41        |
| 4.11.3. DEGRADAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA .....   | 43        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>47</b> |
| 5.1. SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM BIOCÁRVÕES CONTRASTANTES.....   | 47        |
| 5.2. SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....  | 49        |
| 5.3. EFEITO DO AGING E DA GRANULOMETRIA DO BIOCÁRVÃO NA SORÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA..   | 51        |
| 5.4. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO.....  | 53        |
| 5.5. EFICIÊNCIA DE CONTROLE DE BRACHIARIA DECUMBENS .....  | 54        |
| 5.6. DISSIPAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....  | 56        |
| 5.7. LIXIVIAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SOLO DE TEXTURA AREIA FRANCA SOB APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO .....   | 63        |
| 5.8. CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE BIOCÁRVÃO NA EPOXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E NA DEGRADAÇÃO DE TEBUTHIURON E HEXAZINONA .....                         | 64        |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>   | <b>71</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>73</b> |
| <b>APÊNDICES.....</b>  | <b>83</b> |



## RESUMO

### Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão

A aplicação de biocarvão ao solo tem sido divulgada como prática com vantagens agrícolas e ambientais. Devido à sua elevada reatividade, o biocarvão pode interagir com contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo, diminuindo o potencial poluidor de elementos tóxicos e pesticidas. Contudo, a eficácia de herbicidas pré-emergentes pode ser anulada devido à presença de biocarvão no solo, o que impõe a necessidade de doses maiores e resulta no aumento do risco de contaminação ambiental. Adicionalmente, pode haver maior persistência de pesticidas no solo devido à retenção e menor disponibilidade das moléculas em solos com biocarvão. As reações que ocorrem entre o biocarvão e os pesticidas dependem das próprias características do solo e da molécula, além do tempo de interação com o solo (*aging*) e das propriedades intrínsecas ao biocarvão (biomassa de origem, T°C de pirólise e granulometria). O tebuthiuron e a hexazinona são herbicidas com elevado potencial de lixiviação e podem ter seu destino alterado em função da presença de biocarvão no solo. Estas moléculas possuem elevado tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) e biodegradam lentamente no ambiente edáfico. Assim, processos oxidativos avançados (POA) podem acelerar a decomposição dos herbicidas, sendo ainda uma maneira de integrar o biocarvão em processos químicos para a dissipação de poluentes. Objetivou-se avaliar os efeitos da aplicação de biocarvão na dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona em solos, tendo-se como objetivos específicos: i) verificar o comportamento sortivo desses herbicidas frente à aplicação de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e T°C de pirólise, incluindo a influência de fatores como o *aging* dos herbicidas no solo, tamanho das partículas do biocarvão e disponibilidade de carbono orgânico dissolvido (COD) no solo promovida pela adição do biocarvão; ii) avaliar se a interação entre os herbicidas e o biocarvão afeta a eficiência de controle de braquiária (*Brachiaria decumbens*); iii) analisar a influência do biocarvão na dissipação e lixiviação de tebuthiuron e hexazinona; e iv) identificar o potencial de uso do biocarvão em POA, como suporte para catalisadores metálicos heterogêneos e como fonte de ferro para reações de Fenton, bem como avaliar o desempenho destes materiais na catálise oxidativa de hidrocarbonetos e dos herbicidas. Experimentos de sorção, (verificando a influência de biocarvões de diferentes matérias-primas e T°C de pirólise, *aging* e granulometria, além da avaliação em solos de texturas contrastantes), bem como de dissipação e lixiviação foram conduzidos, utilizando-se herbicidas radiomarcados. Em paralelo, a liberação de COD pelos biocarvões e pelos solos foi quantificada, enquanto que um experimento de eficiência de controle sobre braquiária em casa de vegetação foi conduzido. Os biocarvões foram, ainda, avaliados quanto ao potencial de uso como suporte para catalisadores metálicos e para reações de Fenton, avaliando-se sua performance para a oxidação dos herbicidas e de hidrocarbonetos. Apesar de não alterar a classe de lixiviação de tebuthiuron e hexazinona em curto prazo, quando considerado o efeito do *aging*, a presença de biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C (PC550) no solo, independentemente da granulometria, pode auxiliar no manejo de herbicidas com elevada mobilidade, especialmente em solos de textura arenosa e com baixo teor de carbono. Neste caso, o herbicida tebuthiuron teve sua classificação alterada de “molécula lixiviável” ( $K_{d,app} < 5,0 \text{ L kg}^{-1}$ ) para “molécula não-lixiviável” ( $K_{d,app} > 5,0 \text{ L kg}^{-1}$ ). No entanto, o biocarvão de dejetos de galinha 350°C (DG350) aumenta o COD do solo, resultando na diminuição da sorção dos herbicidas. A adição dos biocarvões PC550 e DG350 ao solo não modificam a eficiência de controle de braquiária por moléculas altamente solúveis. Doses a partir das doses recomendadas em campo promovem controle eficiente, independentemente da presença ou não de biocarvão no solo. Tebuthiuron e hexazinona são moléculas recalcitrantes no ambiente, sendo muito baixas suas taxas de mineralização e de dissipação, tanto na presença como na ausência dos biocarvões PC550 e DG350. A presença de biocarvão no solo pouco influenciou a dissipação dessas moléculas. Os biocarvões PC550 e DG350 diminuem o potencial de lixiviação da hexazinona no solo de textura areia franca, mas não afetam o movimento vertical do tebuthiuron nas mesmas condições. Apesar do menor potencial para degradação de tebuthiuron e hexazinona em relação à epoxidação de hidrocarbonetos, a inserção do biocarvão para a síntese de catalisadores mostrou-se eficiente e permitiu o emprego deste material em processos de catálise industrial e ambiental, podendo auxiliar para o manejo da remediação de poluentes e contribuindo para expandir o uso do biocarvão.

Palavras-chave: Pesticida; *Biochar*; Retenção; Dissipação

## ABSTRACT

### Tebuthiuron and hexazinone fate in soils with biochar amendment

Biochar amendments to soil has been claimed as a practice with agricultural and environmental advantages. Due to its high reactivity, biochar can interact with organic and inorganic soil contaminants, reducing the pollution potential of toxic elements and pesticides. However, pre-emergent herbicides efficacy can be negatively affected by biochar additions to the soil, which may impose higher doses and increase the environmental contamination risk. In addition, there may be increasing in the pesticide's persistence due to retention and lower availability of the molecules induced by biochar amendment to the soil. The interactions between biochar and the pesticides depend on the characteristics of the soil and the herbicide itself, besides the aging and the biochar's properties (biomass, pyrolysis T°C and granulometry). Tebuthiuron and hexazinone are herbicides with leaching potential and may have their fate modified due to the presence of biochar in the soil. These molecules have a high half-life time ( $t_{1/2}$ ) and biodegrade slowly in the environment. Thus, advanced oxidative processes (AOP) can accelerate the decomposition of herbicides and can be a way of incorporate biochar in chemical processes towards pollutants dissipation. We aimed to evaluate the effects of biochar amendments on tebuthiuron and hexazinone dynamics in soils, and the specific objectives were: i) to verify the sorption behavior of these herbicides in response to biochar's amendment from different feedstock and pyrolysis T°C, including the influence of factors such as herbicide aging on the soil, biochar particle size and availability of dissolved organic carbon (DOC) in the soil promoted by biochar addition; ii) to evaluate if the interaction between the herbicides and the biochars affects braquiária (*Brachiaria decumbens*) control efficiency; iii) to analyze the biochars influence on the dissipation and leaching of tebuthiuron and hexazinone; and iv) to identify the potential use of biochar in AOP as heterogeneous metal catalysts support and as a source of iron for Fenton reactions, as well as to evaluate the performance of these materials in oxidative catalysis of hydrocarbons and herbicides. Sorption experiments, (checking the influence of biochars from different feedstocks and pyrolysis T°C, aging and granulometry, as well as accessing the differences among soil textures), and dissipation and leaching experiments were conducted using radiolabeled herbicides. In parallel, the release of DOC by the biochars and soils was quantified, whereas an experiment in a greenhouse for braquiária control was conducted. The biochars were also evaluated for use as metal catalysts supports and for Fenton reactions, evaluating their performance for herbicides and hydrocarbons oxidation. Although it does not change tebuthiuron and hexazinone leaching class in short term, when considering the aging, the sugarcane straw biochar pyrolyzed at 550°C (PC550), regardless of granulometry, may be useful in the management of high mobility herbicides, especially in sandy soils with low carbon content. In this case, tebuthiuron had its classification modified from "leachable" ( $K_{d,app} < 5.0 \text{ L kg}^{-1}$ ) for "non-leachable" molecule ( $K_{d,app} > 5.0 \text{ L kg}^{-1}$ ). However, the biochar from poultry manure pyrolyzed at 350°C (DG350) increases the DOC content in the soil, resulting in decreased sorption of the herbicides. The additions of PC550 and DG350 to the soil does not modify the control efficiency of braquiária by highly soluble molecules. Doses higher than the recommended ones promote efficient control, regardless of the presence or absence of biochar in the soil. Tebuthiuron and hexazinone are highly recalcitrant molecules in the environment, having low rates of mineralization and dissipation both in the presence or absence of the biochars PC550 and DG350. The biochar application to the soil barely influenced the herbicides dissipation. The biochars PC550 and DG350 decrease the leaching potential of hexazinone in the sandy soil, but do not affect tebuthiuron leaching in the same conditions. Despite the lower potential for tebuthiuron and hexazinone degradation in relation to the epoxidation of hydrocarbons potential, biochar insertion in the synthesis of catalysts has been proved to be efficient, allowing the use of these wastes in industrial and environmental catalysis processes for pollutants remediation purposes and helping to expand the biochar range of uses.

Keywords: Pesticide; Biochar; Retention; Dissipation

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Coleta de amostras de solo de texturas areia franca, argiloso e argilo-arenoso, representativos de áreas de cultivo de cana-de-açúcar dos municípios de Piracicaba e Sertãozinho, SP (camada 0-10 cm). .....27
- Figura 2.** Biocarvões produzidos por pirólise lenta. De cima para baixo, da esquerda para direita: palha de cana-de-açúcar (PC), casca de arroz (CA), dejetos de galinha (DG) e serragem (SE), utilizando-se a temperatura de pirólise de 550°C como exemplo.....29
- Figura 3.** Etapas do experimento de sorção. Da esquerda para direita: pesagem do solo em tubos de teflon, adição de biocarvão e adição de solução radiomarcada.....32
- Figura 4.** Etapas do experimento de sorção. Da esquerda para direita e de cima para baixo: tubos de teflon submetidos à agitação e centrifugação; sobrenadante adicionado à solução cintiladora e vista do cintilador líquido utilizado (Packard TriCarb 2200). .....33
- Figura 5.** Etapas do experimento de efeito do *aging* e granulometria do biocarvão sobre a sorção de tebuthiuron e hexazinona. Da esquerda para direita: tamanhos de partículas dos biocarvões (< 0,15 mm, < 2 mm e original; DG350°: biocarvão de dejetos de galinha pirolizado a 350°C; PC550°: biocarvão de palha de cana-de-açúcar pirolizado a 550°C); tubos de teflon contendo solo + biocarvão + <sup>14</sup>C tebuthiuron e <sup>14</sup>C hexazinona, incubados por 15 dias. ....34
- Figura 6.** Etapas da extração de carbono orgânico dissolvido. Da esquerda para direita: agitação de solo + biocarvão com água ultrapura; filtração do sobrenadante em membrana de fibra de vidro. ....34
- Figura 7.** Etapas de instalação do experimento de eficiência de controle de braquiária por tebuthiuron e hexazinona, em solos de textura contrastante sob aplicação de biocarvão. A imagem na parte inferior do lado direito representa a câmara de aplicação de herbicidas, desenvolvida pelo Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP para protocolos experimentais (Fonte: Lacerda e Filho, 2004). ....35
- Figura 8.** Etapas da condução do experimento de dissipação de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona em solos de textura contrastante sob aplicação de biocarvão. Da esquerda para direita, de cima para baixo: detalhe do frasco de Bartha, com compartimento acessório para o armazenamento de NaOH; rotovapor; pipetagem do extrato para contagem no cintilador líquido; aparência do extrato após rotoevaporação e ressuspensão em metanol; aplicação do extrato concentrado na placa de TLC (*Thin Layer Chromatography*). .....37
- Figura 9.** Etapas da condução do experimento de lixiviação de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona em solos de textura areia franca sob aplicação de biocarvão. Da esquerda para direita: preparo das colunas; detalhe do lixiviado sendo coletado pelos Erlenmeyers; instalação das colunas no suporte. ....38
- Figura 10.** Etapas da síntese dos catalisadores heterogêneos Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>: de cima para baixo e da esquerda para direita: biocarvões após oxidação com HNO<sub>3</sub>, síntese do precursor Lacac-Mn<sup>II</sup>-silano, adição de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e sistema de refluxo utilizado em todas as etapas. ....40
- Figura 11.** Representação gráfica dos processos de síntese e da morfologia final dos catalisadores heterogêneos Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>. Fontes: Mavroggiorgou et al. (2014) e Seristatidou et al. (2015) (adaptado). .....41
- Figura 12.** Esquema de mecanismo de co-catálise pelo acetato de amônio para os catalisadores metálicos estudados (Mn<sup>II</sup>). Fonte: Mavroggiorgou et al. (2014) (adaptado). .....42
- Figura 13.** Reações de catálise de alquenos por Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>. Da esquerda para direita e de cima para baixo: preparo da reação no *vial*; leitura do potencial redox (Eh); injeção da amostra e GC/MS utilizado na quantificação de epóxidos.....43
- Figura 14.** Curvas de calibração de tebuthiuron e hexazinona em solução aquosa.....44
- Figura 15.** Sorção de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona em dezesseis biocarvões (PC: palha de cana-de-açúcar; CA: casca de arroz; DG: dejetos de galinha; SE: serragem; 350, 450, 550 e 650 correspondem às temperaturas de pirólise (°C)). Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ). Valores médios para os herbicidas e repetições no primeiro painel e para os biocarvões e repetições no segundo painel.....47

- Figura 16.** Massa seca (mg) de *Brachiaria decumbens* submetida a doses crescentes de Combine® SC (tebuthiuron) e Broker 750 WG (hexazinona) em solos de texturas contrastantes (ajuste exponencial: valores médios dos biocarvões controle, dejetos de galinha pirolisado a 350°C – DG350 - e palha de cana-de-açúcar pirolisada a 550°C – PC550, três repetições). Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ )..... **55**
- Figura 17.** Eficiência de controle de *Brachiaria decumbens* por doses crescentes de tebuthiuron (A e B) e hexazinona (C e D) em solos sem e com adição de biocarvão (10 mg ha<sup>-1</sup>) (dejetos de galinha pirolisado a 350°C e palha de cana-de-açúcar pirolisada a 550°C) após 30 dias de avaliação. As imagens da esquerda (A e C) referem-se ao solo de textura argilosa e as imagens da direita (B e D) referem-se ao solo de textura areia franca. .... **56**
- Figura 18.** Mineralização de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona (% <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> acumulado) após 70 dias da aplicação dos herbicidas em solos com (10 mg ha<sup>-1</sup>) e sem adição de biocarvões de palha de cana-de-açúcar (PC 550°C) e dejetos de galinha (DG 350°C). .... **57**
- Figura 19.** Dissipação de <sup>14</sup>C-tebuthiuron: extração por CaCl<sub>2</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup> (painel superior), por metanol (painel médio) e formação de resíduo não-extraível (painel inferior) em % recuperada em relação ao total aplicado, em solos de textura argilosa, arenosa e argilo-arenosa, sem (controle) ou com adição (10 mg ha<sup>-1</sup>) de biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C e dejetos de galinha 350°C. Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ). .... **59**
- Figura 20.** Dissipação de <sup>14</sup>C-hexazinona: extração por CaCl<sub>2</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup> (painel superior), por metanol (painel médio) e formação de resíduo não-extraível (painel inferior) em % recuperada em relação ao total aplicado, em solos de textura argilosa, arenosa e argilo-arenosa, sem (controle) ou com adição (10 mg ha<sup>-1</sup>) de biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C e dejetos de galinha 350°C. Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ). .... **60**
- Figura 21.** Acompanhamento da formação de metabólitos de <sup>14</sup>C-tebuthiuron (a) e de <sup>14</sup>C-hexazinona (b) através de cromatografia de camada delgada (TLC – Thin Layer Chromatography), em solos com (10 mg ha<sup>-1</sup>) e sem adição de biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C e dejetos de galinha 350°C em solos de texturas contrastantes (argiloso, areia franca e argilo-arenoso) após 0, 7, 21, 42 e 70 dias de avaliação. .... **61**
- Figura 22.** Lixiviação de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona em solo de textura areia franca com (10 mg ha<sup>-1</sup>) e sem biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C e dejetos de galinha 350°C, após chuva simulada de 200 mm. Barras indicam a diferença mínima significativa (Tukey,  $p < 0,05$ ) e valores entre parênteses representam o balanço de massas. .... **63**
- Figura 23.** Cinética de epoxidação de ciclohexeno por Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e por Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>: conversão (%), símbolo preenchido e linha contínua) e evolução do potencial redox (Eh, símbolo vazio e linha pontilhada)..... **66**
- Figura 24.** Reciclabilidade de Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e de Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> usando ciclohexeno como substrato de referência (mols de substrato por mol de catalisador). .... **67**
- Figura 25.** Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> após um e dois ciclos catalíticos e de Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> após um e três ciclos catalíticos (catalisador recuperado e solução). **67**
- Figura 26.** Degradação de tebuthiuron e hexazinona (%) pelos diferentes catalisadores (Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>, Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>, Mn<sup>II</sup>-Lacac e PC350 - Fenton) após 240/420 minutos. .... **68**

## LISTA DE TABELAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1.</b> Estruturas químicas de tebuthiuron, hexazinona e seus principais metabólitos. ....   | <b>22</b> |
| <b>Tabela 2.</b> Textura e caracterização química de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) provenientes de plantios de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (1ª coleta – solo utilizado nos experimentos de sorção, eficiência de controle e lixiviação; 2ª coleta – solo utilizado no experimento de dissipação). ....  | <b>28</b> |
| <b>Tabela 3.</b> Características físico-químicas dos biocarvões de palha de cana-de-açúcar (PC) e casca de arroz (CA) pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C (adaptado de CONZ, 2015; CONZ et al., 2017). ....   | <b>30</b> |
| <b>Tabela 4.</b> Características físico-químicas dos biocarvões de dejetos de galinha (DG) e serragem (SE) pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C (adaptado de CONZ, 2015; CONZ et al., 2017).....   | <b>31</b> |
| <b>Tabela 5.</b> Coeficiente de sorção aparente de tebuthiuron e hexazinona ( $K_{d,app}$ ) em função da adição de biocarvões de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise a solos de textura contrastante. Valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95 \%$ ). ....  | <b>49</b> |
| <b>Tabela 6.</b> Porcentagem de tebuthiuron e hexazinona sorvidos (%) em relação ao total aplicado, em função da adição de biocarvões de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise a solos de textura contrastante. Valores entre parênteses representam o acréscimo na sorção relativo ao biocarvão (subtraindo-se a sorção do solo controle). ....  | <b>50</b> |
| <b>Tabela 7.</b> Coeficientes de sorção aparente ( $K_{d,app}$ ) de tebuthiuron e hexazinona de solos contrastantes (areia franca e argiloso) em resposta à aplicação de biocarvão de dejetos de galinha 350°C e palha de cana-de-açúcar 550°C de diferentes granulometrias (< 0,15 mm, < 2 mm e tamanho original), em dois tempos de avaliação (0 e 15 dias após a aplicação dos herbicidas - $T_0$ e $T_{15}$ ). Valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95 \%$ ). .... | <b>52</b> |
| <b>Tabela 8.</b> Carbono orgânico dissolvido ( $mg L^{-1}$ ) de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) em função da aplicação de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise (valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança, $\alpha = 95 \%$ ). ....  | <b>54</b> |
| <b>Tabela 9.</b> Parâmetros de cinética de primeira ordem de mineralização e dissipação de tebuthiuron e hexazinona em solos de textura contrastante (argiloso, areia franca e argilo-arenoso) com ( $10 mg ha^{-1}$ ) e sem adição de biocarvão de palha de cana-de-açúcar 550°C e dejetos de galinha 350°C. ....  | <b>62</b> |
| <b>Tabela 10.</b> Epoxidação de hidrocarbonetos por $Mn^{II}$ -Lacac-PC550 <sub>ox</sub> e por $Mn^{II}$ -Lacac-SE550 <sub>ox</sub> na presença de $H_2O_2$ : conversão (%), <i>turnover numbers</i> (TON) e <i>turnover frequency</i> (TOF). ....  | <b>65</b> |

# 1. INTRODUÇÃO

O constante e inevitável impacto causado pela atividade antrópica sobre os ecossistemas naturais tem se mostrado motivo de preocupação frente ao atual cenário global, em que as questões ambientais são cada vez mais ressaltadas. Como exemplo, tem-se a proposta de alteração da atual época geológica, Holoceno, para uma nova época denominada Antropoceno, justificável em função da mudança que a presença humana causou no registro geológico do planeta Terra. Nesse contexto, a agricultura é considerada uma das atividades humanas que mais causa impactos ao meio ambiente, principalmente após a introdução de práticas agrícolas intensivas a partir da Revolução Verde. Em resposta a essa condição, o aquecimento global tem se intensificado nas últimas décadas, já que, apesar de o efeito estufa ser um fenômeno natural, seu agravamento tem sido relacionado, dentre outras atividades, também à atividade agrícola.

Dentro dessa visão, há uma busca crescente por práticas de cultivo com mínimo impacto ambiental, em que o plantio direto na palha pode ser destacado como exemplo de sucesso. Técnicas agrícolas que visam mitigar os gases de efeito estufa (GEE), como a aplicação de biocarvão (*biochar*) ao solo, têm sido apontadas como favoráveis à captura (dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>) e redução das emissões (óxido nitroso, N<sub>2</sub>O) desses gases. Além da aplicação direta ao solo, o biocarvão tem sido inusitadamente utilizado na alimentação de ruminantes como prática de mitigação dos GEE, com o objetivo de diminuir, *in situ*, a fermentação entérica e a produção de metano pelos animais. Adicionalmente aos efeitos positivos sobre os GEE, a aplicação de biocarvão ao solo apresenta vários benefícios agrícolas e ambientais, como aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, aumento da retenção de água e de metais pesados, elevação do pH, entre outros.

O biocarvão é um co-produto do processo de geração de energia renovável através da pirólise, com produção primária de biogás e/ou bio-óleo, dependendo da tecnologia empregada. Apesar de o termo biocarvão ser atribuído unicamente ao material produzido com a intenção de ser aplicado ao solo (sendo diferenciado do termo carvão em si) (NOVOTNY et al., 2015), invariavelmente, sua produção está diretamente associada à produção de energia renovável, em maior ou menor escala, e sua utilização como condicionador de solo tem sido vista como prática ambientalmente vantajosa. Na realidade, o recente interesse no uso agrícola do biocarvão teve inspiração nas Terras Pretas de Índio (TPI), solo antrópico encontrado em manchas na região da Bacia Amazônica. A grande biodiversidade e fertilidade desses solos motivou pesquisadores a tentar recriar suas características químicas, físicas e biológicas em outros solos, a partir da incorporação de material orgânico pirolisado.

O Brasil se destaca na produção agropecuária e, por consequência, produz grande quantidade de resíduos orgânicos, como palhas, cascas, dejetos animais etc., que podem representar matérias-primas (biomassa) potenciais para a produção de biocarvão. A conversão energética da biomassa residual de culturas agrícolas com elevadas produtividades (por exemplo, a cana-de-açúcar, que pode atingir mais de 100 Mg ha<sup>-1</sup>) através da pirólise pode ser considerada uma tecnologia pertinente quando comparada à simples queima em caldeiras para a produção de eletricidade, pois, salvo a biomassa destinada para cobertura e proteção do solo, o excedente de resíduo poderia gerar tanto energia (através do bio-óleo e/ou biogás) quanto biocarvão, que apresenta aptidão para ser destinado posteriormente à combustão (já que é um material energeticamente mais denso do que a biomassa fresca) ou ainda ser aplicado no solo.

As diversas interações que podem ocorrer no solo em função da aplicação de biocarvão ainda não estão totalmente elucidadas. A grande quantidade de sítios reativos encontrados na superfície do biocarvão pode resultar tanto em aspectos positivos, como a depuração de elementos tóxicos do ambiente, quanto em aspectos negativos, como reações de fixação de moléculas químicas aplicadas intencionalmente ao solo para o controle de pragas, o que pode, conseqüentemente, diminuir a eficiência dessas moléculas e causar a necessidade de aplicação de doses mais elevadas para um controle efetivo. As relações entre o biocarvão e os pesticidas aplicados ao solo dependem de uma série de fatores, dentre os quais se destacam a matéria-prima de origem do biocarvão e sua respectiva tecnologia de produção (temperatura de pirólise), além das características físico-químicas do solo e do próprio pesticida. Com base nisto, herbicidas pré-emergentes são particularmente afetados uma vez que são aplicados diretamente ao solo e podem interagir com o biocarvão de forma a anular total ou parcialmente suas propriedades de controle, podendo resultar na formação de plantas daninhas resistentes, prejudicando, assim, o desenvolvimento da cultura agrícola de interesse.

Herbicidas com elevada mobilidade no solo podem lixiviar e atingir corpos d'água subsuperficiais e, nesse sentido, o biocarvão pode promover a retenção das moléculas, reduzindo o seu potencial de contaminação. O tebutiuron é uma molécula do grupo das ureias modificadas enquanto que a hexazinona é pertencente ao grupo químico das triazinonas, ambas apresentando características de base fraca e indicadas para o controle de plantas daninhas no cultivo da cana-de-açúcar, com grande importância econômica para o ciclo produtivo dessa cultura no Estado de São Paulo. Além disso, esse estado apresenta mais de 1.000 poços de exploração do Aquífero Guarani (principal reserva de água doce subterrânea da América do Sul), em uma área de recarga de aproximadamente 17.000 km<sup>2</sup>. Portanto, o uso intenso desses herbicidas nos canaviais paulistas está vinculado a um potencial risco de contaminação por estas moléculas. Assim sendo, o comportamento dessas duas moléculas no solo frente à presença de biocarvão deve ser monitorado, especialmente nessa região, assim como devem ser supervisionados os efeitos agrícolas e ambientais, positivos e/ou negativos, que resultem dessa interação, que podem alcançar maior ou menor grau de magnitude dependendo do tipo de biocarvão aplicado e do tipo de solo.

Diante desse cenário, tornam-se importantes estudos que busquem compreender a dinâmica de herbicidas pré-emergentes, com características químicas distintas, em resposta a aplicação de biocarvões provenientes de diversas origens (tanto em relação à matéria-prima quanto em relação à temperatura de pirólise) em solos agrícolas brasileiros. A partir de então, será possível reiterar os benefícios agrícolas e ambientais do uso do biocarvão ou ainda apontar possíveis impactos negativos e desafios decorrentes dessa prática. Sendo assim, espera-se, com este trabalho, contribuir com informações que subsidiem a tomada de decisão por parte de técnicos e produtores para a recomendação segura do uso do biocarvão como condicionador de solos no Brasil.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biocarvão: benefícios agrícolas e ambientais

O termo biocarvão refere-se ao co-produto rico em carbono pirogênico formado durante o processo de produção de energia a partir da pirólise de biomassa (ALHO et al., 2012; DHYANI; BHASKAR, 2017; KOOKANA et al., 2011; LEHMANN; JOSEPH, 2009). Durante a degradação termoquímica da biomassa, em ambiente com depleção de oxigênio (tecnologia de conversão denominada pirólise), ocorre o fracionamento do material biológico em gases (biogás, também denominado gás de síntese ou singás) e óleos (bio-óleo e alcatrão), ambos com alto poder de combustão e destinados à produção primária de bioenergia (DHYANI; BHASKAR, 2017). De forma simultânea, ocorre a co-produção residual do biocarvão, que ainda mantém grande quantidade de carbono em sua composição final (BROWN, 2009; LEHMANN; JOSEPH, 2009). As proporções finais dessas diferentes frações dependerão, principalmente, do processo de pirólise e do objetivo de produção: temperaturas mais elevadas e longo tempo de residência (pirólise lenta) favorecerão a conversão da biomassa em gás, enquanto que temperaturas moderadas e curto tempo de residência (pirólise rápida) beneficiarão preferencialmente a produção de bio-óleo (BRIDGWATER, 2007). O sólido residual (biocarvão), invariavelmente, será produzido em ambos os processos, porém com propriedades distintas em cada caso.

O biocarvão é um sub-produto, o que o torna extremamente atraente no sentido de ser utilizado para propósitos ambientais, apesar de a pirólise ser relativamente onerosa. Além disso, devido a um regulamento da Agência de Proteção Ambiental do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (EPA/USDA), que prevê limitação às quantidades de mercúrio (Hg) que as centrais termoeletricas movidas a carvão fóssil podem emitir, pode haver a criação de um mercado promissor para a produção de biocarvão (HERTSGAARD, 2014), já que este apresenta quantidades de Hg muito inferiores quando comparado ao carvão de fonte mineral. De forma complementar, a China tem apresentado grande interesse pelo biocarvão, já que a área agrícola contaminada com metais pesados no país representa aproximadamente 3,3 milhões de ha e o biocarvão tem sido visto como uma medida com potencial de supressão desses metais, especialmente nos campos contaminados com cádmio (LARSON, 2014). Assim, esse recente aumento do interesse internacional pelo biocarvão pode reduzir os custos de produção desse material até torná-lo economicamente acessível aos agricultores e ao mercado de carbono.

A adição de biocarvão ao solo tem sido proposta como prática ambientalmente promissora, apresentando, ainda, diversas vantagens agrícolas (ALHO et al., 2012; KOOKANA et al., 2011; TANG et al., 2013). Dessa maneira, quatro benefícios complementares e frequentemente sinérgicos podem motivar a produção e a aplicação desse material biológico no ambiente: melhora das propriedades do solo, destinação de resíduos, produção simultânea de energia renovável e mitigação dos GEE (LEHMANN; JOSEPH, 2009; NOVOTNY et al., 2015). Esta última vantagem é frequentemente citada na literatura (ALHO et al., 2012; CAYUELA et al., 2013; SPOKAS et al., 2009), fato relacionado principalmente à presença de um carbono mais estável na estrutura do biocarvão do que na biomassa fresca, desfavorecendo seu desprendimento para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub> e ainda favorecendo a captura de N<sub>2</sub>O (gás com potencial de aquecimento global 296 vezes superior ao do CO<sub>2</sub>), quando a umidade do solo e a dose de biocarvão aplicada são adequadas (ALHO et al., 2012; CAYUELA et al., 2013). Como resultado, a aplicação ambiental do biocarvão tem sido estimulada principalmente em função de seu potencial na mitigação desses gases.



Em relação aos benefícios para o solo, o aumento da qualidade química, física e biológica do solo em resposta à aplicação de biocarvão é apresentado em diversos trabalhos no Brasil e no mundo (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002; SINGH et al., 2015). Assim, este material tem sido aplicado aos solos agrícolas com o objetivo de promover aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002; JIEN; WANG, 2013; KOOKANA et al., 2011; SINGH et al., 2015; TANG et al., 2013), do pH do solo (JIEN; WANG, 2013; LUCCHINI et al., 2014; SINGH et al., 2015; TANG et al., 2013), da retenção de elementos potencialmente tóxicos (LUCCHINI et al., 2014; UCHIMIYA et al., 2010), além do estímulo à atividade microbiológica (JIEN; WANG, 2013; LIN et al., 2012) e aumento do estoque de C orgânico, o que consequentemente reflete na melhora da porosidade, estrutura, aeração e capacidade de retenção de água no solo (JIEN; WANG, 2013; JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011).

A resposta do solo à aplicação de biocarvão depende de diversos fatores, dentre os quais é possível citar, principalmente, a heterogeneidade nas características do biocarvão (área superficial específica, aromaticidade, porosidade, teor de nutrientes, acidez/alcalinidade etc.) em função das matérias-primas e temperaturas de pirólise empregadas (CONZ et al., 2017; KOOKANA et al., 2011; McBEATH et al., 2014; TANG et al., 2013). O aumento na CTC do solo, por exemplo, é fortemente influenciado por esses fatores, em que materiais pirolisados em temperaturas mais baixas tendem a promover maiores benefícios à CTC (DING et al., 2017). Além disso, o tempo de residência do biocarvão no ambiente edáfico ou “envelhecimento” (*aging*) exercerá forte influência nesse atributo do solo, ou seja, materiais recém adicionados tenderão a ter efeito menos pronunciado na CTC em relação a biocarvões que estão reagindo a mais tempo. Isso se deve ao fato de que, com o tempo, ocorre a oxidação do material e, assim, a funcionalização de sua superfície (MIA; DIJKSTRA; SINGH, 2017).

O biocarvão pode melhorar a eficiência de uso de nutrientes pelas plantas (DING et al., 2017) principalmente devido ao seu potencial em elevar o pH do solo e, portanto, aliado a outros benefícios gerais, espera-se que maiores produtividades pelas culturas sejam obtidas (NOVOTNY et al., 2015). Contudo, como já mencionado, devido à ampla variedade de biocarvões existentes, as respostas no que diz respeito à produtividade de culturas não seguem um padrão definido, em que exemplos de acréscimo (MADARI et al., 2017; OLMO et al., 2016; ZHANG et al., 2016), decréscimo (CARVALHO et al., 2016) ou mesmo resposta nula (CARVALHO et al., 2016) podem ser citados.

Os efeitos do biocarvão no solo são, em grande parte, consequência indireta da diminuição que ocorre na acidez do solo quando este material é aplicado. Especialmente em solos ácidos e altamente intemperizados, o biocarvão, de maneira geral, promove elevação do pH (JIEN; WANG, 2013; SINGH et al., 2015; TANG et al., 2013; XU et al., 2014), por liberar hidróxidos metálicos e carbonatos que neutralizam os íons  $H^+$  da solução do solo. Devido a esse efeito, por exemplo, há evidências do potencial de uso do biocarvão para diminuir a biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos no solo e na água, como As, Cd, Cu, Zn, Cr, Mn e Ni (HIGASHIKAWA et al., 2016; LUCCHINI et al., 2014; ZHOU et al., 2017). Os mecanismos parecem envolver, além da hidrólise dos metais pelo aumento do pH, a retenção dos metais pelos grupos funcionais do biocarvão. Além disso, a matéria orgânica dissolvida liberada pelo biocarvão pode promover reações de oxirredução nos metais, resultando em espécies reduzidas de Cr ( $Cr^{III}$ ) e oxidadas de As ( $As^V$ ), que são desejáveis por serem menos tóxicas (DONG et al., 2014).

Ainda de forma não totalmente elucidada, estudos demonstram que o biocarvão pode atuar liberando carbono orgânico dissolvido (COD) para a solução do solo (LIN et al., 2012; UCHIMIYA et al., 2010) ou retendo o COD do mesmo (KASOZI et al., 2010; LU et al., 2014). O COD representa a fração mais móvel e biodisponível da matéria orgânica do solo, sendo definido como o material orgânico que permanece em solução após filtragem em malha de 0,45  $\mu\text{m}$  (SMEBYE et al., 2016). As diferenças entre resultados na literatura parecem estar associadas ao tempo de avaliação (ZIMMERMAN et al., 2011), ao teor inicial de C no solo (LU et al., 2014) e ao potencial de elevação do pH (SMEBYE et al., 2016). A presença de COD em solos após adição de biocarvão pode promover a mobilidade de poluentes orgânicos, como pesticidas por exemplo. Os radicais presentes no COD são passíveis de interação com as moléculas, diminuindo sua disponibilidade (CHUN-XIAN et al., 2013) ou ainda, aumentando a solubilidade dos xenobióticos, tanto por atuar como co-solvente de outras moléculas orgânicas (HABERHAUER; TEMMEL; GERZABEK, 2002) quanto pela própria competição com os pesticidas por sítios de ligação (COX et al., 2007).

Existe um consenso na literatura em relação ao potencial do biocarvão em afetar diretamente o destino ambiental de pesticidas e, de forma singular, dos herbicidas pré-emergentes, pois esses são aplicados diretamente ao solo para o controle das plantas daninhas. Apesar da possível atuação do COD na mobilidade das moléculas, de forma geral o biocarvão tende a aumentar a sorção de pesticidas, uma vez que potencializa a superfície reativa do solo (KOOKANA et al., 2011; SMERNIK, 2009). Diversos trabalhos têm sido conduzidos nesse sentido, buscando avaliar os efeitos da aplicação de biocarvão sobre o comportamento ambiental de uma série de herbicidas no solo e na água, como 2,4-D (MANDAL et al., 2017), acetochlor (SPOKAS et al., 2009), alachlor (MENDES et al., 2017), ametrina (XIAO; PIGNATELLO, 2015), aminocyclopyrachlor (RITTENHOUSE et al., 2014), atrazina (DELWICHE; LEHMANN; WALTER, 2014; DENG et al., 2017; JABLONOWSKI et al., 2013; JIN et al., 2016; LOGANATHAN et al., 2009; MARTIN et al., 2012; NAG et al., 2011; OUYANG et al., 2016; SPOKAS et al., 2009; XIAO; PIGNATELLO, 2015; ZHENG et al., 2010), azimsulfuron (TRIGO; COX; SPOKAS, 2016), diuron (MARTIN et al., 2012; PETTER et al., 2017; YANG; SHENG; HUANG, 2006; YU; YING; KOOKANA, 2006), fluridone (SUN et al., 2011), fomesafen (KHORRAM et al., 2017), glifosato (HERATH et al., 2016; MAYAKADUWA et al., 2016), imazamox (DECHENE et al., 2014), imazapic, imazapyr (YAVARI et al., 2016; YAVARI et al., 2017), isoproturon (EIBISCH et al., 2015; JIN et al., 2016; SOPEÑA et al., 2012), MCPA (TATARKOVÁ; HILLER; VACULÍK, 2013), norflurazon (SUN et al., 2011), prometon (XIAO; PIGNATELLO, 2015); simazina (JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011; XIAO; PIGNATELLO, 2015; ZHENG et al., 2010), S-metolachlor, sulfentrazone (GRABER et al., 2012), terbutrin (XIAO; PIGNATELLO, 2015) e trifluralina (NAG et al., 2011), além do fungicida chlorothalonil (SOUZA et al., 2017), dos inseticidas chlorpyrifos, carbofuran (YU; YING; KOOKANA, 2009) e imidacloprid (JIN et al., 2016), do farmacêutico diclofenaco (LONAPPAN et al., 2018) e do hormônio progesterona (ALIZADEH et al., 2016).

O aumento na sorção dita o comportamento dos pesticidas de uma forma geral, pois uma vez sorvido há menor disponibilidade de acesso da molécula aos microorganismos (DING et al., 2017), resultando em menores taxas de degradação, além de menor lixiviação e menor eficácia de controle, causando até mesmo a anulação de doses quatro (atrazina) a oito (diuron) vezes superiores à dose de campo recomendada (NAG et al., 2011; YANG; SHENG; HUANG, 2006). No entanto, devido à diversidade na composição e nas características dos biocarvões, além da própria complexidade dos solos e das moléculas, não é prudente generalizar os efeitos

no que concerne à dinâmica dos herbicidas no solo. Por exemplo, em relação à degradação de atrazina, foi observado que para solos com longo histórico de uso desse herbicida na Bélgica e no Brasil, houve estímulo à degradação causado pela adição de biocarvão de madeira (JABLONOWSKI et al., 2013), resultado justificado pela adição de compostos favoráveis à microbiota do solo pelo biocarvão e pela presença de uma comunidade microbiana altamente especializada e adaptada à degradação dessa molécula nesses solos.

Ainda é preciso considerar que em sistemas heterogêneos e complexos como o solo, a sorção deve ser vista como um processo longe do equilíbrio, pois apesar de uma fração dos pesticidas ser rapidamente sorvida, outra fração entrará em equilíbrio muito lentamente, devido à restrição aos sítios de sorção de domínios intra-agregados e intra-matéria orgânica. Especialmente quando interações ternárias são estabelecidas (solo-biocarvão-pesticida), a consideração do *aging* na estimativa da sorção é necessária (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006).

Outra possível implicação da adição de biocarvão ao solo sobre a sorção de pesticidas se relaciona à sua atuação na acidez do solo. O aumento do pH pode modificar a distribuição de cargas no próprio pesticida, o que tem influência direta em moléculas ionizáveis (YAVARI et al., 2016). É importante ressaltar que se espera uma influência distinta entre biocarvões em relação à pesticidas polares e apolares, uma vez que materiais condensados e aromáticos (geralmente pirolisados em temperaturas elevadas) tenderão a interagir mais com moléculas neutras, enquanto que biocarvões com maior quantidade de grupos funcionais carboxílicos e oxigenados (geralmente pirolisados em temperaturas mais baixas) exercerão efeito mais significativo sobre moléculas ionizáveis (AHMAD et al., 2014; DECHENE et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2017).

A partição hidrofóbica, ou seja, o direcionamento termodinâmico de moléculas apolares em direção a superfícies para minimizar as interações com moléculas de água (THOMPSON; GOYNE, 2012) parece ser um dos principais mecanismos responsáveis pela sorção de poluentes orgânicos. Dessa forma, as interações que se estabelecem entre o biocarvão e os pesticidas (quimissorção e fisissorção) parecem estar relacionadas principalmente ao particionamento das moléculas aos sítios de matéria orgânica não carbonizada (amorfa), além de mecanismos como o preenchimento de poros, a adsorção hidrofóbica aos sítios poliaromáticos superficiais, mecanismos de doação/acepção de elétrons por grupos aromáticos ou mediados por cátions ( $\pi$ - $\pi$  EDA), interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou uma ocorrência simultânea de todos ou parte dos mecanismos combinados (HERATH et al., 2016; INYANG; DICKENSON, 2015; TAN et al., 2015). Xiao e Pignatello (2015) em um excelente trabalho realizado sobre a sorção de triazinas em biocarvões de madeira ressaltam, ainda, a importância de efeitos estéricos nesse processo. Segundo os autores, o volume molecular do herbicida é um fator crucial para a taxa de sorção e, dependendo da distribuição de poros no biocarvão, pode haver supressão na retenção das moléculas por impedimento estérico.

Dessa forma, são muitas as variáveis capazes de influenciar os mecanismos de interação entre biocarvões e herbicidas, o que torna desafiador o estudo das diferentes conjunturas e suas ramificações.

## **2.2. Biocarvão: desafios e perspectivas futuras**

Como mencionado, uma característica geral associada aos biocarvões é a elevada heterogeneidade de suas propriedades, atribuída à ampla gama de biomassas que podem dar origem a esse material (HYLAND; SARMAH, 2014), além das condições de sua produção, especialmente em relação à temperatura final de pirólise

(NOVOTNY et al., 2015). Assim, biocarvões provenientes de diferentes materiais e temperaturas de pirólise apresentam propriedades químicas e físicas completamente distintas (KOOKANA et al., 2011; McBEATH et al., 2014; SINGH; COWIE; SMERNIK, 2012; TANG et al., 2013; ZHAO et al., 2013), o que pode explicar a ampla gama de resultados divergentes na literatura e a dificuldade em prever padrões.

Em relação ao processo de produção, a temperatura de pirólise se caracteriza como variável importante, onde, de maneira geral, temperaturas mais elevadas geram biocarvões mais reativos (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002; KOOKANA et al., 2011; TANG et al., 2013), devido ao aumento da microporosidade causada pela perda gradual do C aromático (BROWN, 2009). Em adição, a composição da biomassa reflete significativamente nas características do biocarvão formado, onde materiais mais lignificados tendem a apresentar maior aromaticidade em relação às matérias-primas ricas em minerais, como resíduos de culturas agrícolas, por exemplo (McBEATH et al., 2014). Além disso, a lignina é mais difícil de desidratar do que a celulose e a hemicelulose, e, portanto, materiais com maiores teores deste composto apresentam, de forma geral, maior potencial de produzir biocarvão residual (BROWN, 2009; NOVOTNY et al., 2015).

Grande parte das propriedades do biocarvão se deve a sua elevada reatividade (KOOKANA et al., 2011). Em geral, a presença expressiva de poros, elevada área de superfície específica e presença de radicais orgânicos e/ou cadeias poliaromáticas de C resultam em um material com grande potencial de interação com a matriz orgânica e inorgânica do solo, além de componentes externos ao solo, como pesticidas, por exemplo. Essas interações podem ser benéficas (como mencionado no tópico anterior), porém também podem ser indesejáveis, como a retenção de macro e micronutrientes essenciais às plantas, como fósforo (XU et al., 2014), cobre e zinco (LUCCHINI et al., 2014). Da mesma forma, a retenção de poluentes orgânicos pelo biocarvão possui duas faces: por um lado, o biocarvão pode ser utilizado para evitar a lixiviação e contaminação de corpos d'água, mas por outro, a retenção de pesticidas pode resultar na ineficácia dessas moléculas aplicadas intencionalmente ao solo para o controle do alvo biológico, necessitando de doses mais elevadas e, conseqüentemente, em maior risco de contaminação e necessidade de investimento adicional por parte dos produtores agrícolas. Nesse sentido, Graber et al. (2012) reforçam a importância de verificar possíveis impactos negativos causados pela aplicação de biocarvão antes de sua recomendação de forma generalizada em solos agrícolas.

No que tange à dinâmica de herbicidas, a granulometria do biocarvão se mostra um aspecto importante e pouco mencionado na literatura, pois espera-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior seja a área de contato disponível para interagir com os xenobióticos. No entanto, biocarvões finamente moídos são mais facilmente dissemináveis pelo vento (GAO; WU, 2014), e assim, sua aplicação no campo se tornaria inviável. O guia de aspectos práticos para aplicação de biocarvão em escala de campo, desenvolvido pelo *International Biochar Initiative* (IBI), não possui recomendação quanto ao tamanho de partícula padrão para aplicação de biocarvão ao solo, relatando a necessidade de mais pesquisas para avaliar a influência que a granulometria desse material exerce sobre suas características (MAJOR, 2010).

As recomendações de herbicidas pré-emergentes levam em consideração a textura do solo, onde aqueles que apresentam textura mais argilosa requerem quantidades maiores da molécula. No entanto, frequentemente, os trabalhos que estudam a dinâmica de pesticidas frente à aplicação de biocarvão têm explorado pouco este fator, sendo conduzidos principalmente em solos de textura arenosa (DECHENE et al., 2014; EIBISCH et al., 2015; GRABER et al., 2012; SOPEÑA et al., 2012; YU; YING; KOOKANA, 2006; YU;

YING; KOOKANA, 2009), o que ressalta a necessidade de estudos considerando-se as variações na textura do solo para a verificação de possíveis interações ainda não elucidadas.

Um outro desafio a ser superado refere-se à possibilidade de aumento na persistência de pesticidas em solos com adição de biocarvão (JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011), já que a molécula permanece protegida da ação dos microorganismos, além de formar fases com elevada energia de ligação com as partículas de solo que não podem ser extraídas por métodos convencionais (formação de resíduo não-extraível). Contudo, esse comportamento também parece depender da habilidade da comunidade microbiana na degradação dos compostos (JABLONOWSKI et al., 2013) e, assim, a ocorrência de histórico anterior de aplicação de herbicidas deve ser considerada. A transformação microbiana de pesticidas no solo pode promover a mineralização total das moléculas ou converter pesticidas complexos em substâncias de composição mais simples, facilitando posteriormente sua degradação total. Contudo, a eficiência de remoção de pesticidas por microorganismos individuais parece não ser elevada e, nesse sentido, mecanismos de degradação química podem auxiliar no processo de dissipação de poluentes orgânicos no solo (DING et al., 2017).

Na meta-análise apresentada por Ding et al. (2017) em relação aos benefícios potenciais da aplicação de biocarvão ao solo, os autores apresentam como desafios a serem solucionados para futuras pesquisas, entre outros exemplos, a necessidade de mais estudos para o entendimento dos fatores que afetam a degradação de pesticidas por microorganismos em função da adição de biocarvão ao solo. Adicionalmente, já se fala na necessidade de produção de biocarvões com *design* e propriedades específicas para cada objetivo de aplicação (DING et al., 2017; HYLAND; SARMAH, 2014; KHORRAM et al., 2015; NOVOTNY et al., 2015; ZHAO et al., 2013), devido aos múltiplos usos desse material. Dessa forma, é cada vez mais evidente a necessidade de planejamento em relação à síntese de biocarvões de acordo com o manejo do solo desejado, para propósitos agrícolas e ambientais (melhoria da qualidade química, física e biológica do solo e/ou utilização na remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos), e também para utilização futura desse material na indústria.

### 2.3. Tebuthiuron e hexazinona

Os pesticidas são, em sua maioria, moléculas orgânicas sintéticas que, devido às suas características químicas, podem participar de uma série de reações no ambiente edáfico, o que dita sua dinâmica nas diversas esferas ambientais (REGITANO; BONFLEUR, 2011). Moléculas que apresentam alta pressão de vapor, por exemplo, são passíveis de serem volatilizadas do solo e, assim, de serem perdidas para a atmosfera, aumentando as chances de sofrerem o processo de deriva. Por outro lado, pesticidas de alta solubilidade e baixo potencial de sorção (determinado pelos coeficientes de sorção e de sorção normalizada ao teor de C orgânico,  $K_d$  e  $K_{oc}$ , respectivamente) podem sofrer lixiviação e atingirem águas subterrâneas (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009; REGITANO; BONFLEUR, 2011), contaminando-as. Esses processos são particularmente preocupantes, visto que a grande maioria dos herbicidas são tóxicos aos animais e seres humanos, apresentam potencial de bioacumulação e alta persistência no ambiente (representada pelo tempo de meia-vida,  $t_{1/2}$ ). A eficiência de herbicidas pré-emergentes, por serem aplicados diretamente ao solo, sofre influência direta das interações que se estabelecem entre os componentes do ambiente edáfico e compostos externos aplicados ao solo, como o biocarvão, por exemplo.

Diversos pesticidas se correlacionam fortemente com o C orgânico do solo (DECHENE et al., 2014; GIORI et al., 2014; GIORI; TORNISIELO; REGITANO, 2014; KOSKINEN; STONE; HARRIS, 1996; SPOKAS et al., 2009; YANG; SHENG; HUANG, 2006), sendo esse atributo indicado como o fator determinante para a sorção de pesticidas no solo (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). Dentre as propriedades físicas e químicas dos herbicidas que influenciam seu destino ambiental, destacamos os coeficientes de sorção, por afetarem diretamente tanto o movimento descendente das moléculas (e assim, seu potencial de contaminação de corpos d'água) quanto sua dissipação, já que, uma vez sorvido aos colóides do solo, os xenobióticos tem menor probabilidade de sofrerem decomposição química e biológica, persistindo por mais tempo no ambiente (JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011). Ainda dentro dessa visão, moléculas sorvidas estão impedidas de atuarem no controle do alvo biológico (SMERNIK, 2009), já que necessitam estar em solução para essa finalidade.

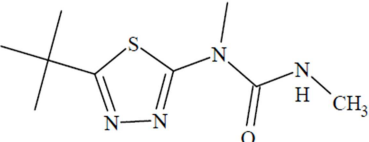
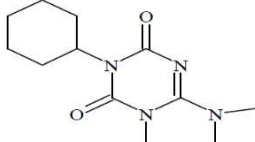
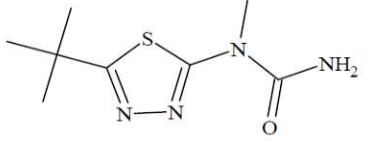
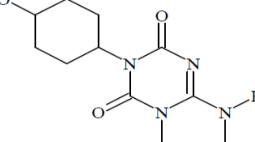
O tebuthiuron (N-[5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-N,N'-dimethylurea) é um herbicida pré-emergente pertencente ao grupo químico das ureias substituídas, enquanto a hexazinona [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)dione] é aplicada em pré ou pós-emergência, pertencendo ao grupo das triazinonas. As duas moléculas são recomendadas para o controle de folhas largas e estreitas, sendo amplamente utilizadas na cultura da cana-de-açúcar para o controle de braquiária (*Brachiaria decumbens*). Por apresentarem características químicas que lhes confere alta mobilidade no solo (alta persistência e solubilidade em água: 12 a 15 meses, 2.500 mg L<sup>-1</sup> para tebuthiuron e 9 meses, 33.000 mg L<sup>-1</sup> para hexazinona) (TONIÊTO et al., 2016), ambas possuem potencial de lixiviação e frequentemente têm sido encontradas em camadas profundas de solo e em águas subterrâneas (ALBUQUERQUE et al., 2016; CERDEIRA et al., 2005; GOMES; SPADOTTO; LANCHOTTE, 2001; QUEIROZ et al., 2009).

Esses dois herbicidas atuam de forma parecida no controle de plantas daninhas, mas apresentam características físico-químicas distintas e, portanto, podem apresentar comportamento diferente no solo. O tebuthiuron atua inibindo o fotossistema II e a fotossíntese, e é considerada uma molécula de propriedades básicas (pK<sub>a</sub> ~ 1,2) (WEBER, 1980). O mecanismo de ação da hexazinona é semelhante ao do tebuthiuron (LALAH; MUENDO; GETENGA, 2009), porém apresenta maior solubilidade e constante de dissociação próximo a 1,1 (KOSKINEN; STONE; HARRIS, 1996). No entanto, devido a faixa natural de pH dos solos agrícolas se encontrar acima do pK<sub>a</sub> de ambos os herbicidas, essas moléculas estão em sua forma neutra no solo, aumentando as chances de serem sorvidos à matriz orgânica pelo processo de partição hidrofóbica. Apesar da expressividade de uso dessas duas moléculas em canaviais paulistas, nenhum relato foi encontrado sobre o estudo da dinâmica de hexazinona e tebuthiuron frente a solos com aplicação de biocarvão.

Tanto processos bióticos como abióticos promovem mudanças na estrutura química de pesticidas (MORILLO; VILLAVERDE, 2017; MÜLLER; MAGESAN; BOLAN, 2007) e os novos compostos formados podem ser mais ou menos tóxicos que o composto original. Dessa forma, a completa mineralização do poluente orgânico, dentre todos os mecanismos de dissipação existentes, é o mais desejável, pois é a única maneira de eliminar completamente o pesticida do ambiente. Contudo, o tebuthiuron e a hexazinona são altamente resistentes à degradação química e biológica e sua mineralização no solo é bastante lenta (GOMES; SPADOTTO; LANCHOTTE, 2001; PANG; CLOSE; FLINTOFT, 2005). As principais rotas de dissipação desses herbicidas no solo são a fotodegradação, a biodegradação e a lixiviação (US-EPA, 1994a,b), sendo este o processo mais expressivo, devido à alta mobilidade das moléculas no perfil de solo. A principal via de

degradação no solo é biológica, tanto pela atuação direta dos microorganismos quanto pela atuação de enzimas extracelulares, e os metabólitos geralmente são resultantes de processos co-metabólicos (ou seja, provenientes do metabolismo indireto da biota edáfica). O principal metabólito do tebuthiuron (metabólito 104) (US-EPAb) é proveniente de processos de N-demetilação (MOSTAFA; HELLING, 2003), enquanto que o principal metabólito da hexazinona (metabólito C) resulta de processos de demetilação e hidroxilação (GANAPATHY, 1996) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Estruturas químicas de tebuthiuron, hexazinona e seus principais metabólitos.

|                      | Tebuthiuron   | Hexazinona   |
|----------------------|---|--|
| herbicida            |  |  |
| principal metabólito |  |  |

O solo é uma matriz complexa e, assim, é difícil distinguir a extensão de atuação de cada processo (biótico ou abiótico), uma vez que os metabólitos podem ser formados parcialmente por reações enzimáticas e parcialmente por processos abióticos. Assim, embora a degradação de poluentes orgânicos no solo seja predominantemente via atuação de microorganismos, a degradação abiótica por reações de hidrólise, oxirredução, substituição, eliminação, dehalogenação e fotólise podem ser igualmente importantes para o processo de decomposição de pesticidas (MÜLLER; MAGESAN; BOLAN, 2007). Essas reações podem ser iniciadas por espécies químicas reativas ou funções moleculares no solo ou ainda por catalisadores, como óxidos metálicos e superfícies orgânicas e minerais.

O uso de tecnologias capazes de catalisar abioticamente a decomposição de substratos de interesse pode ser uma ferramenta importante como estratégia de remediação de poluentes orgânicos altamente persistentes, como os herbicidas tebuthiuron e hexazinona. Dentre essas tecnologias, processos oxidativos avançados (POA), incluindo catálise oxidativa, têm mostrado resultados bastante promissores (CHRISTOFORIDIS et al., 2010; MORILLO; VILLAVERDE, 2017). A utilização da reação de Fenton para a remediação de poluentes orgânicos, por exemplo, que se baseia na geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  altamente reativos através da oxidação de átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  por peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tem atraído grande interesse como medida de remediação desses contaminantes (NOGUEIRA et al., 2007). Contudo, apesar de ser um processo simples e eficaz, a reação de Fenton não é seletiva e, assim, é difícil de ser controlada para a decomposição de moléculas-alvo.

Diversos autores relatam a eficiência de catalisadores metálicos heterogêneos, como óxido de titânio e manganês ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) ancorados em matrizes carbonáceas, na decomposição seletiva de substratos orgânicos, como corantes, fenóis e hidrocarbonetos (MAKRIGIANNI et al., 2015; MAVROGIORGOU et al., 2014; SERISTATIDOU et al., 2015). Dentre os metais de transição utilizados nos catalisadores, o  $\text{Mn}^{\text{II}}$  parece ser o

mais vantajoso, devido à sua viabilidade econômica e eficiência (SERISTATIDOU et al., 2015), além de ser, naturalmente, o centro ativo de diversas enzimas. Como exemplos da eficiência desse metal, 56 % de ciclohexano foi oxidado por um catalisador a base de  $Mn^{II}$  ancorado em um suporte de carvão ativado após 1,5 h (MAVROGIORGOU et al., 2014), enquanto que 90 % do corante Methyl Orange foi degradado após 24 h, porém utilizando-se um suporte de carbono pirolítico (SERISTATIDOU et al., 2015). De acordo com os autores, os centros de  $Mn^{II}$  evoluem para elevados estados de oxidação, tornando-se eletrófilos ( $Mn^{IV}=O$ ), que são os responsáveis pela degradação dos substratos.

Para obter um catalisador eficiente, um atributo considerado chave é a resistência do centro catalítico contra a desativação, uma vez que a rápida auto-oxidação do catalisador pode ocorrer em condições fortemente oxidativas. Para aumentar a estabilidade contra a autodestruição oxidativa, tem sido proposto a imobilização do catalisador homogêneo em matrizes sólidas (CHISTOFORIDIS et al., 2011), pois esse processo protege os sítios ativos, facilita sua separação e reciclagem (SERISTATIDOU et al., 2015), além de diminuir o potencial de contaminação do efluente e otimizar o processo (CHRISTOFORIDIS et al., 2010).

Dentre as propriedades desejáveis para o material que dará suporte aos catalisadores podem-se citar: estabilidade, reusabilidade, porosidade, elevada área de superfície específica, ser inerte e possuir estrutura química apropriada (MAVROGIORGOU et al., 2014). Embora materiais inorgânicos, como a sílica, são robustos e amplamente utilizados como suporte de catalisadores, materiais orgânicos apresentam diversas vantagens, como: resistência tanto em meio ácido quanto em meio básico, habilidade de modificar suas propriedades químicas para controlar a polaridade e a hidrofobicidade, estabilidade em elevadas temperaturas e baixo custo (SERISTATIDOU et al., 2015). Além disso, o C presente na estrutura do suporte pode auxiliar no transporte de elétrons (KLÜPFEL et al., 2014; YUAN et al., 2017) e facilitar a aproximação de substratos apolares à superfície do catalisador (MAKRIGIANNI et al., 2015), uma vez que esse também apresenta, geralmente, estrutura hidrofóbica. Isso pode resultar em maior rapidez na catálise comparativamente ao uso de sílica como material de suporte, conforme indicam resultados prévios encontrados na literatura (MAVROGIORGOU et al., 2014; MAVROGIORGOU et al., 2016).

O carbono pirolítico parece ser mais rápido (SIMAIOFORIDOU et al., 2017) e eficiente em comparação ao carvão ativado no que diz respeito ao suporte de catalisadores, por ser mais estável, apresentar maior reciclabilidade e reagir mais rápido (SERISTATIDOU et al., 2015). Comparativamente, o carvão ativado é oneroso (TRUJILLO-REYES; PERALTA-VIDEA; GARDEA-TORRESDEY, 2014), enquanto o carbono pirolítico pode ser obtido a partir da pirólise de subprodutos, como resíduos agrícolas e urbanos (ou seja, o biocarvão). Portanto, o uso do biocarvão como matriz de suporte para catalisadores metálicos heterogêneos pode resultar em diversas vantagens econômicas e ambientais, apresentando potencial para ser empregado em processos químicos sofisticados de catálise industrial e ambiental, podendo substituir, total ou parcialmente, o uso de carvão ativado.

Diante de todos os cenários expostos, neste e nos tópicos anteriores, este trabalho levanta as seguintes hipóteses: i) a aplicação de um biocarvão produzido a partir de material lignificado e em temperaturas elevadas promoverá maior sorção de tebuthiuron e hexazinona no solo e essa sorção será mais expressiva em solos de textura argilosa, com maior tempo de interação entre o herbicida, o biocarvão e o solo, e em biocarvões de granulometria fina, enquanto tenderá a ser menor quando da aplicação de biocarvões produzidos sob baixas temperaturas devido ao aumento no teor de COD do solo; ii) uma vez sorvido ao solo e à superfície do



biocarvão, a eficiência do tebuthiuron e da hexazinona no controle de braquiária será negativamente afetada, mesmo em doses superiores à recomendada para cada herbicida; iii) o aumento na sorção dos herbicidas pré-emergentes devido à adição de biocarvão ao solo promoverá dissipação mais lenta e menor lixiviação no perfil, o que, conseqüentemente, resultará em maior persistência dessas moléculas no solo; iv) o biocarvão tem potencial de uso em processos químicos oxidativos destinados à catálise industrial e ambiental, e pode ser empregado na síntese de catalisadores metálicos com o objetivo de dissipar moléculas orgânicas altamente persistentes.

Nesse sentido, este trabalho busca contribuir para o entendimento dos efeitos decorrentes da aplicação de diferentes biocarvões na dinâmica de herbicidas de alta mobilidade e persistência em solos contrastantes, além de propor a utilização do biocarvão em processos químicos que busquem dissipar esses herbicidas do ambiente, elevando a gama de utilização do biocarvão para processos químicos de depuração ambiental.

### 3. OBJETIVOS

Teve-se por objetivo geral avaliar os efeitos da aplicação de biocarvão na dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona em solos, e como objetivos específicos: i) verificar o comportamento sortivo desses herbicidas frente à aplicação de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise, incluindo a influência de fatores como o *aging* dos herbicidas no solo, tamanho das partículas do biocarvão e disponibilidade de COD no solo promovida pela adição do biocarvão; ii) avaliar se a interação entre os herbicidas e o biocarvão afeta a eficiência de controle de braquiária; iii) analisar a influência do biocarvão na dissipação e lixiviação de tebuthiuron e hexazinona; e iv) identificar o potencial de uso do biocarvão em processos oxidativos avançados, como suporte para catalisadores metálicos heterogêneos e como fonte de ferro para reações de Fenton, bem como avaliar o desempenho destes materiais na catálise oxidativa de hidrocarbonetos e dos herbicidas.



## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Coleta e caracterização dos solos

Os solos utilizados no experimento foram solos superficiais coletados em áreas de plantio de cana-de-açúcar (camada 0-10 cm), sendo os solos de texturas areia franca (22°42'58,8" S e 47°48'04,7" O – Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico arênico abrupto) e argilosa (22°44'0,03" S e 47°33'11,9" O – Latossolo Vermelho Distrófico típico) representativos de plantios convencionais de cana no município de Piracicaba/SP e o solo de textura argilo-arenosa (21°11'26,8" S e 48°07'46,2" O – Latossolo Vermelho Distrófico típico) proveniente de um plantio de cana com manejo orgânico, no município de Sertãozinho/SP (Figura 1).



**Figura 1.** Coleta de amostras de solo de texturas areia franca, argilosa e argilo-arenosa, representativos de áreas de cultivo de cana-de-açúcar dos municípios de Piracicaba e Sertãozinho, SP (camada 0-10 cm).

Após os solos serem secos ao ar e peneirados em malha de 2 mm, a confirmação da classe textural foi realizada por densímetro de Buyoucos e os atributos de pH ( $\text{CaCl}_2$ ), acidez potencial (SMP) e teores trocáveis de  $\text{Al}^{3+}$  (extração por KCl e determinação por titulação com NaOH),  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e P disponível (extração por resina trocadora de íons e determinação por espectroscopia de emissão de chama ou de absorção atômica) foram quantificados (RAIJ et al., 2001). Adicionalmente, os teores de C total (combustão seca) e C da biomassa microbiana (metodologia da fumigação-extração) (VANCE; BROOKES; JENKINSON, 1987) foram determinados.

Os valores de capacidade de troca catiônica potencial, saturação por bases e por alumínio foram calculados conforme as equações (1), (2) e (3).

$$\text{CTC}_{\text{pH}7,0} = \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \quad (1)$$

$$\text{V}\% = ((\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{CTC}_{\text{pH}7,0}) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{m}\% = (\text{Al}^{3+} / \text{CTC}) \times 100 \quad (3)$$

Sendo:  $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$ : capacidade de troca catiônica potencial ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ );  $\text{H}^+$ : teor de hidrogênio ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ );  $\text{Al}^{3+}$ : teor de alumínio ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ );  $\text{K}^+$ : teor de potássio ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ );  $\text{Ca}^{2+}$ : teor de cálcio ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ );  $\text{Mg}^{2+}$ : teor de magnésio ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ); V%: saturação por bases (%); m%: saturação por alumínio (%) e CTC: capacidade de troca catiônica efetiva ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ).

Em função da recomendação da Organization for Economic Co-Operation and Development (1981), o teste de biodegradação de pesticidas deve ser conduzido em solo recém-coletado devido à possibilidade de

alteração da comunidade microbiana em solos armazenados por longo período de tempo. A partir dos pontos georreferenciados na primeira coleta, realizou-se nova amostragem nas mesmas áreas seguindo os mesmos procedimentos anteriormente descritos, onde o solo da segunda coleta foi utilizado somente para os experimentos de dissipação dos herbicidas. Os atributos químicos e texturais dos solos das duas coletas estão sumarizados na tabela 2.

**Tabela 2.** Textura e caracterização química de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) provenientes de plantios de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (1ª coleta – solo utilizado nos experimentos de sorção, eficiência de controle e lixiviação; 2ª coleta – solo utilizado no experimento de dissipação).

| atributos                                       | areia franca argiloso argilo-arenoso |      |      | areia franca argiloso argilo-arenoso |      |      |       |
|---|--------------------------------------|------|------|--------------------------------------|------|------|-------|
|   | 1ª coleta                            |      |      | 2ª coleta                            |      |      |       |
| <sup>(1)</sup> areia total                      |                                      | 888  | 84   | 476                                  | 882  | 277  | 437   |
| silte   | g kg <sup>-1</sup>                   | 10   | 360  | 68                                   | 18   | 158  | 104   |
| argila  |                                      | 101  | 556  | 456                                  | 100  | 565  | 459   |
| <sup>(2)</sup> pH                               | -                                    | 6,0  | 5,9  | 6,3                                  | 5,5  | 5,1  | 5,1   |
| <sup>(3)</sup> H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup> |                                      | 13,2 | 27,7 | 20,2                                 | 27   | 37   | 37    |
| Al <sup>3+</sup>                                |                                      | 1,7  | 1,7  | 2,2                                  | 1,4  | 2,5  | 1,4   |
| K <sup>+</sup>                                  |                                      | 1,0  | 5,6  | 7,4                                  | 0,04 | 0,78 | 0,02  |
| Ca <sup>2+</sup>                                | mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>   | 28,3 | 24,4 | 38,4                                 | 30,0 | 17,0 | 110,4 |
| Mg <sup>2+</sup>                                |                                      | 13,6 | 18,5 | 12,8                                 | 15,0 | 7,6  | 18,6  |
| <sup>(4)</sup> CTC <sub>pH7,0</sub>             |                                      | 56,1 | 76,1 | 78,9                                 | 72,0 | 62,4 | 166,1 |
| <sup>(5)</sup> V%                               | %                                    | 76   | 64   | 74                                   | 62   | 41   | 78    |
| <sup>(6)</sup> m%                               |                                      | 3    | 2    | 3                                    | 2    | 4    | 1     |
| <sup>(7)</sup> P                                | mg dm <sup>-3</sup>                  | 22,3 | 10,7 | 61,2                                 | 10,4 | 15,3 | 30,8  |
| <sup>(8)</sup> C-BMS                            | g kg <sup>-1</sup>                   | 0,19 | 0,37 | 0,49                                 | 0,39 | 0,75 | 0,75  |
| <sup>(9)</sup> C total                          |                                      | 5,0  | 15,3 | 16,3                                 | 6,7  | 17,4 | 16,5  |

<sup>(1)</sup>textura determinada por densímetro de Buyoucos; <sup>(2)</sup>pH em CaCl<sub>2</sub>; <sup>(3)</sup>acidez potencial determinada por SMP, atributos químicos determinados segundo metodologia de Raij et al. (2001); <sup>(4)</sup>CTC<sub>pH7,0</sub>: capacidade de troca catiônica potencial; <sup>(5)</sup>V%: saturação por bases; <sup>(6)</sup>m%: saturação por alumínio; <sup>(7)</sup>P-resina; <sup>(8)</sup>C-BMS: carbono da biomassa microbiana do solo (metodologia da fumigação-extração); <sup>(9)</sup>C total determinado por combustão seca.

Através das proporções das frações areia, silte e argila, os solos puderam ter suas classes texturais confirmadas como areia franca, argiloso e argilo-arenoso. Quanto aos atributos químicos, à exceção do P, os três solos mostram características semelhantes. Os valores de pH, Al<sup>3+</sup> e m% demonstram que os solos tiveram sua acidez corrigida e a saturação por bases revela que aproximadamente 70 % da CTC potencial está ocupada por cátions básicos. De forma geral, esses índices indicam que não existem grandes restrições químicas nos três solos coletados.

A grande distinção entre os solos basicamente refere-se aos teores de C. O solo de textura areia franca apresentou teores de C total cerca de três vezes inferiores aos teores apresentados pelos solos argiloso e argilo-arenoso (Tabela 2, 1ª coleta). Essa característica está intimamente associada à própria textura dos solos, uma vez que solos com maiores proporções de argila tendem a acumular mais C devido à estabilização química e proteção física oferecida, principalmente, pelos óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio dessa fração (WISEMAN; PÜTTMANN, 2006).

Os solos são bastante semelhantes em relação aos atributos químicos, com exceção aos teores de C, mas diferem em relação à textura. Este resultado é favorável aos estudos subsequentes, pois as possíveis

diferenças que possam ser encontradas entre os solos no que diz respeito à dinâmica dos herbicidas poderão ser atribuídas a estas duas variáveis importantes para o comportamento das moléculas: textura e teor de C. Possíveis equívocos que poderiam surgir devido a diferentes valores de pH dos solos, por exemplo, serão evitados.

O solo de textura argilo-arenosa não apresenta histórico de aplicação de herbicidas nos últimos 20 anos, por se tratar de uma área de manejo orgânico de cana-de-açúcar. Em comparação aos dois outros solos, espera-se haver comportamento distinto da microbiota na decomposição dos herbicidas, em função da não adaptação dos microorganismos ao substrato.

Os solos da segunda coleta foram amostrados aproximadamente 15 meses após a primeira coleta, mas nos exatos mesmos pontos. Porém, devido às variações que podem ocorrer tanto nas metodologias de extração e determinação dos elementos do solo quanto na própria coleta (condições climáticas, por exemplo), alguns atributos apresentaram diferenças em relação à caracterização dos solos da primeira coleta. Contudo, de forma geral, os solos permanecem com as mesmas características anteriormente observadas, ou seja, os índices mostram que não existem grandes restrições para o desenvolvimento de plantas nos três solos coletados.

#### 4.2. Produção e caracterização dos biocarvões

Os biocarvões foram produzidos por pirólise lenta em reator hermeticamente fechado pela empresa SPPT, localizada em Mogi Mirim, SP. Resumidamente, a produção ocorreu após secagem das matérias-primas (palha de cana (PC), casca de arroz (CA), dejetos de galinha (DG) e serragem (SE)) a 105°C, onde o reator foi saturado com N<sub>2</sub> e o incremento de temperatura ocorreu com adições de 10°C por minuto, nos primeiros 30 minutos, e posteriormente, com adições de 20°C por minuto até atingir a temperatura final desejada (350, 450, 550 ou 650°C). Após a obtenção da temperatura final, a mesma foi mantida por 15 minutos e a reação encerrada. O material no interior do reator, no entanto, só foi retirado após 12 h do término da reação.

As matérias-primas foram selecionadas devido à importância destes resíduos como subprodutos da produção agropecuária brasileira, assim como a faixa de temperatura de pirólise buscou representar as temperaturas comumente praticadas de acordo com a literatura. Todos os biocarvões foram peneirados em malha de 2 mm e o aspecto final obtido pode ser observado na Figura 2. A caracterização completa dos biocarvões foi realizada nos trabalhos de Conz (2015) e Conz et al. (2017) e encontra-se sumarizada nas tabelas 3 e 4.



**Figura 2.** Biocarvões produzidos por pirólise lenta. De cima para baixo, da esquerda para direita: palha de cana-de-açúcar (PC), casca de arroz (CA), dejetos de galinha (DG) e serragem (SE), utilizando-se a temperatura de pirólise de 550°C como exemplo.

**Tabela 3.** Características físico-químicas dos biocarvões de palha de cana-de-açúcar (PC) e casca de arroz (CA) pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C (Adaptado de CONZ, 2015; CONZ et al., 2017).

| Parâmetros            |                                    | PC    |       |       |       | CA    |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       |                                    | 350°C | 450°C | 550°C | 650°C | 350°C | 450°C | 550°C | 650°C |
| <sup>(1)</sup> conv.  | %                                  | 41    | 38    | 35    | 33    | 50    | 49    | 46    | 47    |
| pH                    | -                                  | 8,7   | 8,8   | 9,1   | 9,2   | 8,4   | 8,3   | 8,7   | 8,7   |
| <sup>(2)</sup> CE     | mS cm <sup>-1</sup>                | 1,2   | 1,4   | 2,0   | 1,9   | 0,2   | 0,2   | 0,3   | 0,3   |
| CTC                   | mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> | 280   | 200   | 166   | 169   | 158   | 166   | 171   | 165   |
| C total               | %                                  | 60,1  | 65,6  | 67,6  | 69,7  | 32,8  | 48,6  | 49,1  | 49,5  |
| N total               | %                                  | 1,7   | 1,5   | 1,0   | 1,5   | 0,04  | 0,02  | 0,02  | 0,02  |
| <sup>(3)</sup> GO     | %                                  | 1-2   | 0-1   | 0-1   | 0-1   | 4-5   | 2     | 2     | 2     |
| cinzas                | %                                  | 24    | 16    | 17    | 13    | 40    | 40    | 42    | 42    |
| C fixo                | %                                  | 22    | 35    | 35    | 39    | 31    | 29    | 31    | 27    |
| K                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 6,75  | 9,87  | 10,58 | 13,65 | 0,94  | 0,75  | 0,81  | 0,88  |
| P                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 0,94  | 1,67  | 1,99  | 2,73  | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Ca                    | g kg <sup>-1</sup>                 | < 10  | < 10  | < 10  | < 10  | << 10 | << 10 | << 10 | << 10 |
| Mg                    | g kg <sup>-1</sup>                 | 2,28  | 3,01  | 3,38  | 3,66  | 0,22  | 0,18  | 0,19  | 0,21  |
| S                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 0,6   | 0,92  | 0,87  | 1,09  | 0,1   | 0,06  | 0,09  | 0,09  |
| Mn                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 0,07  | 0,08  | 0,08  | 0,11  | 0,04  | 0,04  | 0,02  | 0,04  |
| Zn                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,04  | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,02  |
| Fe                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 10,1  | 5,9   | 6,2   | 3,7   | 0,08  | 0,06  | 0,02  | 0,06  |
| <sup>(4)</sup> poros. | ≥ 100 μm                           | ****  | ****  | ****  | ****  | **    | **    | **    | **    |
|                       | << 100 μm                          | **    | **    | **    | **    | **    | **    | **    | **    |

<sup>(1)</sup>conv.: conversão da matéria-prima em biocarvão; <sup>(2)</sup>CE: condutividade elétrica; <sup>(3)</sup>GO: grau de oxidação; <sup>(4)</sup>porosidade estimada visualmente por microscopia eletrônica de varredura. Os valores de Ca foram estimados visualmente de acordo com a interpretação dos gráficos.

De maneira geral, observou-se aumento da estabilidade química nos diferentes biocarvões com a elevação da temperatura de pirólise, o que se comprova pelos menores graus de oxidação e maiores teores de C fixo conforme ocorre o incremento da T°C (Tabelas 3 e 4). Os biocarvões de SE se destacam em relação aos teores de C total e fixo, o que confere a este material elevada recalcitrância. Conz (2015) destaca que as relações elementares H/C e O/C demonstram que os biocarvões SE e PC são os possivelmente mais resistentes à degradação.

Em relação à CTC, os maiores valores referiram-se aos biocarvões pirolisados a 350°C, especialmente para DG e PC. Essas duas matérias-primas também se destacaram em relação aos teores de nutrientes. Enquanto o DG apresentou alta concentração de P e Ca, observou-se nos biocarvões de PC grande quantidade de ferro, em especial no biocarvão de 350°C. O DG também foi o material com maior condutividade elétrica, indicando presença de compostos solúveis, e elevado teor de cinzas. De forma semelhante, altos teores de cinzas também puderam ser observados para os biocarvões de CA, provavelmente em função da quantidade de sílica presente na matéria-prima. Com exceção ao SE, os demais biocarvões apresentaram valores de pH crescentes conforme o aumento da T°C de pirólise e todos os materiais exibiram pH acima de 7.

A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (CONZ, 2015) estimou-se a porosidade dos biocarvões pela predominância de poros maiores ou menores que 100 μm (a partir da escala das imagens). Houve grande distinção entre os poros nos biocarvões de PC (maiores que 100 μm) e SE (muito menores que 100 μm), herdados da morfologia celular das matérias-primas originais. Por ser o material mais heterogêneo, o DG aparenta ter uma estrutura tridimensional bastante complexa, apesar de não ser possível a identificação

visual de poros. Por fim, os biocarvões derivados de CA apresentam poros intermediários em relação ao tamanho, mas em menor número em relação aos demais.

No geral, a caracterização dos biocarvões revelou materiais distintos, porém algumas semelhanças puderam ser identificadas. Conz (2015) afirma que as T°C de pirólise de 550 e 650°C produziram biocarvões com características semelhantes quando confrontados com as T°C de 350 e 450°C. Os biocarvões DG e CA convergiram por serem os materiais mais reativos (do ponto de vista da presença de grupos carboxílicos e oxigenados) e os biocarvões PC e SE foram similares quanto à estabilidade. Por outro lado, DG e PC foram semelhantes de acordo com o conteúdo de nutrientes, contrariamente à CA e SE, que apresentaram menor potencial para melhoria da fertilidade do solo.

**Tabela 4.** Características físico-químicas dos biocarvões de dejetos de galinha (DG) e serragem (SE) pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C (Adaptado de CONZ, 2015; CONZ et al., 2017).

| Parâmetros            |                                    | DG    |       |       |       | SE    |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       |                                    | 350°C | 450°C | 550°C | 650°C | 350°C | 450°C | 550°C | 650°C |
| <sup>(1)</sup> conv.  | %                                  | 60    | 47    | 42    | 40    | 43    | 42    | 36    | 33    |
| pH                    | -                                  | 8,2   | 9,8   | 9,8   | 9,9   | 7,6   | 7,0   | 7,4   | 7,5   |
| <sup>(2)</sup> CE     | mS cm <sup>-1</sup>                | 4,4   | 3,9   | 3,8   | 4     | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| CTC                   | mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> | 320   | 203   | 106   | 105   | 207   | 113   | 86    | 91    |
| C total               | %                                  | 38,1  | 29,8  | 35,3  | 32,6  | 71,6  | 72,4  | 79,8  | 84,6  |
| N total               | %                                  | 2,6   | 0,01  | 1,8   | 1,5   | 0,1   | 0,5   | 0,4   | 0,2   |
| <sup>(3)</sup> GO     | %                                  | 3     | 5     | 3-4   | 4     | 0-1   | 0-1   | 0-1   | 0-1   |
| cinzas                | %                                  | 38    | 51    | 50    | 49    | 1     | 1     | 1     | 1     |
| C fixo                | %                                  | 0     | 1     | 3     | 7     | 41    | 46    | 60    | 66    |
| K                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 3,13  | 1,78  | 2,48  | 3,05  | 0,25  | 0,25  | 0,26  | 0,27  |
| P                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 3,72  | 2,13  | 3,51  | 4,28  | 1,10  | 1,06  | 1,03  | 1,06  |
| Ca                    | g kg <sup>-1</sup>                 | ≈ 50  | ≈ 50  | ≈ 50  | ≈ 50  | < 10  | < 10  | < 10  | < 10  |
| Mg                    | g kg <sup>-1</sup>                 | 1,16  | 0,74  | 1,03  | 1,28  | 0,65  | 0,60  | 0,80  | 0,84  |
| S                     | g kg <sup>-1</sup>                 | 0,76  | 0,39  | 0,60  | 0,65  | 0,29  | 0,26  | 0,26  | 0,26  |
| Mn                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 0,05  | 0,04  | 0,05  | 0,07  | 0,05  | 0,04  | 0,05  | 0,06  |
| Zn                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 0,09  | 0,05  | 0,08  | 0,08  | 0,03  | 0,02  | 0,01  | 0,02  |
| Fe                    | mg kg <sup>-1</sup>                | 0,44  | 0,34  | 0,45  | 0,56  | 0,49  | 0,49  | 0,44  | 0,51  |
| <sup>(4)</sup> poros. | ≥ 100 μm                           | p.n.a | p.n.a | p.n.a | p.n.a | *     | *     | *     | *     |
|                       | << 100 μm                          | p.n.a | p.n.a | p.n.a | p.n.a | ****  | ****  | ****  | ****  |

<sup>(1)</sup>conv.: conversão da matéria-prima em biocarvão; <sup>(2)</sup>CE: condutividade elétrica; <sup>(3)</sup>GO: grau de oxidação; <sup>(4)</sup>porosidade estimada visualmente por microscopia eletrônica de varredura (p.n.a: poros não aparentes). Os valores de Ca foram estimados visualmente de acordo com a interpretação dos gráficos.

#### 4.3. Sorção de tebuthiuron e hexazinona em biocarvões contrastantes

Para obtenção do potencial de retenção dos herbicidas nos biocarvões sem a influência da matriz de solo desenvolveu-se um teste de sorção em duplicata através da metodologia “batch” (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2000) no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP). O experimento foi desenvolvido em delineamento inteiramente casualizado, onde 500 mg de cada um dos dezesseis biocarvões (PC, CA, DG e SE), pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C) foram adicionados a 25 mL de uma solução preparada com CaCl<sub>2</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup> e os herbicidas



radiomarcados ( $^{14}\text{C}$  tebuthiuron - atividade específica de  $3,01 \text{ MBq mg}^{-1}$  e pureza radioquímica  $> 98 \%$  - e  $^{14}\text{C}$  hexazinona - atividade específica de  $3,14 \text{ MBq mg}^{-1}$  e pureza radioquímica  $> 98 \%$ ) em tubos de Teflon, com posterior agitação por 24 h em mesa horizontal (200 rpm). Optou-se, para esse e para os demais experimentos, a utilização de doses fixas de biocarvão, por mais que os materiais apresentem teores de C total e fixo distintos (Tabelas 3 e 4). Para este experimento, foram utilizadas doses cinco vezes superiores às doses recomendadas em campo ( $5.000 \text{ g ha}^{-1}$  para tebuthiuron e  $2.500 \text{ g ha}^{-1}$  para hexazinona), devido à necessidade de se obter sensibilidade analítica para a detecção da radiação na solução de equilíbrio, já que era esperado um elevado potencial de sorção nos biocarvões.

Após agitação, os tubos foram centrifugados ( $4.711\text{g}$ , por 10 min a  $4^\circ\text{C}$ ) e utilizou-se 1 mL do sobrenadante de cada amostra para determinação da concentração de  $^{14}\text{C}$  na solução de equilíbrio por espectrometria de cintilação líquida (Packard Tri-Carb 2200 LSA, PerkinElmer). Os resultados de sorção nos biocarvões foram expressos em porcentagem, em relação à quantidade de  $^{14}\text{C}$  inicialmente aplicada.

#### 4.4. Sorção de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão

Os ensaios de sorção dos herbicidas nos solos com adição de biocarvão seguiu a mesma metodologia descrita acima (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2000). Para cada herbicida foi realizado um experimento em duplicata, em esquema fatorial  $3 \times 17$  (três solos: areia franca, argiloso e argilo-arenoso; e dezesseis biocarvões: PC; CA; DG e SE, pirolisados a  $350, 450, 550$  e  $650^\circ\text{C}$ , além do tratamento controle sem adição de biocarvão), delineado inteiramente ao acaso.

Cada solo (5 g) foi acondicionado em tubos de teflon, com posterior adição de  $38,4 \text{ mg}$  de cada biocarvão (dose equivalente a  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ , igualmente para todos os materiais) e 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  contendo os herbicidas radiomarcados (Figura 3). As doses e atividades específicas utilizadas corresponderam a  $1.000 \text{ g ha}^{-1}$  e  $3,01 \text{ MBq mg}^{-1}$  para  $^{14}\text{C}$  tebuthiuron e  $500 \text{ g ha}^{-1}$  e  $3,14 \text{ MBq mg}^{-1}$  para  $^{14}\text{C}$  hexazinona, ambos apresentando pureza radioquímica superior a  $98\%$ .



**Figura 3.** Etapas do experimento de sorção. Da esquerda para direita: pesagem do solo em tubos de teflon, adição de biocarvão e adição de solução radiomarcada.

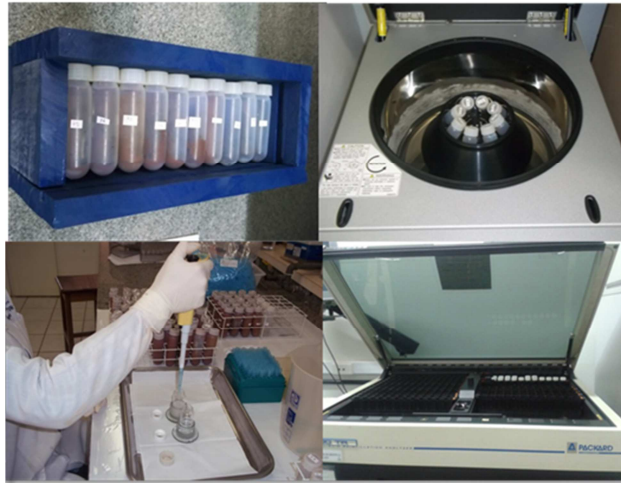
Foi priorizado o estudo de diversos biocarvões em uma única concentração dos herbicidas em detrimento à construção de isotermas, pois Toniêto et al. (2016) indicaram que as concentrações recomendadas em campo para tebuthiuron e hexazinona ( $1.000$  e  $500 \text{ g ha}^{-1}$ , respectivamente) encontram-se na porção linear das isotermas, ou seja, ponto em que não houve saturação dos sítios de sorção, o que indica que é possível

comparar os coeficientes de distribuição aparentes ( $K_{d,app}$ , ou seja, em um único ponto) para os diferentes biocarvões e solos.

Os tubos foram agitados em mesa horizontal por 24 h a 200 rpm. Após centrifugação (4.711g, por 10 min a 4°C), 1 mL do sobrenadante foi adicionado a 9 mL de solução cintiladora e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do herbicida radiomarcado foi quantificada por cintilação líquida (Figura 4). Os valores de  $K_{d,app}$  foram calculados a partir da equação (4).

$$K_{d,app} = [(C_i - C_e) \times r] / C_e \quad (4)$$

Sendo:  $K_{d,app}$  = coeficiente de distribuição aparente ( $L \text{ kg}^{-1}$ );  $C_i$  = concentração inicial do herbicida ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração em equilíbrio do herbicida ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ );  $r$  = razão solo:solução.



**Figura 4.** Etapas do experimento de sorção. Da esquerda para direita e de cima para baixo: tubos de teflon submetidos à agitação e centrifugação; sobrenadante adicionado à solução cintiladora e vista do cintilador líquido utilizado (Packard TriCarb 2200).

#### 4.5. Efeito do *aging* e da granulometria do biocarvão na sorção de tebuthiuron e hexazinona

Por serem os biocarvões mais discrepantes em termos de composição (Tabelas 3 e 4), foram selecionados os materiais DG 350°C e PC 550°C para o estudo dos efeitos do *aging* e do tamanho de partículas sobre a sorção dos herbicidas, bem como para os experimentos de eficiência de controle, dissipação e lixiviação (tópicos descritos a seguir).

Os biocarvões DG 350°C e PC 550°C em três granulometrias (< 0,15 mm; < 2 mm e tamanho original) (Figura 5) foram adicionados a 5 g de solo de textura areia franca ou argilosa (38,4 mg de cada biocarvão, dose equivalente a 10 Mg ha<sup>-1</sup>) em tubos de teflon e em duplicata, de maneira semelhante ao experimento anteriormente descrito (item 4.4). Os experimentos foram delineados inteiramente ao acaso em esquema fatorial 2 x 7 x 2 (dois solos: areia franca e argiloso; sete biocarvões: DG 350° < 0,15 mm, DG 350° < 2 mm, DG 350° original, PC 550° < 0,15 mm, PC 550° < 2 mm, PC 550° original e controle; dois tempos: T<sub>0</sub> e T<sub>15</sub>), para cada herbicida individualmente.

Os solos foram umedecidos até atingirem 70 % da umidade em capacidade de campo. Imediatamente após a adição dos herbicidas radiomarcados (100  $\mu\text{L}$  de solução de  $^{14}\text{C}$  tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$  hexazinona em metanol, respectivamente, para atingir as doses de 1.000  $\text{g ha}^{-1}$  e 500  $\text{g ha}^{-1}$ ), 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,005  $\text{mol L}^{-1}$  foram adicionados à metade dos tubos ( $T_0$ ), que foram agitados a 200 rpm por 24 h, centrifugados e 1 mL do sobrenadante foi tomado para quantificação da radioatividade por cintilação líquida. A outra metade permaneceu incubada por 15 dias ( $T_{15}$ ) no escuro e sob temperatura controlada. No décimo quinto dia após a aplicação dos herbicidas, os tubos do tratamento  $T_{15}$  seguiram os mesmos procedimentos descritos para o tratamento  $T_0$ .



**Figura 5.** Etapas do experimento de efeito do *aging* e granulometria do biocarvão sobre a sorção de tebuthiuron e hexazinona. Da esquerda para direita: tamanhos de partículas dos biocarvões (< 0,15 mm, < 2 mm e original; DG350°: biocarvão de dejetos de galinha pirolisado a 350°C; PC550°: biocarvão de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 550°C); tubos de teflon contendo solo + biocarvão +  $^{14}\text{C}$  tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$  hexazinona, incubados por 15 dias.

Ao final de cada tempo analisado ( $T_0$  e  $T_{15}$ ), o solo foi seco em estufa a 40°C, moído e amostras de 0,2 g foram submetidas à oxidação (*Oxidizer* a 900°C por 3 min) em duplicata. A recuperação total dos herbicidas (quantificada pela solução de equilíbrio e pelo residual no solo) variou de 86 a 105 %. Ao final, os valores de  $K_{d,app}$  foram calculados conforme a equação (4).

#### 4.6. Carbono orgânico dissolvido em solos sob aplicação de biocarvão

O experimento, delineado em blocos ao acaso e em esquema fatorial 3 x 17 (três solos: areia franca, argiloso e argilo-arenoso; e dezesseis biocarvões: PC; CA; DG e SE, pirolisados a 350, 450, 550 e 650°C, além do tratamento controle sem adição de biocarvão), com três blocos, foi conduzido no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do CENA/USP (Figura 6).



**Figura 6.** Etapas da extração de carbono orgânico dissolvido. Da esquerda para direita: agitação de solo + biocarvão com água ultrapura; filtragem do sobrenadante em membrana de fibra de vidro.

Adicionaram-se 38,4 mg de cada biocarvão e 5 g de cada solo a Erlenmeyers, que permaneceram sob agitação com 100 mL de água ultrapura ( $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) a 142 rpm durante 24 horas. O sobrenadante foi centrifugado (4.711g), filtrado em membranas de fibra de vidro previamente calcinadas (malha  $< 0,7 \mu\text{m}$ ) e analisado quanto ao teor de COD por analisador TOC (5000 A – Shimadzu, Infra-Vermelho não dispersivo) após purga com HCl 2M.

#### 4.7. Eficiência de controle de *Brachiaria decumbens*

O bioensaio de eficiência de controle foi conduzido em casa de vegetação, no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, Piracicaba/SP. O experimento foi instalado em delineamento inteiramente casualizado e esquema fatorial  $2 \times 3 \times 6$ , com três repetições por tratamento e isoladamente para cada herbicida. Os tratamentos avaliados no ensaio de eficiência de controle resultam da combinação entre dois solos (areia franca e argiloso), dois biocarvões + tratamento controle (0, 10 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão PC 550°C e 10 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão DG 350°C) e seis doses do herbicida (0, ¼, ½, 1, 2 e 4 vezes a dose recomendada a campo).

Cada unidade experimental foi composta por um vaso de 20,25 cm<sup>2</sup> de área, contendo 140 g de cada solo e 1,08 g de cada biocarvão (equivalente à dose de 10 Mg ha<sup>-1</sup>) (Figura 7). Os vasos permaneceram incubados em casa de vegetação a 70 % da umidade em capacidade de campo (por meio do controle de pesagem), por 40 dias. Após o período de incubação, foram semeadas nove sementes de *Brachiaria decumbens* por vaso, em uma profundidade de aproximadamente 1 cm a partir da superfície do solo.



**Figura 7.** Etapas de instalação do experimento de eficiência de controle de braquiária por tebuthiuron e hexazinona, em solos de textura contrastante sob aplicação de biocarvão. A imagem na parte inferior do lado direito representa a câmara de aplicação de herbicidas, desenvolvida pelo Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP para protocolos experimentais (Fonte: Lacerda e Filho, 2004).

Imediatamente após a semeadura, os solos receberam a pulverização dos herbicidas não-radiomarcados nas doses de campo recomendadas (1.000 g ha<sup>-1</sup> para tebuthiuron e 500 g ha<sup>-1</sup> para hexazinona, respectivamente). Utilizou-se câmara de aspersão especialmente construída para a aplicação de herbicidas em escala experimental, do Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP (Figura 7). Os produtos comerciais

utilizados (Combine® SC - contendo 500 g L<sup>-1</sup> do ingrediente ativo tebuthiuron – e Broker 750 WG - contendo 750 g kg<sup>-1</sup> do ingrediente ativo hexazinona) foram aplicados em um volume de calda de 250 L ha<sup>-1</sup> e pressão constante de 279,2 kPa. Após aplicação dos tratamentos, os vasos permaneceram em repouso por 24 horas antes de serem transportados para a casa de vegetação, onde permaneceram até o final das avaliações com monitoramento da umidade em 70 % da capacidade de campo. As doses dos herbicidas utilizadas para atingir as doses testadas (ou seja, 0, ¼, ½, 1, 2 e 4 vezes a dose recomendada a campo) foram: D<sub>0</sub> - 0; D<sub>1/4</sub> - 250 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>1/2</sub> - 500 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>1</sub> - 1000 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>2</sub> - 2000 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>4</sub> - 4000 g ha<sup>-1</sup> para Combine® SC e D<sub>0</sub> - 0; D<sub>1/4</sub> - 125 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>1/2</sub> - 250 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>1</sub> - 500 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>2</sub> - 1000 g ha<sup>-1</sup>; D<sub>4</sub> - 2000 g ha<sup>-1</sup> para Broker 750 WG.

Após trinta dias da semeadura, as plantas de braquiária foram cortadas rentes à superfície do solo, acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de ventilação forçada por 48 h a 50°C, com posterior mensuração da massa seca. Adicionalmente, o desenvolvimento das plantas em cada tratamento foi acompanhado semanalmente através de registro fotográfico.

#### 4.8. Dissipação de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão

O experimento de dissipação foi instalado no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, em esquema fatorial 3 x 3 x 5 e em duplicata para cada herbicida separadamente, sendo uma combinação de três solos de texturas contrastantes (argiloso, areia franca e argilo-arenoso, utilizando-se os solos da segunda coleta), dois biocarvões + tratamento controle (0, 10 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão PC 550°C e 10 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão DG 350°C) e cinco períodos de avaliação (0, 7, 21, 42 e 70 dias).

O ensaio foi desenvolvido em frascos de Bartha hermeticamente fechados (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 1981), com a disposição de 25 g de solo por frasco e com a adição da dose equivalente a 10 Mg ha<sup>-1</sup> dos biocarvões avaliados, mantendo-se um frasco sem biocarvão para cada tipo de solo (controle). Cada frasco foi mantido incubado na ausência de luz e sob temperatura controlada em 70 % da umidade em capacidade de campo durante duas semanas, para reestabelecer a atividade da população microbiana. Posteriormente, foram adicionados 100 µL por frasco de solução contendo <sup>14</sup>C-tebuthiuron ou <sup>14</sup>C-hexazinona, dissolvidos em metanol, nas doses de 1.000 g ha<sup>-1</sup> e 500 g ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Neste momento, cada frasco de Bartha recebeu 10 mL de solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> no compartimento acessório, para a captação semanal do <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evoluído (Figura 8).

Imediatamente após a adição do herbicida, o solo dos frascos do primeiro período de avaliação (tempo 0) foi transferido para tubos de Teflon, com adição de 50 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram mantidos sob agitação em mesa horizontal (160 rpm) por 24 h, com posterior centrifugação (4711 g, 20 min, 4°C) e contagem do <sup>14</sup>C da solução sobrenadante por cintilação líquida (1 mL). O restante da solução foi armazenado e foram adicionados, subsequentemente, 50 mL de metanol PA (MeOH) aos tubos de Teflon, repetindo-se o processo de agitação, centrifugação e contagem. A solução da extração com MeOH foi adicionada à solução de CaCl<sub>2</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup> previamente armazenada e o extrato resultante foi concentrado (em rotovapor a 40°C, pressão de 122 mBar) e ressuspensão em MeOH. A avaliação da formação de metabólitos foi realizada aplicando-se 100 µL do extrato concentrado em placas de sílica (*Thin Layer Chromatography* - TLC), com eluição em sistema MeOH:água (55:45 v/v) e posterior leitura da radiação por “radio-scanner” (Figura 8). A formação de

resíduo não-extraível foi mensurada oxidando-se 0,2 g do solo residual, após secagem em estufa de circulação forçada a 40°C e tamisagem, em forno “Oxidizer”.



**Figura 8.** Etapas da condução do experimento de dissipação de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$ -hexazinona em solos de textura contrastante sob aplicação de biocarvão. Da esquerda para direita, de cima para baixo: detalhe do frasco de Bartha, com compartimento acessório para o armazenamento de NaOH; rotovapor; pipetagem do extrato para contagem no cintilador líquido; aparência do extrato após rotoevaporação e ressuspensão em metanol; aplicação do extrato concentrado na placa de TLC (*Thin Layer Chromatography*).

Para cada período de avaliação (0, 7, 21, 42 e 70 dias), o procedimento anteriormente descrito foi realizado. O  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído pela completa mineralização do herbicida foi captado semanalmente (7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63 e 70 dias) pelo NaOH contido no compartimento acessório, que era constantemente substituído para evitar a saturação da solução. Em cada período, 1 mL do NaOH foi amostrado, quantificando-se o  $^{14}\text{C}$  por cintilação líquida. Durante todas as etapas do experimento, foi conduzido balanço de massa para posterior cálculo da recuperação total e individual do herbicida em cada fração. As recuperações obtidas da radioatividade aplicada no início do experimento pela soma de todas as frações (extraída com  $\text{CaCl}_2$  e com MeOH, resíduo não-extraível e evolução de  $^{14}\text{CO}_2$ ) foram de 95 a 107 % para tebuthiuron e de 89 a 105 % para hexazinona.

Os valores acumulados de  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído (mineralização) e recuperados pelas extrações por  $\text{CaCl}_2$  + MeOH (dissipação) foram ajustados a um modelo de cinética de primeira ordem, conforme a equação (5). As taxas de mineralização e dissipação de cada herbicida foram obtidas a partir do coeficiente angular da reta, a partir do ajuste linear dos valores de  $\ln(C/C_0)$  versus os períodos de avaliação (0, 7, 21, 42 e 70 dias). Por fim, os tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) das moléculas, que se referem ao período de tempo necessário para que 50 % da concentração inicial desapareça do solo, foram calculados de acordo com a equação (6).

$$C = C_0 (e^{-kt}) \quad (5)$$

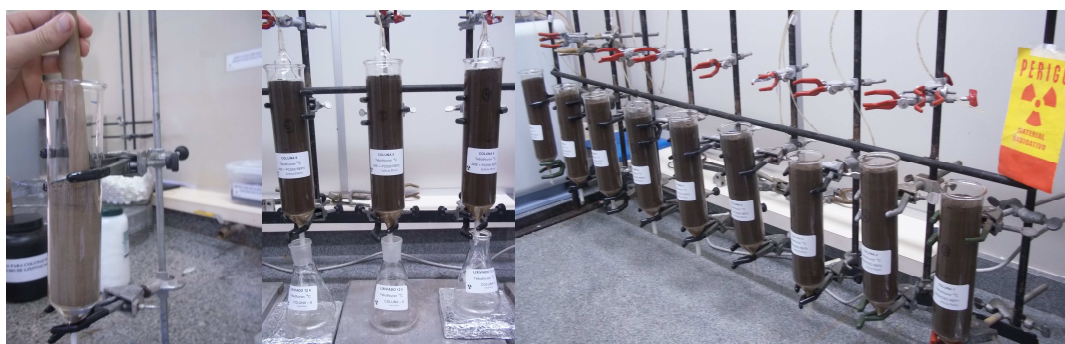
$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (6)$$

Sendo:  $C$  = concentração do herbicida remanescente no solo no tempo  $t$  (%);  $C_0$  = concentração do herbicida no tempo 0 (%);  $k$  = constante de velocidade de mineralização/dissipação ( $\text{dias}^{-1}$ );  $t$  = tempo de incubação (dias);  $t_{1/2}$  = tempo de meia-vida (dias);  $\ln 2$  = logaritmo natural de 2 (0,693).

#### 4.9. Lixiviação de tebuthiuron e hexazinona em solo de textura areia franca sob aplicação de biocarvão

Para avaliar o potencial de lixiviação de tebuthiuron e hexazinona considerou-se o solo com maior propensão à lixiviação (solo de textura areia franca), com o objetivo de verificar o pior cenário de perda. Para tanto, um experimento delineado inteiramente ao acaso e com três repetições para cada tratamento (areia franca, areia franca + PC550 e areia franca + DG350) foi instalado isoladamente para cada herbicida no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP.

Cada unidade experimental consistiu de uma coluna de vidro de 20 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro (área de aplicação de  $19,63 \text{ cm}^2$ ). Inicialmente, adicionou-se lã de vidro e areia inerte à base de cada coluna para permitir a contenção do solo e ao mesmo tempo a livre drenagem da solução. Posteriormente, todas as colunas foram preenchidas até os primeiros 10 cm basais com o solo de textura areia franca, permitindo-se o acomodamento natural das partículas de solo, mas evitando-se a compactação do mesmo (Figura 9). Para os tratamentos com adição de biocarvão, os 10 cm superficiais foram preenchidos com a mistura de solo + biocarvão (dose  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) e para o tratamento controle, completou-se a coluna somente com solo. Para evitar discrepâncias na densidade entre repetições, a massa de solo e/ou solo + biocarvão necessária para preencher os 10 cm da coluna foi quantificada e a mesma massa foi reproduzida nas demais repetições (as densidades obtidas foram: areia franca:  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ ; areia franca + PC550:  $1,53 \text{ g cm}^{-3}$ ; e areia franca + DG350:  $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ ).



**Figura 9.** Etapas da condução do experimento de lixiviação de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$ -hexazinona em solos de textura areia franca sob aplicação de biocarvão. Da esquerda para direita: preparo das colunas; detalhe do lixiviado sendo coletado pelos Erlenmeyers; instalação das colunas no suporte.

As colunas foram saturadas por capilaridade em uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e drenadas até cessar completamente a perda do excesso de solução. Em seguida, todas as colunas foram instaladas em um suporte, posicionando-se um Erlenmeyer para a coleta do lixiviado no final de cada unidade. Soluções de trabalho de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$ -hexazinona nas doses de  $1.000 \text{ g ha}^{-1}$  e  $500 \text{ g ha}^{-1}$ , respectivamente, foram homogeneamente distribuídas na superfície do solo ( $100$  e  $115 \text{ }\mu\text{L}$  para tebuthiuron e hexazinona,

respectivamente, para a obtenção de 1.000.000 dpm por coluna, com base na área) e uma fina camada de lã de vidro foi adicionada à superfície, para promover a dispersão uniforme da chuva simulada.

Simulou-se uma chuva de 200 mm, distribuída igualmente ao longo de 48 h, através de uma bomba peristáltica previamente calibrada para promover o gotejamento de 8 mL h<sup>-1</sup>. A cada 12 h os Erlenmeyers eram substituídos e os herbicidas lixiviados eram quantificados, amostrando-se 1 mL do lixiviado em 9 mL de solução instável, com posterior leitura em cintilador líquido. Ao final do período de 48 h, as colunas foram seccionadas em 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm, dispondo-se o solo para secar ao ar por três dias. O solo seco foi homogeneizado e amostras de 0,2 g foram oxidadas em forno “*Oxidizer*” para a obtenção da fração do herbicida retida em cada camada de solo e para a obtenção do balanço de massa do experimento.

#### 4.10. Análise estatística

Todos os resultados foram inicialmente submetidos aos testes de normalidade (*Lilliefors*) e homogeneidade das variâncias (*Bartlett*). Nas ocasiões em que os pressupostos estatísticos não foram atendidos, os dados foram transformados monotonicamente por meio de transformação BoxCox, previamente à Análise de Variância (ANOVA). Quando encontradas diferenças, as médias foram comparadas pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) e as devidas interações entre fatores foram desdobradas. Para o experimento de eficiência de controle, os dados foram ajustados a uma equação exponencial. Adicionalmente, os intervalos de confiança foram calculados para os tratamentos em todos os experimentos descritos nos itens 4.3 a 4.9. Toda a análise estatística foi realizada com o software R, versão 2.15.3.

#### 4.11. Síntese e desempenho de catalisadores heterogêneos a base de biocarbão na epoxidação de hidrocarbonetos e na degradação de tebuthiuron e hexazinona

Foram utilizados dois biocarvões como suportes para catalisadores da decomposição de poluentes orgânicos no *Laboratory of Biomimetic Catalysis and Hybrid Materials*, Departamento de Química da Universidade de Ioannina, Grécia. Os biocarvões avaliados foram escolhidos com base em sua composição prévia, principalmente teor de C e aromaticidade, sendo esses os biocarvões PC e SE, ambos pirolisados a 550°C (Tabelas 3 e 4). Todos os reagentes utilizados (Merck e/ou Sigma Aldrich) nos processos de síntese, caracterização e desempenho catalítico apresentavam grau de pureza analítica.

##### 4.11.1. Síntese e caracterização

Para a síntese dos catalisadores heterogêneos utilizou-se a razão de 1 : 1 : 1,2 : 1,2 mmol (grupos carboxílicos provenientes dos biocarvões : (3-cloropropiltrimetoxisilano : ligante (Lacac) : Mn<sup>II</sup>) (MAVROGIORGOU et al., 2014; SERISTATIDOU et al., 2015). Na figura 10 pode-se observar o processo de síntese e a seguir, descreve-se detalhadamente o protocolo seguido:

- i) **Oxidação do carbono pirolítico (PC550<sub>ox</sub> e SE550<sub>ox</sub>):** com o intuito de promover a formação de grupos carboxílicos para o ancoramento dos sítios ativos, os biocarvões PC e



SE (ambos pirolisados a 550°C) foram separadamente oxidados com HNO<sub>3</sub> 65%. Para tanto, 5 g de cada biocarvão e 90 mL de HNO<sub>3</sub> foram adicionados em balão de vidro, permanecendo sob agitação e em sistema de refluxo a 100°C durante 6 h. Posteriormente, os materiais foram exaustivamente lavados com água deionizada até atingir pH próximo ao pH natural da água.

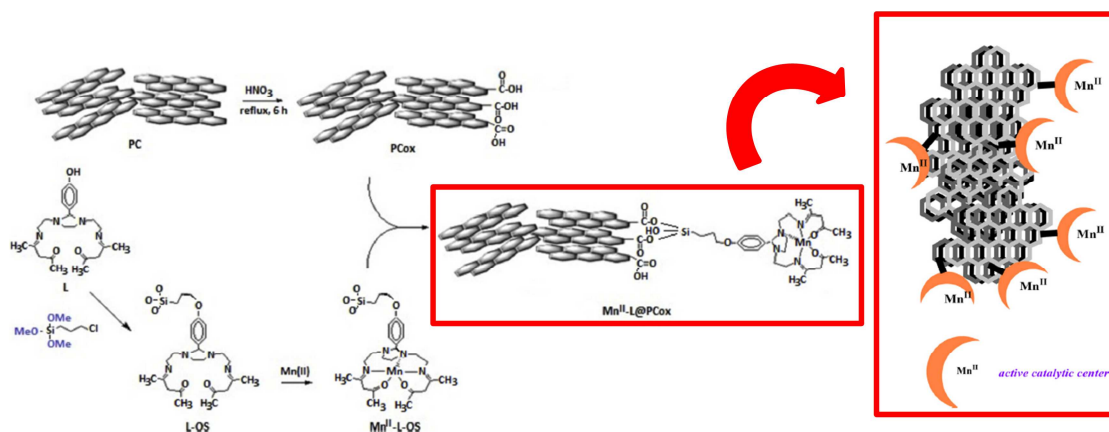
- ii) **Síntese do ligante Lacac:** a síntese do *Schiff-based ligand* utilizado para complexar os íons de Mn<sup>II</sup> (nomeado Lacac) seguiu o procedimento descrito em Stamatis et al. (2009). Utilizou-se uma razão molar de 1 : 2 : 1 de 4-hidroxibenzaldeído, acetilacetona e trietilenotetramina. Inicialmente, foram dissolvidos 9,86 mL de acetilacetona e 7,128 mL de trietilenotetramina em 150 mL de MeOH, mantendo-se a mistura a 0°C por 15 min. Em seguida, 5,84 g de 4-hidroxibenzaldeído foram dissolvidos em 50 mL de MeOH e adicionados aos demais reagentes, mantendo-se a temperatura em 0°C. Após mais 15 min, o balão foi acoplado a um sistema de refluxo a 30°C e permaneceu sob agitação por 23 h. O MeOH utilizado para dissolver os reagentes foi rotoevaporado (a 44°C, 80 rpm) e adicionou-se 15 mL de n-hexano e 210 mL de água deionizada, deixando-se sob agitação durante toda a noite. Finalmente, a solução foi filtrada e o sólido recolhido foi disposto para secar a 60°C.



**Figura 10.** Etapas da síntese dos catalisadores heterogêneos Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>: de cima para baixo e da esquerda para direita: biocarvões após oxidação com HNO<sub>3</sub>, síntese do precursor Lacac-Mn<sup>II</sup>-silano, adição de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e sistema de refluxo utilizado em todas as etapas.

- iii) **Formação do precursor Lacac-Mn<sup>II</sup>-silano:** seguindo a relação molar anteriormente citada, 621 mg de Lacac e 227 µL de 3-cloropropiltrimetoxisilano foram dissolvidos em 10 mL de MeOH e colocados em refluxo a 60°C por 48 h. A adição do silano é necessária para formar uma “ponte” entre o ligante complexado ao metal e o suporte (biocarvão) (Figura 11). Em seguida, o balão foi retirado do refluxo e adicionou-se 237,5 mg de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e 10 mL de MeOH gota-a-gota, permanecendo sob T°C ambiente e sob agitação por 24 h.
- iv) **Ancoramento do precursor Lacac-Mn<sup>II</sup>-silano no suporte (biocarvão):** após a síntese do precursor (catalisador homogêneo), seu ancoramento por processo de hidrólise e co-

condensação aos grupos carboxílicos dos biocarvões se deu pela adição de 500 mg dos biocarvões previamente oxidados (PC550<sub>ox</sub> e SE550<sub>ox</sub>), separadamente, e 5mL de EtOH ao precursor. A mistura foi novamente aquecida a 60°C, sendo mantida sob agitação e em refluxo por 24 h. Por fim, o catalisador heterogêneo obtido foi filtrado a vácuo, lavado várias vezes com MeOH, EtOH e dietil-éter e disposto para secar a 60°C por 24 h. Os catalisadores finais são aqui denominados como Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> e a representação esquemática de suas estruturas pode ser verificada na figura 11.



**Figura 11.** Representação gráfica dos processos de síntese e da morfologia final dos catalisadores heterogêneos Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>. Fontes: Mavrogiorgou et al. (2014) e Seristatidou et al. (2015) (adaptado).

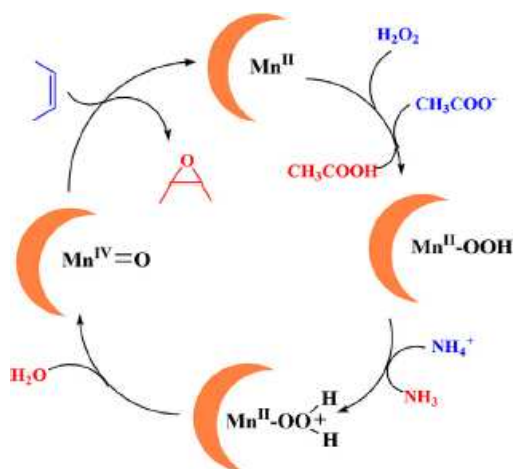
Os materiais foram caracterizados por Difractometria de raios X (DRX), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Termogravimetria Diferencial (TG/DTA) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) em todas as etapas da síntese, ou seja, para os biocarvões antes (PC550/SE550) e após a oxidação com HNO<sub>3</sub> (PC550<sub>ox</sub>/SE550<sub>ox</sub>); para os precursores (Lacac-PC550<sub>ox</sub>/ Lacac-SE550<sub>ox</sub>) e para os catalisadores finais (Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>/ Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>) (APÊNDICES A-E). Os seguintes equipamentos foram utilizados na caracterização: DRX: difratômetro D8 Advance (Bruker), usando radiação de CuK $\alpha$ (36Kv, 36mA) e monocromador de grafite de feixe secundário, com registro dos graus 2 $\theta$  na faixa de 2 a 80° e em intervalos de 0.03° a cada 2s; RPE: Bruker ER200D de onda contínua, equipado com um contador de frequência Agilent 5310A, em que os espectros obtidos foram analisados em um software programado no LabView; TG/DTA: analisador Shimadzu DTG-60, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e um fluxo de ar sintético de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; FT-IR: espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS5 com módulo de transmissão iD1, em que os materiais foram analisados após preparo de pastilhas com KBr em uma prensa manual hidráulica a aproximadamente 6 ton por 3 min.

#### 4.11.2. Epoxidação de hidrocarbonetos

Os alquenos (ou olefinas) são hidrocarbonetos insaturados de grande importância na indústria química, principalmente para a produção de plásticos e seus derivados. Apesar de poderem ser encontrados na natureza, sua principal origem é pelo processo denominado “*cracking*”, que tem por objetivo seccionar hidrocarbonetos de cadeia longa em cadeias menores e de maior interesse para a indústria. Quando ocorre a

inserção de um átomo de oxigênio na dupla ligação de carbono (epoxidação), o produto resultante também apresenta características químicas de interesse variado, sendo utilizado, por exemplo, como intermediário na síntese de detergentes, resinas, adesivos etc. A avaliação do potencial de epoxidação de alquenos por catalisadores metálicos vem sendo feita no *Laboratory of Biomimetic Catalysis and Hybrid Materials* para comparar a eficiência de catalisadores. Nesse sentido, foi realizada a avaliação dos catalisadores  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub> e  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub> com o objetivo de testá-los e compará-los frente aos materiais anteriormente produzidos pelo grupo e que se comprovaram eficazes.

Os experimentos foram conduzidos em *vials* e seguiram uma relação de 1 : 2000 : 1000 : 1000  $\mu\text{mol}$  (catalisador : oxidante : substrato : aditivo), utilizando-se uma mistura de acetona/MeOH (450  $\mu\text{L}$ /400  $\mu\text{L}$ ) como sistema de solvente e com adição de um padrão interno (acetofenona ou bromobenzeno, 1000  $\mu\text{mol}$ ). A partir da análise termogravimétrica dos catalisadores e de seus precursores foi possível calcular o *loading* de grupos carboxílicos em função da oxidação com  $\text{HNO}_3$  e os *loadings* de ancoramento do catalisador homogêneo (APÊNDICE D). Com base nessas informações, calculou-se a massa necessária de cada catalisador equivalente a 1  $\mu\text{mol}$  de sítios ativos a ser adicionado em cada ciclo catalítico. O oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi adicionado a partir de um aplicador digital controlado (SP101IZ WPI) a uma taxa de 13,3  $\mu\text{L min}^{-1}$  e o aditivo ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) foi utilizado como co-catalisador devido à baixa eletrofilicidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atuando como acceptor de prótons do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e posteriormente, como doador de prótons para o intermediário  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OOH}$  durante o ciclo catalítico (Figura 12).

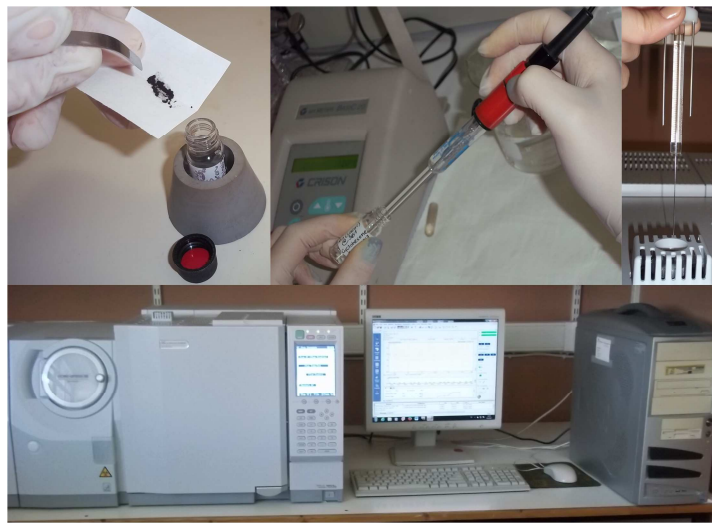


**Figura 12.** Esquema de mecanismo de co-catálise pelo acetato de amônio para os catalisadores metálicos estudados ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ). Fonte: Mavroggiorgou et al. (2014) (adaptado).

Foram estudados como substratos os seguintes alquenos: ciclohexeno, ciclopenteno, cicloocteno,  $\alpha$ -pineno, limoneno, estireno, cis-estilbeno, trans- $\beta$ -metil estireno e 1-hexeno. Para cada alqueno, uma reação de catálise foi preparada e a determinação dos epóxidos produzidos foi quantificada após 24 h de reação sob agitação constante, a partir de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC/MS, Shimadzu QP2010 SE), com injeção de 0,2  $\mu\text{L}$  do sobrenadante (Figura 13). Os picos de retenção dos produtos (epóxidos para todos os alquenos, álcool para limoneno e álcool + cetona para ciclohexeno) foram comparados com o padrão interno (acetofenona ou bromobenzeno) e quantificou-se a epoxidação a partir de fatores de correção previamente estabelecidos (APÊNDICE F). Paralelamente, também foram conduzidos experimentos de cinética

e reciclabilidade, utilizando-se o ciclohexeno como alqueno de referência e as mesmas condições descritas anteriormente.

Para o experimento de cinética, amostras foram tomadas nos tempos  $T_0$ ,  $T_{30\text{min}}$ ,  $T_{1\text{h}}$ ,  $T_{2\text{h}}$ ,  $T_{3\text{h}}$ ,  $T_{4\text{h}}$ ,  $T_{5\text{h}}$ ,  $T_{7\text{h}}$  e  $T_{24\text{h}}$ . Em cada tempo, mediu-se o potencial redox da solução (Eh) com eletrodo de platina Metrohm (tipo 6.0401.100) após calibração com solução Ferri/ferro. A reciclabilidade foi avaliada após determinação do tempo de equilíbrio de reação, obtida no ensaio de cinética. Para tanto, os catalisadores foram utilizados em um ciclo catalítico por 1,5 e 2 h, respectivamente, para  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-PC550}_{\text{ox}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-SE550}_{\text{ox}}$ , e posteriormente foram separados por centrifugação e lavados com MeOH por três vezes. Após secagem, a mesma quantidade de catalisador foi utilizada em um novo ciclo catalítico, repetindo-se o processo de acordo com a recuperação de epóxidos em cada caso.



**Figura 13.** Reações de catálise de alquenos por  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-PC550}_{\text{ox}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-SE550}_{\text{ox}}$ . Da esquerda para direita e de cima para baixo: preparo da reação no *vial*; leitura do potencial redox (Eh); injeção da amostra e GC/MS utilizado na quantificação de epóxidos.

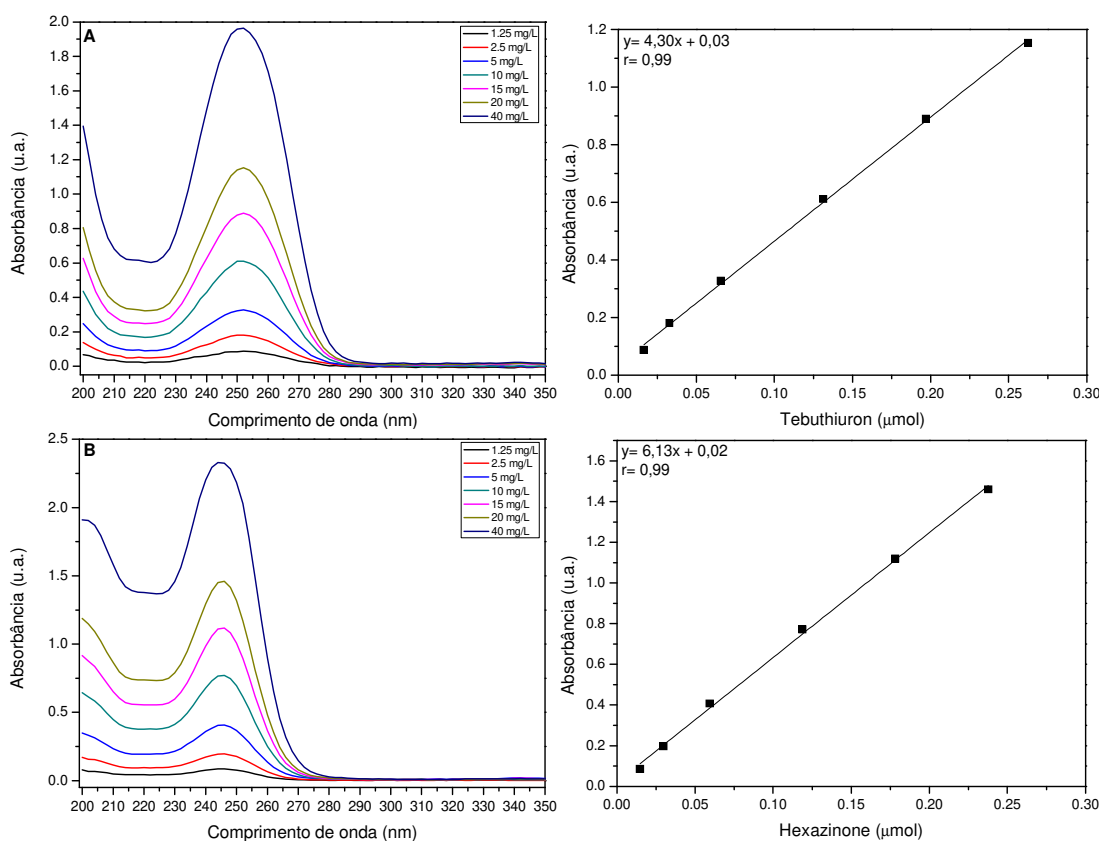
#### 4.11.3. Degradação de tebuthiuron e hexazinona

Após otimização das condições experimentais, os experimentos de degradação de tebuthiuron e hexazinona por  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-PC550}_{\text{ox}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac-SE550}_{\text{ox}}$  seguiram uma relação de 1 : 5 : 50  $\mu\text{mol}$  (catalisador : herbicida : oxidante) em solução aquosa, com volume final de 3 mL. Para fins de comparação, o catalisador homogêneo  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Lacac}$  (sem a presença dos biocarvões) também foi avaliado nas mesmas condições. Soluções de trabalho foram obtidas pela dissolução dos padrões frios dos herbicidas em  $\text{H}_2\text{O}$ , com posterior adição do oxidante ( $\text{NaIO}_4$ ) e do catalisador. Por se tratar de um oxidante robusto, não foi necessário adicionar  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  bem como não foi necessária adição de padrões internos.

A evolução das reações foi seguida por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu, UV-2401 PC), a partir da diluição das amostras em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm, e por avaliação do potencial redox nos tempos  $T_0$ ,  $T_{30\text{min}}$ ,  $T_{2\text{h}}$ ,  $T_{5\text{h}}$  e  $T_{7\text{h}}$ . As absorvâncias foram obtidas por varredura na faixa de 800 a 200 nm após subtração do espectro de base (relativo aos solventes e demais reagentes) (APÊNDICE G). Curvas de calibração

foram previamente determinadas nas concentrações 1,25; 2,5; 5; 10; 15; 20 e 40 mg L<sup>-1</sup>, em solução aquosa, para tebuthiuron (252 nm) e hexazinona (245 nm) (Figura 14).

Em paralelo à avaliação dos catalisadores heterogêneos, observou-se que o biocarvão PC350 apresentava potencial para uso como fonte de ferro em reações de Fenton, devido ao alto teor de ferro total (Tabela 3, APÊNDICE H). Portanto, procedeu-se a avaliação desse material após sonicação do biocarvão PC350 em H<sub>2</sub>O previamente ajustada para pH 4 (testes prévios mostraram condições ótimas em pH ácido), com posterior adição de 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) para permitir a “captura” e quantificação dos radicais. Em seguida, adicionou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) (proporção de 1 : 50 - Fe : oxidante) e os radicais ·OH formados foram mensurados através de espectroscopia RPE. A liberação de ferro em solução ácida foi avaliada através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ao biocarvão, amostrando-se a solução nos tempos T<sub>0</sub>, T<sub>10min</sub>, T<sub>30min</sub> e T<sub>1h</sub> e avaliando-se o sobrenadante também por RPE (APÊNDICE I).



**Figura 14.** Curvas de calibração de tebuthiuron e hexazinona em solução aquosa.

Para a reação de Fenton, incubou-se o biocarvão PC350 (5,5 mg) em 3 mL de H<sub>2</sub>O deionizada com pH ajustado para 4, por 12 h. Após solvatação, a mistura foi dispersa em banho ultrassônico por 20 min e adicionaram-se 5μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deixando-se reagir por cerca de 10 min para permitir a formação dos radicais ·OH. Em sequência, os herbicidas foram adicionados, separadamente, a partir das soluções estoque previamente preparadas (10 e 25 μmol mL<sup>-1</sup> para tebuthiuron e hexazinona, respectivamente). Essas condições permitiram manter a relação 1 : 5 : 50 μmol (Fe : herbicida : oxidante). A degradação dos herbicidas foi seguida por espectrofotometria UV-Vis nos tempos T<sub>0</sub>, T<sub>10min</sub>, T<sub>20min</sub>, T<sub>30min</sub>, T<sub>1h</sub>, T<sub>2h</sub> e T<sub>4h</sub>, de maneira similar às condições anteriormente descritas para os catalisadores heterogêneos (APÊNDICE J).

Tanto para o experimento de avaliação dos catalisadores heterogêneos quanto para os experimentos de avaliação da reação de Fenton, testes controle foram realizados sem a presença do oxidante e sem a presença do catalisador. Não houve mudanças nos picos de absorção dos herbicidas, indicando que a degradação das moléculas não progrediu. Portanto, pôde-se considerar que os resultados observados subsequentemente foram em decorrência das transformações resultantes da catálise dos herbicidas.

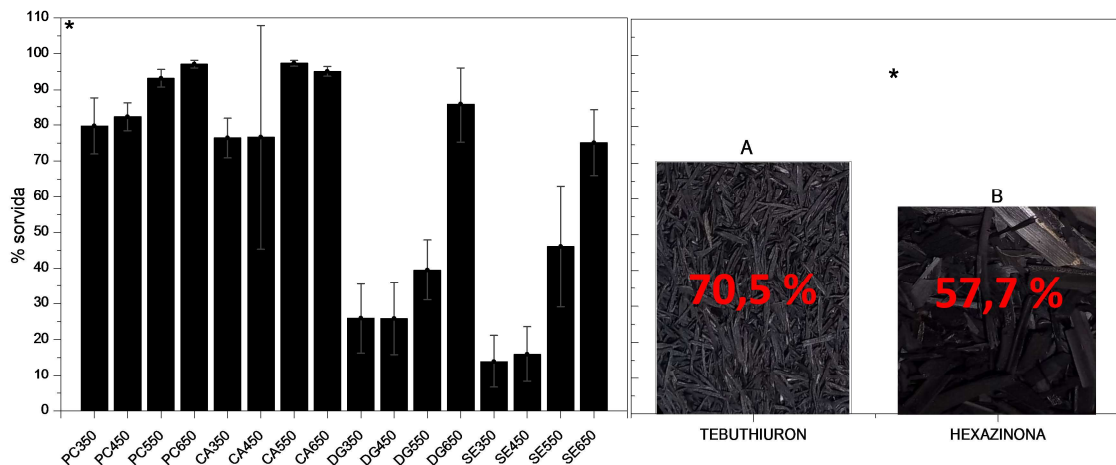


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Sorção de tebuthiuron e hexazinona em biocarvões contrastantes

Não houve interação entre os tipos de biocarvão e os herbicidas em relação à sorção das moléculas, porém foram detectados efeitos isolados de cada fator após transformação monotônica dos dados por BoxCox ( $\lambda = 1,39$ ) (Figura 15).

Os biocarvões PC e CA promoveram as maiores porcentagens de sorção, enquanto que os biocarvões DG e SE, à exceção da temperatura de 650°C, apresentaram menor potencial de retenção das moléculas (Figura 15). Os materiais PC650 e CA550 sorveram até 97 % dos herbicidas. Dessa maneira, tanto PC como CA são matérias-primas promissoras para a produção de biocarvões destinados à remoção de pesticidas em meio aquoso, já que, além do potencial de retenção apresentado, ambas têm expressiva disponibilidade como resíduos da atividade agrícola. A proibição da queima durante a colheita da cana-de-açúcar, por exemplo, resulta na disponibilidade de aproximadamente 5 a 20 Mg ha<sup>-1</sup> desse material por ano. Similarmente, o Brasil é o maior produtor e consumidor de arroz fora da Ásia, e aproximadamente 20 % da massa do grão corresponde à casca, o que resulta em elevado volume desse resíduo disponível para a pirólise.



**Figura 15.** Sorção de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona em dezesseis biocarvões (PC: palha de cana-de-açúcar; CA: casca de arroz; DG: dejetos de galinha; SE: serragem; 350, 450, 550 e 650 correspondem às temperaturas de pirólise (°C)). Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ). Valores médios para os herbicidas e repetições no primeiro painel e para os biocarvões e repetições no segundo painel.

Em relação ao DG, a presença de compostos orgânicos lábeis que podem ser liberados por resíduos animais (UCHIMIYA; OHNO; HE, 2013), especialmente em temperaturas mais baixas, pode explicar os resultados observados. Por representar material orgânico menos recalcitrante, a presença de substâncias lábeis nesse biocarvão pode modificar totalmente a interação do biocarvão com os pesticidas, diminuindo a retenção desses. Por outro lado, o biocarvão DG650 sorveu as moléculas em até 86 %, não diferindo dos biocarvões PC e CA. Além disso, em relação à sorção de elementos potencialmente tóxicos, como Cd e Ni, o DG pareceu ser o material com maior potencial (HIGASHIKAWA et al., 2016), devido à presença de grupos fosfatados em sua estrutura (Tabelas 3 e 4). Isto reforça a diferença de aptidão dos biocarvões para usos distintos.



De maneira inusitada, os biocarvões de SE também promoveram baixa sorção dos herbicidas, ficando abaixo de 20 % de retenção nas temperaturas de 350 e 450°C (Figura 15). Por ter os maiores teores de C total e fixo, menor grau de oxidação (Tabelas 3 e 4), e, aparentemente, por ser o mais aromático dentre os biocarvões (CONZ et al., 2017), esperava-se destaque desse material na sorção das moléculas, uma vez que há um consenso na literatura em relação ao aumento na retenção de compostos apolares conforme o aumento na hidrofobicidade do biocarvão (AHMAD et al., 2014; KOOKANA, 2010; MUKOME et al., 2013; SINGH et al., 2015; WANG et al., 2016). No entanto, a sorção de pesticidas pelo biocarvão é um processo complexo e, adicionalmente aos mecanismos de partição e adsorção hidrofóbica (INYANG; DICKENSON, 2015; WANG et al., 2016), que ocorrem especialmente para biocarvões poliaromáticos (OLIVEIRA et al., 2017), pode haver contribuição de reações de fisissorção, como o preenchimento de poros por exemplo.

Assim, esse resultado pode ser explicado pelo arrançamento de poros na matriz da SE. De acordo com análises prévias de microscopia eletrônica de varredura desses materiais (CONZ, 2015), observa-se que o biocarvão de SE apresenta, visualmente, predominância de poros muito menores que 100 µm, em comparação aos demais biocarvões (Tabelas 3 e 4). Xiao e Pignatello (2015) comprovaram a importância da geometria dos poros para a sorção de triazinas, concluindo que o mecanismo de preenchimento de poros, além dos efeitos eletrônicos (interações  $\pi$ - $\pi$  EDA), é fundamental para a retenção dessas moléculas. Segundo os autores, ocorre um impedimento estereoquímico na difusão para dentro dos microporos devido ao diâmetro molecular do pesticida (exclusão molecular) e que, portanto, a sorção das triazinas se correlaciona melhor com a razão mesoporosidade:porosidade total do que com a temperatura de pirólise, razões H/C e O/C, tamanho mínimo do anel fusionado, área superficial específica e micro ou mesoporosidade isoladamente. Ainda nesse trabalho, os autores calcularam o volume molecular das triazinas, que variou de 198,9 a 265,6 Å (o que corresponde a aproximadamente 20 a 26 nm). Apesar de não ser possível a estimativa visual acerca da distribuição de nano, micro e mesoporos nos biocarvões estudados no presente trabalho e de, aparentemente, o biocarvão DG não apresentar uma rede de poros visíveis (CONZ, 2015), percebe-se que para as matérias-primas PC e CA a presença de poros muito maiores do que 100 µm permitiram caminhos para que as moléculas acessassem poros mais profundos e menores, o que aparentemente não foi favorecido no biocarvão de SE.

Houve incremento na retenção dos herbicidas, de forma sistemática para todos os biocarvões, conforme o aumento da temperatura de pirólise (Figura 15), embora tenha havido diminuição na CTC dos materiais (Tabelas 3 e 4). Esse fenômeno está em concordância com os trabalhos de Singh et al. (2015) e Wang et al. (2016), pois a progressão da temperatura de pirólise resulta em maior área superficial específica e porosidade dos biocarvões (AHMAD et al., 2014; MUKOME; KILCOYNE; PARIKH, 2014), além de aumentar seu grau de aromaticidade. Em temperaturas mais elevadas há condensação do C ( $\downarrow$  razão  $C_{sp^3}/C_{sp^2}$ ), até que os anéis se aproximem de uma estrutura gráfica, o que resulta em interações entre as cadeias poliaromáticas ricas em elétrons do biocarvão e os compostos pobres em elétrons presentes na estrutura dos herbicidas, formando complexos do tipo  $\pi$ - $\pi$  (AHMAD et al., 2014; INYANG; DICKENSON, 2015; XIAO; PIGNATELLO, 2015). Apesar de os herbicidas tebuthiuron e hexazinona serem considerados bases fracas, os mesmos são encontrados predominantemente na forma neutra para os valores de pH em estudo, e, portanto, espera-se que o efeito da CTC seja pouco relevante para a sorção dessas moléculas.

Comparando-se as médias de sorção em todos os biocarvões, observa-se maior retenção de tebuthiuron em relação à hexazinona em 12,8 % (Figura 15), o que era esperado devido à solubilidade da

hexazinona ser 13 vezes superior ao tebuthiuron (KOSKINEN; STONE; HARRIS, 1996; TONIÊTO et al., 2016). Esse resultado reflete a baixa sorção da hexazinona pelo biocarvão e, assim, reforça seu risco de lixiviação e a necessidade de monitoramento desse herbicida no ambiente (QUEIROZ et al., 2009).

## 5.2. Sorção de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão

O desdobramento da interação entre solo e biocarvão pode ser visualizado na tabela 5. Os coeficientes de sorção obtidos para tebuthiuron e hexazinona foram baixos e compatíveis com a literatura (KOSKINEN et al., 1996; TONIÊTO et al., 2016). Independentemente do biocarvão empregado e do tipo de solo, ambas as moléculas apresentaram valores de  $K_{d,app}$  inferiores a  $5,0 \text{ L kg}^{-1}$ , valor estabelecido como limite para classificar as moléculas em lixiviáveis e não lixiviáveis. Dessa forma, tanto o tebuthiuron quanto a hexazinona foram classificadas como herbicidas lixiviáveis, mesmo na presença de biocarvão (Tabela 5).

**Tabela 5.** Coeficiente de sorção aparente de tebuthiuron e hexazinona ( $K_{d,app}$ ) em função da adição de biocarvões de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise a solos de textura contrastante. Valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95 \%$ ).

|                         | tebuthiuron                    |                     |                     | hexazinona            |                     |                       |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
|                         | areia-franca                   | argiloso            | argilo-arenoso      | areia-franca          | argiloso            | argilo-arenoso        |
|                         | ----- $\text{L kg}^{-1}$ ----- |                     |                     |                       |                     |                       |
| <sup>(1)</sup> controle | 0,50 ( $\pm 0,07$ )            | 1,88 ( $\pm 0,05$ ) | 1,75 ( $\pm 0,01$ ) | 0,14 ( $\pm 0,03$ )   | 0,54 ( $\pm 0,02$ ) | 0,57 ( $\pm 0,02$ )   |
| PC 350°C                | 1,33 ( $\pm 0,16$ )            | 2,87 ( $\pm 1,22$ ) | 2,78 ( $\pm 0,33$ ) | 0,43 ( $\pm 0,09$ )   | 1,00 ( $\pm 0,01$ ) | 0,93 ( $\pm 0,0001$ ) |
| PC 450°C                | 1,33 ( $\pm 0,04$ )            | 2,90 ( $\pm 0,24$ ) | 2,38 ( $\pm 0,06$ ) | 0,44 ( $\pm 0,01$ )   | 0,91 ( $\pm 0,22$ ) | 0,84 ( $\pm 0,05$ )   |
| PC 550°C                | 1,49 ( $\pm 0,01$ )            | 3,05 ( $\pm 0,26$ ) | 2,55 ( $\pm 0,61$ ) | 0,43 ( $\pm 0,15$ )   | 0,93 ( $\pm 0,15$ ) | 0,96 ( $\pm 0,06$ )   |
| PC 650°C                | 1,54 ( $\pm 0,30$ )            | 2,56 ( $\pm 0,29$ ) | 2,75 ( $\pm 0,37$ ) | 0,43 ( $\pm 0,01$ )   | 0,88 ( $\pm 0,20$ ) | 0,88 ( $\pm 0,06$ )   |
| CA 350°C                | 0,72 ( $\pm 0,09$ )            | 2,25 ( $\pm 0,20$ ) | 2,11 ( $\pm 0,06$ ) | 0,24 ( $\pm 0,02$ )   | 0,71 ( $\pm 0,05$ ) | 0,67 ( $\pm 0,02$ )   |
| CA 450°C                | 1,14 ( $\pm 0,12$ )            | 2,41 ( $\pm 0,58$ ) | 2,60 ( $\pm 0,05$ ) | 0,35 ( $\pm 0,06$ )   | 0,84 ( $\pm 0,01$ ) | 0,82 ( $\pm 0,07$ )   |
| CA 550°C                | 1,27 ( $\pm 0,04$ )            | 2,48 ( $\pm 0,16$ ) | 2,77 ( $\pm 0,10$ ) | 0,55 ( $\pm 0,08$ )   | 0,87 ( $\pm 0,12$ ) | 0,92 ( $\pm 0,02$ )   |
| CA 650°C                | 1,03 ( $\pm 0,01$ )            | 2,44 ( $\pm 0,26$ ) | 2,25 ( $\pm 0,05$ ) | 0,36 ( $\pm 0,02$ )   | 0,77 ( $\pm 0,02$ ) | 0,74 ( $\pm 0,02$ )   |
| DG 350°C                | 0,68 ( $\pm 0,03$ )            | 1,54 ( $\pm 0,23$ ) | 1,61 ( $\pm 0,11$ ) | 0,25 ( $\pm 0,03$ )   | 0,50 ( $\pm 0,01$ ) | 0,58 ( $\pm 0,0003$ ) |
| DG 450°C                | 1,03 ( $\pm 0,21$ )            | 3,00 ( $\pm 0,43$ ) | 2,57 ( $\pm 0,05$ ) | 0,25 ( $\pm 0,01$ )   | 0,86 ( $\pm 0,12$ ) | 0,80 ( $\pm 0,07$ )   |
| DG 550°C                | 1,10 ( $\pm 0,02$ )            | 2,99 ( $\pm 1,05$ ) | 2,68 ( $\pm 0,07$ ) | 0,37 ( $\pm 0,04$ )   | 1,01 ( $\pm 0,15$ ) | 0,87 ( $\pm 0,04$ )   |
| DG 650°C                | 1,54 ( $\pm 0,46$ )            | 3,76 ( $\pm 0,21$ ) | 2,77 ( $\pm 0,31$ ) | 0,48 ( $\pm 0,03$ )   | 1,00 ( $\pm 0,17$ ) | 0,97 ( $\pm 0,07$ )   |
| SE 350°C                | 0,56 ( $\pm 0,12$ )            | 1,81 ( $\pm 0,31$ ) | 1,91 ( $\pm 0,10$ ) | 0,15 ( $\pm 0,03$ )   | 0,56 ( $\pm 0,05$ ) | 0,57 ( $\pm 0,07$ )   |
| SE 450°C                | 0,52 ( $\pm 0,04$ )            | 1,84 ( $\pm 0,15$ ) | 1,89 ( $\pm 0,03$ ) | 0,16 ( $\pm 0,01$ )   | 0,56 ( $\pm 0,07$ ) | 0,59 ( $\pm 0,06$ )   |
| SE 550°C                | 0,53 ( $\pm 0,12$ )            | 1,97 ( $\pm 0,19$ ) | 1,94 ( $\pm 0,06$ ) | 0,16 ( $\pm 0,01$ )   | 0,56 ( $\pm 0,03$ ) | 0,60 ( $\pm 0,03$ )   |
| SE 650°C                | 0,58 ( $\pm 0,02$ )            | 1,92 ( $\pm 0,53$ ) | 1,92 ( $\pm 0,01$ ) | 0,16 ( $\pm 0,0002$ ) | 0,58 ( $\pm 0,01$ ) | 0,60 ( $\pm 0,01$ )   |

<sup>(1)</sup>controle: solo sem adição de biocarvão; PC: palha de cana-de-açúcar, CA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SE: serragem.

Com exceção aos biocarvões de SE e de DG pirolisado a 350°C, nos solos argiloso e argilo-arenoso, todos os demais promoveram aumento nos valores de  $K_{d,app}$  dos herbicidas em relação aos solos controle (Tabela 5). Conforme mencionado anteriormente, os valores de  $pK_a$  das duas moléculas, que apresentam caráter básico, são menores do que os valores de pH dos solos (Tabela 2), o que significa que ambas encontram-se predominantemente na forma neutra e, portanto, a presença de biocarvões potencializa sua retenção devido principalmente aos mecanismos de partição hidrofóbica (INYANG; DICKENSON, 2015; OLIVEIRA Jr;

REGITANO, 2009; WANG et al., 2016) e preenchimento de poros (TAN et al., 2015; XIAO; PIGNATELLO, 2015).

Por não ter sido observada relação entre a sorção das moléculas e o teor de C dos biocarvões (sorção praticamente nula em SE, tabela 5), os coeficientes de sorção não foram normalizados ao teor de carbono ( $K_{oc}$ ). Contudo, observou-se que a adição de biocarvão ao solo de textura areia franca proporcionou aumento nos valores de  $K_{d,app}$  em até três e quatro vezes, para tebuthiuron (PC650 e DG 650) e hexazinona (CA550), respectivamente. Esse efeito foi particularmente decisivo para esse solo, que apresentava teores iniciais de C cerca de três vezes inferiores aos demais solos (Tabela 2), sendo o mais frágil quanto ao potencial de lixiviação dos herbicidas.

Para o solo de textura areia franca, os biocarvões de PC promoveram os maiores aumentos percentuais na sorção dos herbicidas (Tabela 6), sendo responsáveis por sorver até 23 % do tebuthiuron e 12 % da hexazinona, o que contrasta com a capacidade de retenção de até 97 % (na média dos dois herbicidas) por esses materiais sem o solo (Figura 15). Os biocarvões contribuem de forma diferenciada para o manejo de herbicidas no solo e em solução aquosa (AHMAD et al., 2014). No entanto, a comparação entre a sorção nos biocarvões isolados e nos biocarvões + solos deve levar em consideração as diferentes quantidades de biocarvão utilizadas (500 mg e 38,4 mg, respectivamente), além das diferenças entre as doses dos herbicidas em cada experimento.

O tipo de solo também afeta consideravelmente a sorção desses herbicidas (TONIÊTO et al., 2016), o que pode ser visualizado através das porcentagens sorvidas, que indicam menor contribuição do biocarvão para a sorção dos herbicidas nos solos de textura mais fina (Tabela 6).

**Tabela 6.** Porcentagem de tebuthiuron e hexazinona sorvidos (%) em relação ao total aplicado, em função da adição de biocarvões de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise a solos de textura contrastante. Valores entre parênteses representam o acréscimo na sorção relativo ao biocarvão (subtraindo-se a sorção do solo controle).

|                         | tebuthiuron  |          |                | hexazinona   |          |                |
|-------------------------|--------------|----------|----------------|--------------|----------|----------------|
|                         | areia-franca | argiloso | argilo-arenoso | areia-franca | argiloso | argilo-arenoso |
|                         | % -----      |          |                |              |          |                |
| <sup>(1)</sup> controle | 20           | 47       | 46             | 6            | 20       | 21             |
| PC 350°C                | 40 (20)      | 56 (9)   | 57 (11)        | 17 (11)      | 32 (12)  | 31 (10)        |
| PC 450°C                | 40 (20)      | 57 (10)  | 53 (7)         | 18 (12)      | 29 (9)   | 29 (8)         |
| PC 550°C                | 42 (22)      | 58 (11)  | 55 (9)         | 17 (11)      | 30 (10)  | 32 (11)        |
| PC 650°C                | 43 (23)      | 54 (7)   | 57 (11)        | 17 (11)      | 29 (9)   | 29 (8)         |
| CA 350°C                | 26 (6)       | 51 (4)   | 50 (4)         | 11 (5)       | 25 (5)   | 24 (3)         |
| CA 450°C                | 36 (16)      | 53 (6)   | 55 (9)         | 15 (9)       | 28 (8)   | 28 (7)         |
| CA 550°C                | 39 (19)      | 53 (6)   | 57 (11)        | 21 (15)      | 29 (9)   | 31 (10)        |
| CA 650°C                | 34 (14)      | 53 (6)   | 52 (6)         | 15 (9)       | 26 (6)   | 26 (5)         |
| DG 350°C                | 25 (5)       | 41 (-6)  | 43 (-3)        | 11 (5)       | 19 (-1)  | 22 (1)         |
| DG 450°C                | 34 (14)      | 58 (11)  | 55 (9)         | 11 (5)       | 28 (8)   | 28 (7)         |
| DG 550°C                | 35 (15)      | 58 (11)  | 56 (10)        | 15 (9)       | 32 (12)  | 29 (8)         |
| DG 650°C                | 43 (23)      | 63 (16)  | 57 (11)        | 19 (13)      | 32 (12)  | 32 (11)        |
| SE 350°C                | 22 (2)       | 45 (-2)  | 48 (2)         | 7 (1)        | 21 (1)   | 21 (0)         |
| SE 450°C                | 20 (0)       | 46 (-1)  | 47 (1)         | 7 (1)        | 21 (1)   | 22 (1)         |
| SE 550°C                | 21 (1)       | 48 (1)   | 48 (2)         | 8 (2)        | 21 (1)   | 22 (1)         |
| SE 650°C                | 22 (2)       | 47 (0)   | 48 (2)         | 7 (1)        | 21 (1)   | 22 (1)         |

<sup>(1)</sup>controle: solo sem adição de biocarvão; PC: palha de cana-de-açúcar, CA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SE: serragem.

Da mesma maneira que o experimento anterior, os valores de  $K_{d,app}$  foram maiores para os biocarvões de temperaturas mais elevadas. Para o biocarvão de CA, no entanto, percebe-se claramente que a T°C de 550°C foi a mais expressiva, havendo diminuição do  $K_{d,app}$  na T°C de 650°C. Ahmad et al. (2014) e Kookana (2010) mencionam a degradação estrutural do biocarvão em temperaturas muito elevadas, o que pode resultar na destruição de poros e diminuição da porosidade e área superficial específica. Este fato também foi observado para os biocarvões sem o solo, porém de forma menos pronunciada (Figura 15).

Independentemente do tratamento, a sorção dos herbicidas nos diferentes biocarvões foi sempre baixa (máxima = 63 % para o DG650 no solo argiloso) e inferior aos valores relatados na literatura (INYANG; DICKENSON, 2015; KHORRAM et al., 2015). Muitas vezes, as doses de biocarvão utilizadas em alguns trabalhos são proibitivas na prática, com aplicações de até 50 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão, o que podem explicar a obtenção de taxas de sorção superiores (LUCCHINI et al., 2014; PETTER et al., 2017). Neste trabalho, optamos por utilizar dose compatível com a realidade de aplicações em campo, ou seja, de 10 Mg ha<sup>-1</sup>.

Não houve aumento nos valores de  $K_{d,app}$  e nas porcentagens de sorção quando o biocarvão de SE foi adicionado ao solo, de forma consistente para os três solos e os dois herbicidas (Tabelas 5 e 6). Esse resultado corrobora os dados do experimento anterior, em que provavelmente mecanismos de impedimento estérico causado pelo arranjo de poros no SE podem ter restringido o acesso dos herbicidas a esse biocarvão.

Os biocarvões de DG pirolisados a temperaturas superiores a 450°C aumentaram a sorção de ambos os herbicidas em todos os solos (Tabelas 5 e 6). Contudo, a mesma matéria-prima pirolisada a 350°C não promoveu a sorção dos herbicidas nos solos argiloso e argilo-arenoso (Tabela 5), causando até diminuição na sorção da ordem de até 6 % (Tabela 6). Esse fato é preocupante, pois o uso desse biocarvão pode potencializar ainda mais a perda dessas moléculas por lixiviação. Nesse caso, compostos orgânicos solúveis podem ser liberados de biocarvões menos recalcitrantes, diminuindo a retenção dos pesticidas. As implicações desse fenômeno serão discutidas em maiores detalhes no tópico 5.4, a seguir.

### 5.3. Efeito do *aging* e da granulometria do biocarvão na sorção de tebuthiuron e hexazinona

Houve interação entre a granulometria dos biocarvões e os tempos de avaliação, conforme os valores de  $K_{d,app}$  apresentados na tabela 7.

Apesar da adição de biocarvão ao solo não ter alterado a classe de lixiviação dos herbicidas quando a sorção é avaliada dentro de 24 h (Tabela 5), a quantidade sorvida aumentou em até 42 % após o *aging* (PC550 no solo areia franca), chegando a valores de  $K_{d,app}$  de até 8,03 L kg<sup>-1</sup> (tebuthiuron, solo argiloso) (Tabela 7). Isto comprova que a associação ternária entre o biocarvão, o solo e o herbicida tende a se tornar mais intensa com o tempo de residência da molécula no solo. Esse fenômeno ocorre em função da difusão dos herbicidas para sítios de sorção menos acessíveis no interior da matriz do solo ou dos poros do biocarvão (GIORI; TORNISIELO; REGITANO, 2014; REGITANO; KOSKINEN, 2008). Portanto, o *aging* pode reduzir consideravelmente a mobilidade de pesticidas em solos, principalmente na presença do biocarvão.

**Tabela 7.** Coeficientes de sorção aparente ( $K_{d,app}$ ) de tebuthiuron e hexazinona de solos contrastantes (areia franca e argiloso) em resposta à aplicação de biocarvão de dejetos de galinha 350°C e palha de cana-de-açúcar 550°C de diferentes granulometrias (< 0,15 mm, < 2 mm e tamanho original), em dois tempos de avaliação (0 e 15 dias após a aplicação dos herbicidas -  $T_0$  e  $T_{15}$ ). Valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ).

| biocarvão                | $T_0$                |           | $T_{15}$    |                      |     |    |
|--------------------------|----------------------|-----------|-------------|----------------------|-----|----|
|                          | $K_{d,app}$          | % sorvida | $K_{d,app}$ | % sorvida            |     |    |
| <b>TEBUTHIURON</b>       |                      |           |             |                      |     |    |
| ----- areia franca ----- |                      |           |             |                      |     |    |
| <sup>(1)</sup> controle  | 0,53 ( $\pm 0,04$ )  | Bd        | 21          | 1,23 ( $\pm 0,07$ )  | Ac  | 38 |
| DG 350° < 0,15 mm        | 1,08 ( $\pm 0,03$ )  | Bbc       | 35          | 2,74 ( $\pm 0,01$ )  | Ab  | 57 |
| DG 350° < 2mm            | 0,89 ( $\pm 0,01$ )  | Bcd       | 31          | 2,50 ( $\pm 0,13$ )  | Ab  | 55 |
| DG 350° original         | 0,94 ( $\pm 0,02$ )  | Bbcd      | 32          | 2,37 ( $\pm 0,51$ )  | Abc | 54 |
| PC 550° < 0,15 mm        | 2,11 ( $\pm 0,24$ )  | Ba        | 51          | 4,50 ( $\pm 0,002$ ) | Aab | 69 |
| PC 550° < 2mm            | 1,83 ( $\pm 0,01$ )  | Bab       | 47          | 3,51 ( $\pm 0,33$ )  | Aab | 63 |
| PC 550° original         | 2,62 ( $\pm 1,11$ )  | Ba        | 56          | 6,13 ( $\pm 4,98$ )  | Aa  | 73 |
| ----- argiloso -----     |                      |           |             |                      |     |    |
| controle                 | 1,93 ( $\pm 0,07$ )  | Bb        | 47          | 4,09 ( $\pm 0,06$ )  | Ac  | 65 |
| DG 350° < 0,15 mm        | 2,04 ( $\pm 0,38$ )  | Bb        | 48          | 3,60 ( $\pm 0,19$ )  | Acd | 62 |
| DG 350° < 2mm            | 1,74 ( $\pm 0,06$ )  | Bb        | 45          | 3,18 ( $\pm 0,12$ )  | Acd | 60 |
| DG 350° original         | 1,75 ( $\pm 0,23$ )  | Bb        | 45          | 2,83 ( $\pm 0,87$ )  | Ad  | 56 |
| PC 550° < 0,15 mm        | 3,66 ( $\pm 0,22$ )  | Ba        | 63          | 8,03 ( $\pm 0,41$ )  | Aa  | 79 |
| PC 550° < 2mm            | 3,04 ( $\pm 0,05$ )  | Ba        | 58          | 6,12 ( $\pm 0,29$ )  | Ab  | 74 |
| PC 550° original         | 3,61 ( $\pm 0,1$ )   | Ba        | 63          | 5,99 ( $\pm 0,51$ )  | Ab  | 73 |
| <b>HEXAZINONA</b>        |                      |           |             |                      |     |    |
| ----- areia franca ----- |                      |           |             |                      |     |    |
| controle                 | 0,13 ( $\pm 0,004$ ) | Be        | 6           | 0,42 ( $\pm 0,01$ )  | Ac  | 17 |
| DG 350° < 0,15 mm        | 0,40 ( $\pm 0,01$ )  | Bcd       | 16          | 1,26 ( $\pm 0,15$ )  | Aab | 38 |
| DG 350° < 2mm            | 0,29 ( $\pm 0,03$ )  | Bd        | 12          | 1,11 ( $\pm 0,23$ )  | Ab  | 35 |
| DG 350° original         | 0,50 ( $\pm 0,07$ )  | Abc       | 20          | 0,61 ( $\pm 0,14$ )  | Ac  | 23 |
| PC 550° < 0,15 mm        | 0,81 ( $\pm 0,09$ )  | Ba        | 28          | 1,90 ( $\pm 0,43$ )  | Aa  | 48 |
| PC 550° < 2mm            | 0,67 ( $\pm 0,03$ )  | Bab       | 25          | 1,39 ( $\pm 0,09$ )  | Aab | 41 |
| PC 550° original         | 0,98 ( $\pm 0,21$ )  | Ba        | 32          | 1,54 ( $\pm 0,65$ )  | Aab | 43 |
| ----- argiloso -----     |                      |           |             |                      |     |    |
| controle                 | 0,58 ( $\pm 0,02$ )  | Bb        | 21          | 1,39 ( $\pm 0,02$ )  | Ad  | 39 |
| DG 350° < 0,15 mm        | 0,74 ( $\pm 0,24$ )  | Bb        | 25          | 1,66 ( $\pm 0,18$ )  | Acd | 43 |
| DG 350° < 2mm            | 0,58 ( $\pm 0,04$ )  | Bb        | 21          | 1,33 ( $\pm 0,02$ )  | Ad  | 38 |
| DG 350° original         | 0,64 ( $\pm 0,41$ )  | Bb        | 22          | 1,32 ( $\pm 0,25$ )  | Ad  | 38 |
| PC 550° < 0,15 mm        | 1,28 ( $\pm 0,02$ )  | Ba        | 37          | 3,31 ( $\pm 0,06$ )  | Aa  | 60 |
| PC 550° < 2mm            | 1,01 ( $\pm 0,15$ )  | Bab       | 32          | 2,26 ( $\pm 0,19$ )  | Ab  | 51 |
| PC 550° original         | 1,40 ( $\pm 0,29$ )  | Ba        | 39          | 2,11 ( $\pm 0,24$ )  | Abc | 49 |

<sup>(1)</sup>controle: solo sem adição de biocarvão; DG 350°: biocarvão de dejetos de galinha, pirolisado a 350°C; PC 550°: biocarvão de palha de cana-de-açúcar, pirolisado a 550°C; <0,15 mm; < 2 mm; e original referem-se à granulometria dos biocarvões; valores seguidos de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna (para cada herbicida e solo isoladamente) não diferem estatisticamente (Tukey,  $p < 0,05$ ), após transformação monotônica dos dados por BoxCox.

Para a hexazinona não foram detectados valores de  $K_{d,app}$  superiores a 5,0 L kg<sup>-1</sup>. Porém, o envelhecimento desse herbicida no solo por 15 dias resultou em valores de  $K_{d,app}$  da ordem de até 3,31 L kg<sup>-1</sup> (PC550 < 0,15 mm, solo argiloso), superiores ao valor máximo obtido no experimento de sorção tradicional (1,01 L kg<sup>-1</sup>), levando a crer que possa haver superestimativa do potencial de transporte vertical de pesticidas

quando o efeito do *aging* for ignorado (TONIÊTO et al., 2016). Paralelamente, Khorram et al. (2017) observaram menor sorção de fomesafen em solos tratados com biocarvão por até seis meses, previamente à aplicação do herbicida. Segundo os autores, nesse caso, o *aging* pode ter causado a obstrução dos poros e o selamento do biocarvão pelas partículas de solo, diminuindo sua área superficial e o potencial de retenção do fomesafen. No presente trabalho, os biocarvões e herbicidas envelheceram conjuntamente, resultando em maior sequestro dos mesmos.

De forma geral, o efeito da presença ou ausência do biocarvão e do *aging* se sobressaiu ao efeito da granulometria do biocarvão, uma vez que somente pequenas diferenças foram notadas entre os três tamanhos de partícula. Aparentemente, os valores de  $K_{d,app}$  foram maiores nos tamanhos < 0,15 mm e original, havendo uma leve queda no tamanho < 2 mm. Porém, essa tendência não foi consistente entre os dois herbicidas e os dois solos. Esse resultado tem implicação prática importante, demonstrando que o biocarvão pode ser aplicado em seu tamanho original, não necessitando de tratamentos adicionais, quando o objetivo é aumentar a retenção de pesticidas.

A aplicação de biocarvão DG350 ao solo argiloso não diferiu do controle, havendo até mesmo redução do potencial de sorção (Tabela 7), o que reforça os resultados de sorção previamente discutidos nos experimentos anteriores com relação a esse biocarvão.

#### 5.4. Carbono orgânico dissolvido em solos sob aplicação de biocarvão

Como esperado, o biocarvão DG350 aumentou a concentração de COD em até duas vezes nos solos argiloso e argilo arenoso (Tabela 8).

Resultados concordantes foram obtidos por Lin et al. (2012) e Smebye et al. (2016), que também relataram aumento do teor de COD do solo em função da aplicação de biocarvão. Porém, Lu et al. (2014) observaram diminuição do teor de COD do solo devido à sua retenção à superfície e aos poros do biocarvão. Divergências na literatura podem ser explicados pela elevação do pH do solo devido à atuação das cinzas (SMEBYE et al., 2016). O aumento do pH pode ocasionar maior disponibilização de COD tanto por aumentar a solubilidade das moléculas orgânicas (uma vez que resulta na desprotonação de ácidos fracos e, assim, na elevação da densidade de cargas e na hidrofobicidade da molécula) quanto por promover elevação da CTC, o que ocasiona o aumento das cargas negativas do solo e, assim, a dessorção da matéria orgânica solúvel. Dessa forma, processos como ativação química por soluções salinas ou lavagem do biocarvão com água para a remoção das cinzas (KASOZI et al., 2010) podem ser a causa para resultados contrários em alguns trabalhos.

Zimmerman et al. (2011) sugerem ainda que o fator tempo deve ser analisado quanto ao aspecto da sorção/dessorção do COD pelos biocarvões. Segundo os autores, em curto prazo de tempo, a matéria orgânica do solo pode estimular a co-mineralização dos componentes mais lábeis do biocarvão, enquanto em longo prazo, interações entre o solo e o biocarvão podem ser estabelecidas, ocasionando maior retenção e aumento no estoque do C em suas diversas formas.

Não houve contribuição dos biocarvões, mesmo do DG350, para o teor de COD do solo de textura areia franca em relação ao controle (Tabela 8). Devido à restrita comunidade microbiana neste solo em relação aos demais, conforme observado pelo baixo teor inicial de C da biomassa microbiana (Tabela 2), a adição, via biocarvão, de matéria orgânica solúvel e biodisponível, como o COD, parece ter sido consumida imediatamente

por esta comunidade (em menos de 24 h, tempo de condução do experimento), não se refletindo nos teores finais quantificados.

**Tabela 8.** Carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de solos de texturas contrastantes (0-10 cm) em função da aplicação de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas de pirólise (valores entre parênteses indicam o intervalo de confiança,  $\alpha = 95 \%$ ).

| Tratamentos             |     | areia franca                   | argiloso |                     | argilo-arenoso |                     |     |
|-------------------------|-----|--------------------------------|----------|---------------------|----------------|---------------------|-----|
| biocarvão               | T°C | ----- mg L <sup>-1</sup> ----- |          |                     |                |                     |     |
| <sup>(1)</sup> controle |     | 9,5 ( $\pm 1,02$ )             | Aa       | 10,4 ( $\pm 3,26$ ) | Ae             | 12,5 ( $\pm 2,23$ ) | Aab |
| PC                      | 350 | 9,3 ( $\pm 0,64$ )             | Aa       | 12,6 ( $\pm 3,21$ ) | Ade            | 12,8 ( $\pm 2,30$ ) | Aab |
| CA                      |     | 8,6 ( $\pm 0,99$ )             | Aa       | 12,5 ( $\pm 5,56$ ) | Ae             | 11,4 ( $\pm 1,72$ ) | Ab  |
| DG                      |     | 10,1 ( $\pm 3,25$ )            | Ba       | 22,9 ( $\pm 1,63$ ) | Aa             | 20,8 ( $\pm 5,07$ ) | Aa  |
| SE                      |     | 7,7 ( $\pm 1,19$ )             | Ba       | 11,4 ( $\pm 4,72$ ) | ABe            | 13,1 ( $\pm 0,51$ ) | Aab |
| PC                      | 450 | 8,7 ( $\pm 0,26$ )             | Ba       | 13,0 ( $\pm 3,89$ ) | Abcde          | 12,6 ( $\pm 2,16$ ) | Aab |
| CA                      |     | 9,3 ( $\pm 1,25$ )             | Ba       | 11,6 ( $\pm 3,26$ ) | ABe            | 16,8 ( $\pm 6,04$ ) | Aab |
| DG                      |     | 9,6 ( $\pm 2,59$ )             | Ba       | 21,3 ( $\pm 0,45$ ) | Aabc           | 15,5 ( $\pm 0,83$ ) | Aab |
| SE                      |     | 8,0 ( $\pm 0,94$ )             | Ba       | 10,2 ( $\pm 4,36$ ) | Be             | 14,2 ( $\pm 1,60$ ) | Aab |
| PC                      | 550 | 8,6 ( $\pm 2,53$ )             | Ba       | 12,8 ( $\pm 2,49$ ) | Acde           | 12,0 ( $\pm 1,74$ ) | ABb |
| CA                      |     | 8,1 ( $\pm 0,69$ )             | Ba       | 12,9 ( $\pm 3,36$ ) | Acde           | 14,4 ( $\pm 4,46$ ) | Aab |
| DG                      |     | 8,6 ( $\pm 1,80$ )             | Ba       | 21,7 ( $\pm 2,04$ ) | Aab            | 15,4 ( $\pm 0,92$ ) | Aab |
| SE                      |     | 7,9 ( $\pm 1,00$ )             | Ba       | 10,1 ( $\pm 3,98$ ) | Be             | 15,9 ( $\pm 0,54$ ) | Aab |
| PC                      | 650 | 8,6 ( $\pm 1,35$ )             | Ba       | 13,3 ( $\pm 3,28$ ) | Abcde          | 14,0 ( $\pm 5,05$ ) | Aab |
| CA                      |     | 8,2 ( $\pm 0,86$ )             | Ba       | 12,6 ( $\pm 3,97$ ) | Ade            | 12,2 ( $\pm 1,81$ ) | Aab |
| DG                      |     | 8,3 ( $\pm 1,30$ )             | Ba       | 20,2 ( $\pm 2,48$ ) | Aabcd          | 16,6 ( $\pm 4,44$ ) | Aab |
| SE                      |     | 7,9 ( $\pm 0,26$ )             | Ba       | 11,8 ( $\pm 3,06$ ) | Ae             | 12,8 ( $\pm 1,33$ ) | Aab |

<sup>(1)</sup>controle: solo sem adição de biocarvão; PC: palha de cana-de-açúcar, CA: casca de arroz, DG: dejetos de galinha, SE: serragem; valores seguidos de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem estatisticamente (Tukey,  $p < 0,05$ ), após transformação monotônica dos dados por BoxCox.

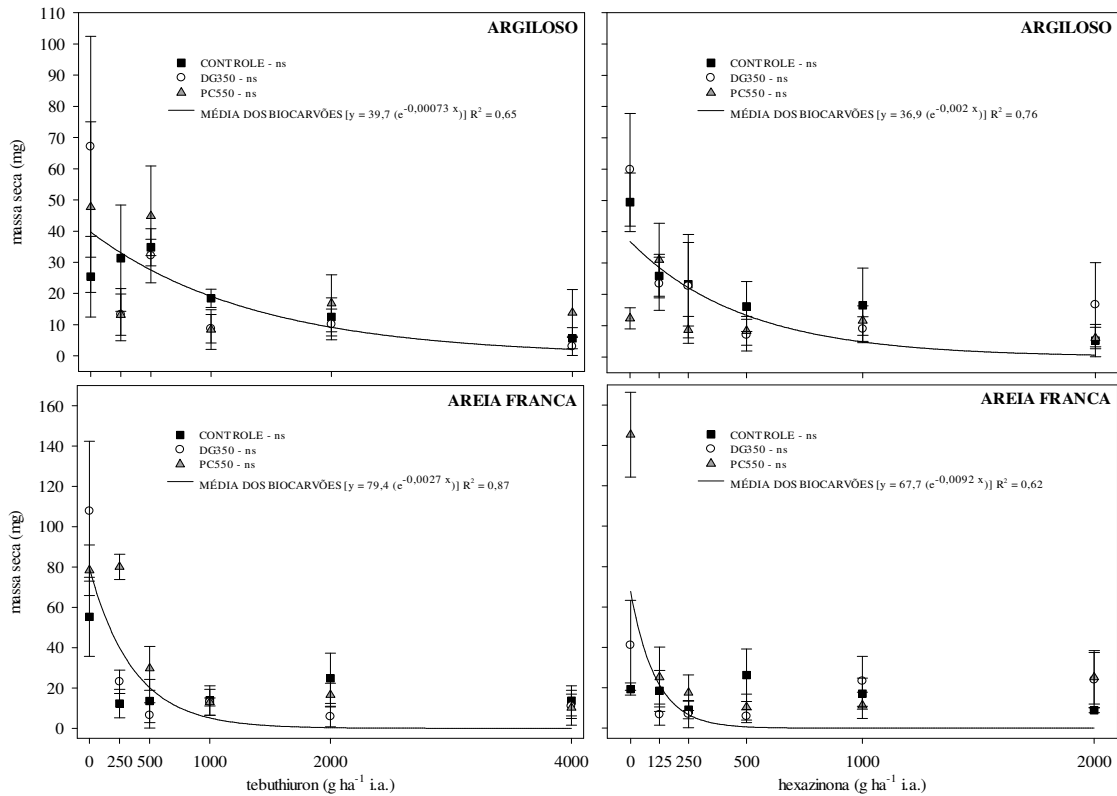
Apesar de representar uma pequena parcela do *pool* orgânico do solo, o COD pode influenciar, entre outros processos, na mobilidade de elementos potencialmente tóxicos e de pesticidas orgânicos, conforme reiterado pelos resultados prévios de sorção (menor sorção pelo biocarvão DG350 nos três experimentos anteriores). Neste caso, o COD liberado pode atuar como co-solvente dos herbicidas (HABERHAUER; TEMMEL; GERZABEK, 2002), ou ainda, competir pelos sítios de sorção disponíveis (COX et al., 2007), diminuindo a retenção destas moléculas e atuando de forma negativa no potencial de lixiviação das mesmas, que já é elevado.

### 5.5. Eficiência de controle de *Brachiaria decumbens*

Não houve interação entre os solos e biocarvões, sendo significativos apenas os efeitos das doses dos herbicidas em relação à massa seca de *Brachiaria decumbens* (Figura 16).

Apesar de o biocarvão PC550 promover incremento na sorção de tebuthiuron e hexazinona, conforme observado nos experimentos dos tópicos 5.1 a 5.3, esse efeito parece não ter se refletido em diminuição da eficiência de controle dos herbicidas, uma vez que nas doses de campo recomendadas ( $1.000 \text{ g ha}^{-1}$  para tebuthiuron e  $500 \text{ g ha}^{-1}$  para hexazinona) e em doses duas e quatro vezes superiores, o controle da braquiária foi

efetivo independentemente do tipo de solo e da aplicação ou não de biocarvão. Da mesma maneira, a eficiência de controle obtida quando da aplicação do biocarvão DG350 não diferiu dos tratamentos PC550 ou controle, mesmo com a diminuição na sorção dos pesticidas por este material, conforme mencionado anteriormente (Tabela 6).



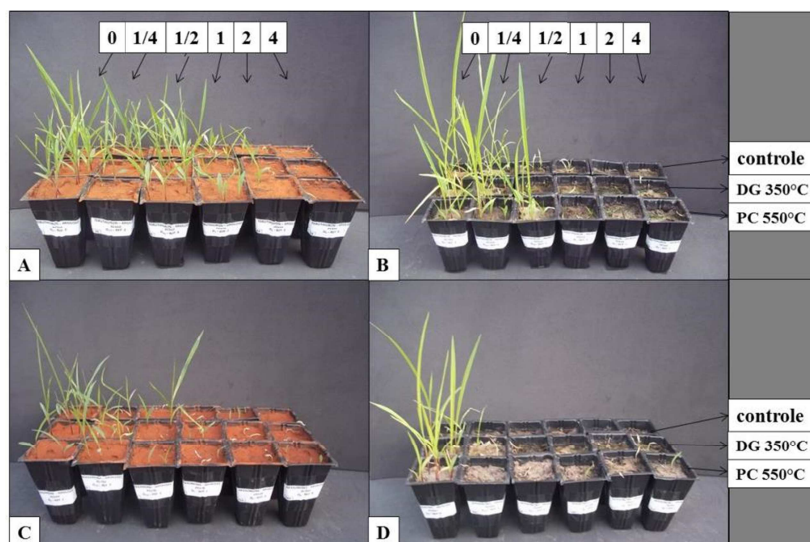
**Figura 16.** Massa seca (mg) de *Brachiaria decumbens* submetida a doses crescentes de Combine® SC (tebuthiuron) e Broker 750 WG (hexazinona) em solos de texturas contrastantes (ajuste exponencial: valores médios dos biocarvões controle, dejeito de galinha pirolisado a 350°C – DG350 - e palha de cana-de-açúcar pirolisada a 550°C – PC550, três repetições). Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ).

De forma geral, a quantidade de matéria seca de braquiária foi maior para o solo de textura areia franca em relação ao solo argiloso para a dose 0 e para doses inferiores às recomendadas para cada herbicida (Figura 16). Isto provavelmente se deve à discrepância na taxa de germinação inicial da gramínea entre os dois solos (em média, 10 dias após a semeadura, 18 % das sementes germinaram no solo argiloso *versus* 40 % no solo de textura areia franca).

Apesar das limitações na germinação, as observações visuais ratificam a tendência de que, a partir das doses recomendadas, os herbicidas tebuthiuron e hexazinona foram efetivos no controle de braquiária de maneira equivalente para os dois solos e os dois biocarvões estudados (Figura 17). Resultados semelhantes foram observados para o estudo da fitotoxicidade do MCPA sobre o girassol (TATARKOVÁ; HILLER; VACULÍK, 2013), ou seja, a presença ou ausência de biocarvão de palha de trigo não afetou o desenvolvimento das plantas, apesar do aumento no potencial de sorção. Em outras palavras, o aumento na sorção promovida pelos biocarvões não foi suficiente para anular a eficiência dos herbicidas, podendo indicar que mecanismos de sorção física podem ter sido dominantes nas interações herbicida-biocarvão nas nossas condições. Por outro lado, Nag et al. (2011) e Yang, Sheng e Huang (2006) observaram diminuição na biodisponibilidade de atrazina, trifluralina e



diuron e na eficiência de controle de azevém e capim pé-de-galinha em solos com adição de biocarvão. Essas moléculas (atrazina, trifluralina e diuron) são muito menos solúveis e, portanto, apresentam maior potencial de sorção que o tebuthiuron, a hexazinona e o MCPA (WARE; NIGG; BEVENUE, 1992), podendo formar ligações mais estáveis com o biocarvão e, conseqüentemente, diminuindo sua eficácia agrônômica.



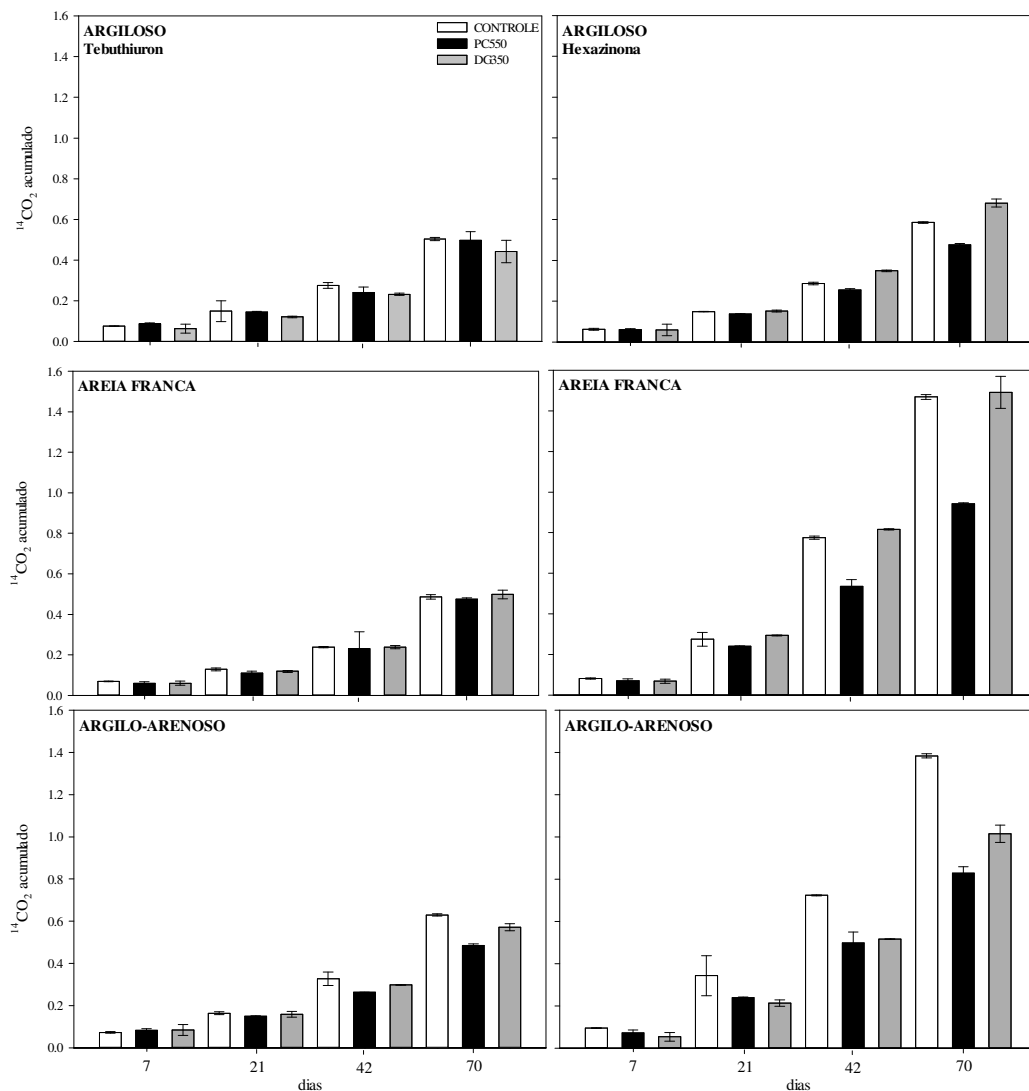
**Figura 17.** Eficiência de controle de *Brachiaria decumbens* por doses crescentes de tebuthiuron (A e B) e hexazinona (C e D) em solos sem e com adição de biocarvão ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) (dejeito de galinha pirolisado a  $350^\circ\text{C}$  e palha de cana-de-açúcar pirolisada a  $550^\circ\text{C}$ ) após 30 dias de avaliação. As imagens da esquerda (A e C) referem-se ao solo de textura argilosa e as imagens da direita (B e D) referem-se ao solo de textura areia franca.

Aparentemente, a hexazinona foi mais eficiente para o controle da braquiária que o tebuthiuron, especialmente no solo com textura argilosa, tanto na presença como na ausência dos biocarvões (Figura 17). Por apresentar menores valores de  $K_{d,app}$ , conforme demonstrado pelos experimentos anteriores, provavelmente maior quantidade de hexazinona permaneceu livre na solução do solo e, portanto, mais disponível para atuar sobre a planta daninha.

### 5.6. Dissipação de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão

Entende-se por dissipação toda e qualquer perda do composto original do solo para outras esferas ambientais. Dentro desse conceito, fazem parte desse processo perdas via volatilização, lixiviação e escoamento superficial, além da formação de metabólitos (decomposição parcial), formação de fração irreversivelmente retida (resíduo não-extraível) e mineralização completa a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e elementos químicos, sendo o destino final dos pesticidas dependente do somatório desses processos (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). Assim, devido a essa diferença de conceitos, geralmente há um desencontro de dados na literatura no que diz respeito ao cálculo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) dos pesticidas, ou seja, grande parte das divergências de informações é resultante da não especificação se o  $t_{1/2}$  refere-se à meia-vida de degradação (biótica ou abiótica), de mineralização ou de dissipação. Nesse sentido, pretende-se analisar, neste trabalho, os valores de  $t_{1/2}$  de mineralização, representando a quantidade de  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído, bem como de dissipação, representando a formação de resíduo não-extraível.

Mesmo após 70 dias de avaliação, a mineralização do tebuthiuron e da hexazinona foi bastante baixa, (< 1,6 % da radioatividade inicialmente aplicada) (Figura 18), o que reforça a elevada persistência de ambos os herbicidas no solo. Apesar de pouco relevante do ponto de vista ambiental, a aplicação de biocarvão e o tipo de solo influenciaram a mineralização dos herbicidas, principalmente da hexazinona. A hexazinona despreendeu até 1,49 % de CO<sub>2</sub> no solo de textura areia franca, frente a 0,68 % no solo argiloso na presença do biocarvão DG350 (Figura 19). Essa tendência parece não ter se repetido para o tebuthiuron, pois independentemente da textura do solo, o teor de CO<sub>2</sub> evoluído não ultrapassou 0,61 %. Esse efeito reflete o comportamento sortivo dos herbicidas, em que a maior mineralização da hexazinona no solo com textura areia franca deve-se à sua maior disponibilidade na solução do solo, ou seja, ao seu menor potencial de sorção.



**Figura 18.** Mineralização de <sup>14</sup>C-tebuthiuron e <sup>14</sup>C-hexazinona (% <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> acumulado) após 70 dias da aplicação dos herbicidas em solos com (10 Mg ha<sup>-1</sup>) e sem adição de biocarvões de palha de cana-de-açúcar (PC 550°C) e dejetos de galinha (DG 350°C).

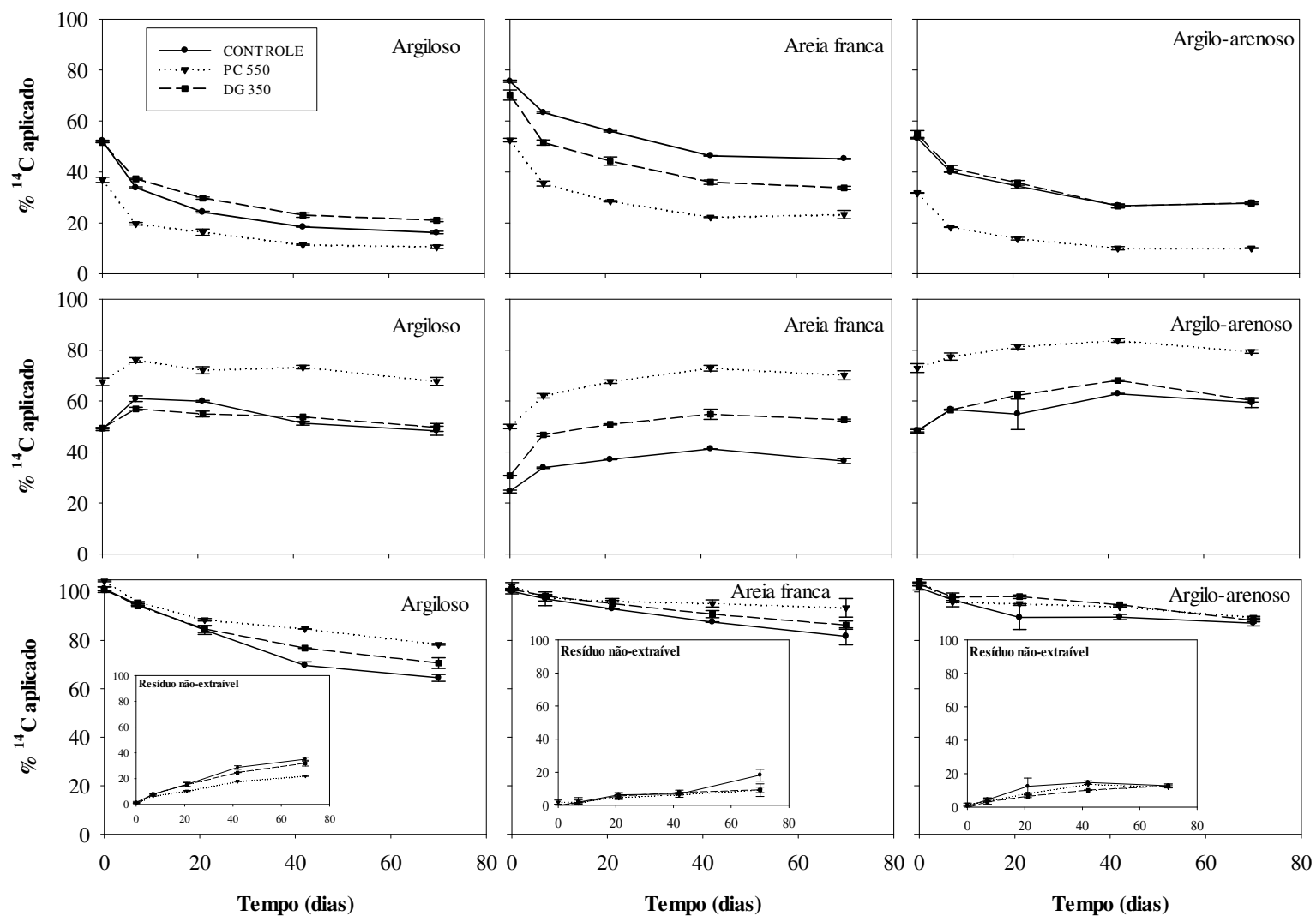
A partir de 21 dias houve supressão na mineralização da hexazinona na presença do biocarvão PC550, o que também é resultante do aumento na sorção promovida por esse material (Figura 15, Tabelas 5, 6 e 7). Resultados semelhantes foram observados na literatura (JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011;

KOOKANA, 2010; MENDES et al., 2017; NAG et al., 2011; SOUZA et al., 2017; TATARKOVÁ; HILLER; VACULÍK, 2013; YANG; SHENG, HUANG, 2006). Já a adição de biocarvão DG350 promoveu respostas diferenciadas na mineralização de hexazinona. Após 42 e 70 dias da aplicação, os solos indicaram as seguintes sequências de mineralização: solo argiloso: DG350 > CONTROLE > PC550; solo areia franca: DG350 = CONTROLE > PC550; solo argilo-arenoso: CONTROLE > DG350 > PC550 (Figura 18). A maior liberação de COD no solo argiloso na presença desse biocarvão resulta em maior disponibilidade da hexazinona, explicando sua maior mineralização, tanto pela diminuição na sorção do herbicida quanto por um possível estímulo à microbiota do solo pela entrada de COD no sistema (KHORRAM et al., 2015). Apesar da liberação de COD também ter sido observada no solo argilo-arenoso (Tabela 8), a mesma parece não ter se refletido na mineralização da hexazinona. Isso pode ser devido ao fato desse solo ter sido coletado de um canal orgânico, provavelmente com menor diversidade de microorganismos adaptados à degradação dos herbicidas.

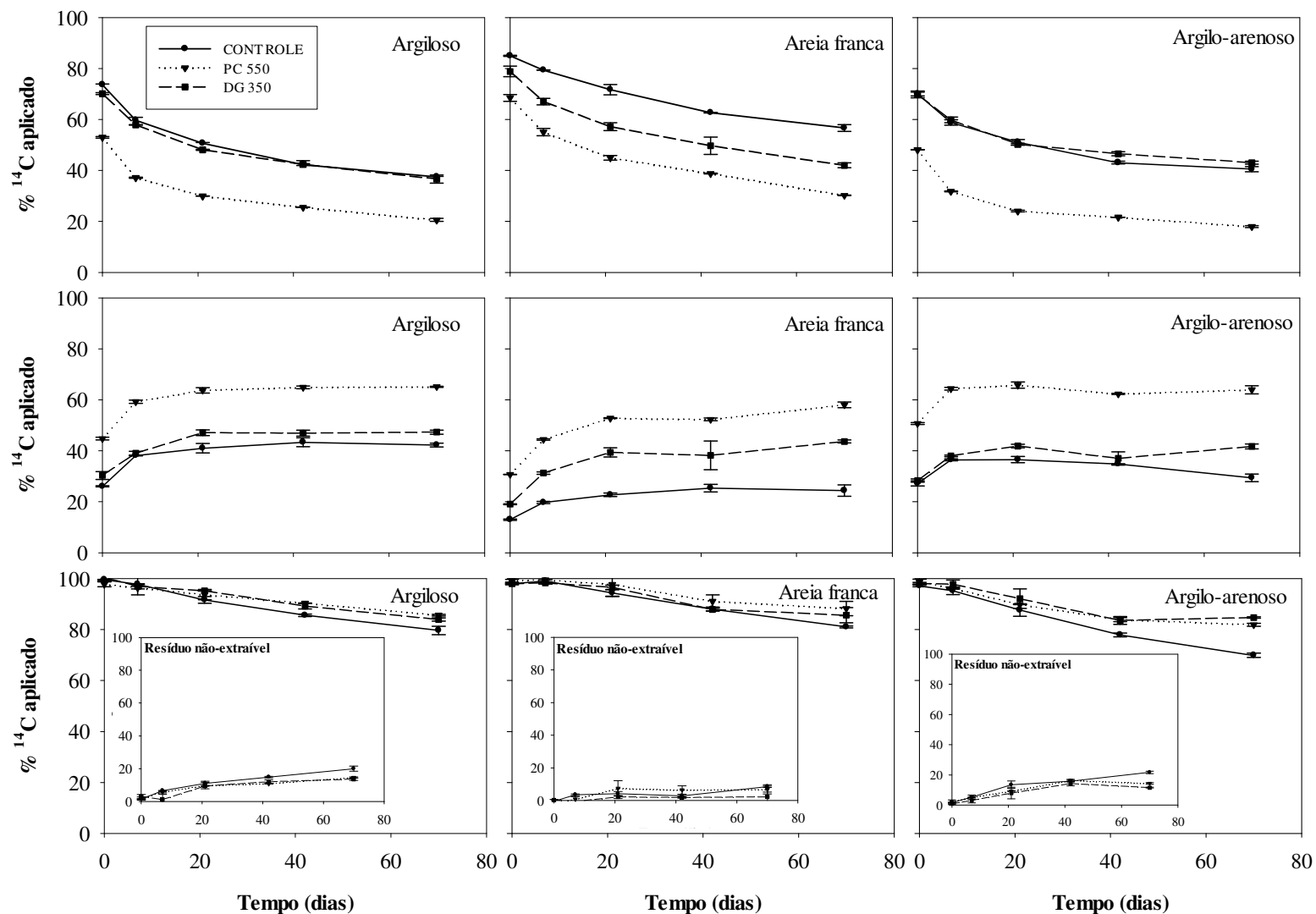
Mostafa e Helling (2003) identificaram as seguintes bactérias envolvidas na degradação do tebuthiuron: *Methylobacterium radiotolerans*, *Methylobacterium organophilum*, e *Paenibacillus pabuli*; e da hexazinona: *Microbacterium foliorum*, *Paenibacillus illinoisensis* e *Rhodococcus equi*. Souza et al. (2017) demonstraram a importância de grupos microbianos específicos para a degradação do fungicida chlorothalonil no solo, e, nesse sentido, pode ter havido ausência de biota edáfica especializada para a degradação dos herbicidas no solo argilo-arenoso (JABLONOWSKI et al., 2013).

A dissipação de tebuthiuron e hexazinona, devido à formação de resíduo não-extraível, foi afetada tanto pela presença de biocarvão quanto pela diferença de textura entre os solos (Figuras 19 e 20). Houve respostas distintas entre os herbicidas quanto à extração obtida por  $\text{CaCl}_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , fração que simula a disponibilidade das moléculas na solução do solo. Observa-se maior extração de hexazinona em comparação ao tebuthiuron, o que está em consonância com as diferenças de solubilidade e de sorção entre as moléculas. Para o solo argiloso, o tebuthiuron foi extraído em maior quantidade pelo DG350 (Figura 19), devido à maior disponibilidade da molécula na presença desse biocarvão.

Para a hexazinona houve menor extração quando da aplicação de PC550 (Figura 20). A extração das moléculas pela solução de  $\text{CaCl}_2$  foi menor na presença do biocarvão PC550 em todos os solos avaliados e para os dois herbicidas, devido ao aumento no potencial de sorção. No entanto, o uso de metanol (MeOH) como solvente neutralizou o efeito do biocarvão na retenção dos pesticidas. Em outras palavras, nas condições em que foram obtidas menores extrações com o  $\text{CaCl}_2$ , as extrações com MeOH foram mais efetivas (maiores) (Figuras 19 e 20). Isso indica, novamente, que as moléculas parecem não estar intimamente ligadas ao biocarvão, podendo ser desorvidas pelo solvente orgânico. A solubilidade dos herbicidas em MeOH (170 e  $2.650 \text{ g L}^{-1}$ , para tebuthiuron e hexazinona, respectivamente) é maior do que a solubilidade em água ( $2,5$  e  $33 \text{ g L}^{-1}$ , para tebuthiuron e hexazinona, respectivamente) e, além disso, o MeOH pode ter dilatado os poros dos biocarvões, acessando e revertendo a sorção das moléculas. Braida et al. (2003) observaram aumento na dilatação de um biocarvão de madeira por outro solvente orgânico (benzeno). Os resultados do estudo de eficiência de controle (Figuras 16 e 17) também indicaram haver reversibilidade na sorção dos herbicidas pelos biocarvões.



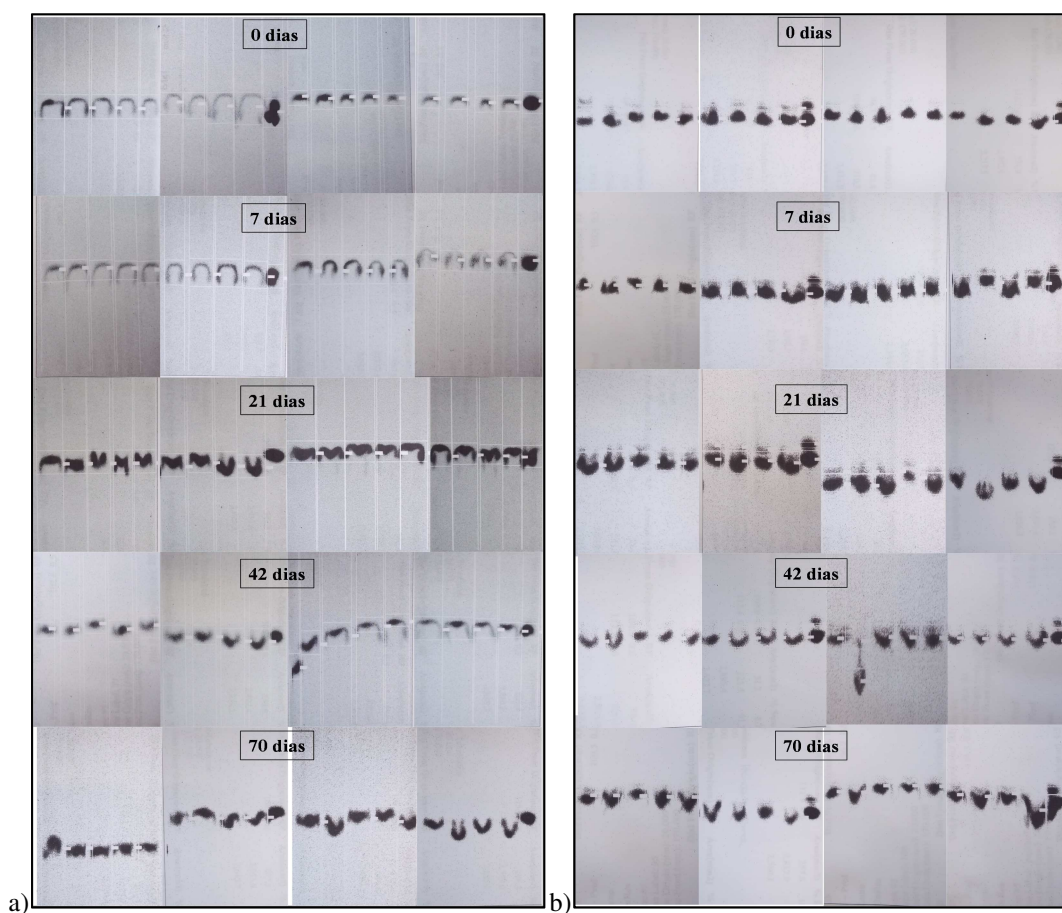
**Figura 19.** Dissipação de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron: extração por  $\text{CaCl}_2$  0,005 mol  $\text{L}^{-1}$  (painel superior), por metanol (painel médio) e dissipação total (painel inferior - gráficos inseridos representam a formação de resíduo não-extraível) em % recuperada em relação ao total aplicado, em solos de textura argilosa, arenosa e argilo-arenosa, sem (controle) ou com adição ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) de biocarvão de palha de cana-de-açúcar  $550^\circ\text{C}$  e dejetos de galinha  $350^\circ\text{C}$ . Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95 \%$ ).



**Figura 20.** Dissipação de  $^{14}\text{C}$ -hexazinona: extração por  $\text{CaCl}_2$  0,005 mol  $\text{L}^{-1}$  (painel superior), por metanol (painel médio) e dissipação total (painel inferior - gráficos inseridos representam a formação de resíduo não-extraível) em % recuperada em relação ao total aplicado, em solos de textura argilosa, arenosa e argilo-arenosa, sem (controle) ou com adição ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) de biocarvão de palha de cana-de-açúcar  $550^\circ\text{C}$  e dejetos de galinha  $350^\circ\text{C}$ . Barras de erro indicam o intervalo de confiança ( $\alpha = 95\%$ ).

A extração com solventes não aquosos é importante para expressar a fração do herbicida que está mais fortemente retida à fase sólida do solo, denominada de fração não-extraível. No entanto, aparentemente, a extração com MeOH mascarou os resultados, sugerindo que houve menor formação de resíduos não-extraíveis nos tratamentos com adição de biocarvão (Figuras 19 e 20, gráficos inseridos). Na natureza, entretanto, espera-se que as recuperações obtidas pela extração com  $\text{CaCl}_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  representem melhor o que acontece no campo. Dito isso, de forma geral, a formação de resíduos não-extraíveis foi mais expressiva para os solos de textura argilosa e argilo-arenosa, especialmente para o tebuthiuron, na seguinte sequência:  $\text{CONTROLE} > \text{DG350} \geq \text{PC550}$ .

Ambos os herbicidas não foram metabolizados pela microbiota do solo (Figura 21), ratificando que suas moléculas são recalcitrantes no ambiente.



**Figura 21.** Acompanhamento da formação de metabólitos de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron (a) e de  $^{14}\text{C}$ -hexazinona (b) através de cromatografia de camada delgada (TLC – Thin Layer Chromatography), em solos com ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) e sem adição de biocarvão de palha de cana-de-açúcar  $550^\circ\text{C}$  e dejetos de galinha  $350^\circ\text{C}$  em solos de texturas contrastantes (argiloso, areia franca e argilo-arenoso) após 0, 7, 21, 42 e 70 dias de avaliação.

Os resultados dos estudos de mineralização e dissipação foram ajustados à equação cinética de primeira ordem (Tabela 9), apesar das limitações por não ter sido atingido o platô de dissipação. Os valores de  $t_{1/2}$  de dissipação variaram de 105 a 630 d para tebuthiuron e de 141 a 365 d para hexazinona, sendo esses valores ligeiramente maiores, mas próximos dos observados na literatura. Para o tebuthiuron, por exemplo, são reportados valores de  $t_{1/2}$  no solo variando de 16 a 360 d (CERDEIRA et al., 2007; LOURENCETTI; DE

MARCHI; RIBEIRO, 2008; WARE; NIGG; BEVENUE, 1992), e para hexazinona de 18 a 216 d (LALAH; MUENDO; GETENGA, 2009; LOURENCETTI; DE MARCHI; RIBEIRO, 2008; PANG; CLOSE; FLINTOFT, 2005; QUEIROZ et al., 2009; WANG et al., 2009; WANG et al., 2012; WARE; NIGG; BEVENUE, 1992), em que as diferenças são atribuídas, principalmente, às comparações entre solos de clima temperado, subtropical e tropical (LALAH; MUENDO; GETENGA, 2009). Já os valores obtidos para a meia-vida de mineralização foram muito superiores aos previamente reportados ( $> 7.700$  d para o tebuthiuron e  $> 3.465$  d para a hexazinona) (Tabela 9), devido aos baixos valores de  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído (Figura 18).

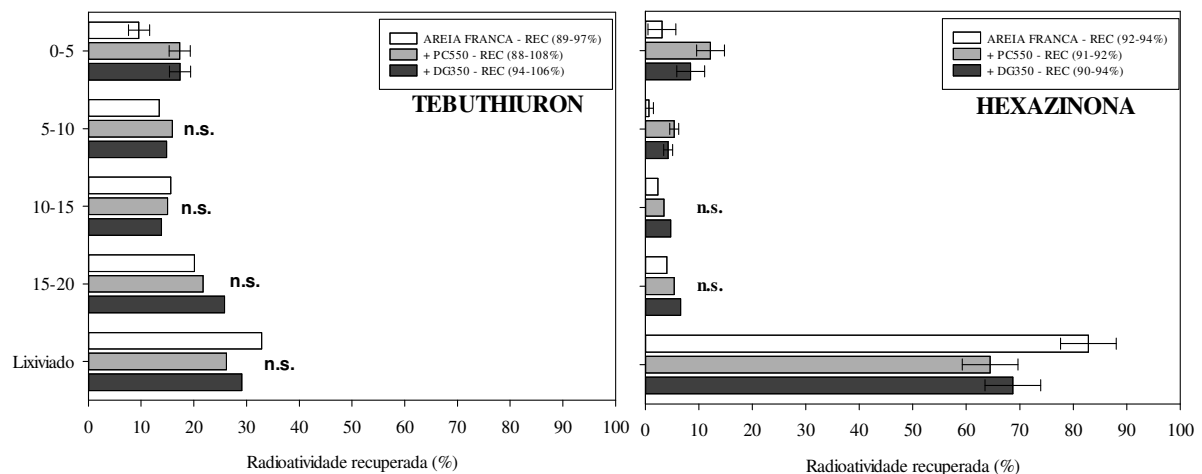
Solos com adição de biocarvão apresentaram  $t_{1/2}$  superiores ao solo controle, com exceção ao  $t_{1/2}$  de dissipação para tebuthiuron (argilo-arenoso) e de mineralização para hexazinona (argiloso e areia franca), quando o biocarvão DG350 foi aplicado (Tabela 9). Salvo algumas exceções, de maneira geral, a presença dos biocarvões no solo, especialmente do PC550, ocasionou aumento na persistência de ambos os herbicidas, tanto por terem diminuído a disponibilidade das moléculas para mineralização, quanto por terem prevenido a formação de resíduo não-extraível, devido à aparente reversibilidade da sorção promovida pelo MeOH nos solos que receberam esses materiais (Figuras 19 e 20).

**Tabela 9.** Parâmetros de cinética de primeira ordem de mineralização e dissipação de tebuthiuron e hexazinona em solos de textura contrastante (argiloso, areia franca e argilo-arenoso) com ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) e sem adição de biocarvão de palha de cana-de-açúcar  $550^\circ\text{C}$  e dejetos de galinha  $350^\circ\text{C}$ .

| TEBUTHIURON |                      |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
|-------------|----------------------|----------------|-----------|----------------------|----------------|-----------|----------------------|----------------|-----------|
|             | argiloso             |                |           | areia franca         |                |           | argilo-arenoso       |                |           |
|             | mineralização        |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
|             | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ |
| controle    | $7 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 9.900     | $7 \times 10^{-5}$   | 0,98           | 9.900     | $9 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 7.700     |
| PC550       | $7 \times 10^{-5}$   | 0,97           | 9.900     | $7 \times 10^{-5}$   | 0,98           | 9.900     | $7 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 9.900     |
| DG350       | $6 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 11.550    | $7 \times 10^{-5}$   | 0,98           | 9.900     | $8 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 8.662     |
|             | dissipação           |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
| controle    | $6,6 \times 10^{-3}$ | 0,95           | 105       | $2,9 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 239       | $1,9 \times 10^{-3}$ | 0,74           | 365       |
| PC550       | $3,7 \times 10^{-3}$ | 0,91           | 187       | $1,1 \times 10^{-3}$ | 0,74           | 630       | $1,7 \times 10^{-3}$ | 0,74           | 408       |
| DG350       | $5 \times 10^{-3}$   | 0,95           | 139       | $2,2 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 315       | $2 \times 10^{-3}$   | 0,93           | 346       |
| HEXAZINONA  |                      |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
|             | argiloso             |                |           | areia franca         |                |           | argilo-arenoso       |                |           |
|             | mineralização        |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
|             | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ | K                    | R <sup>2</sup> | $t_{1/2}$ |
| controle    | $8 \times 10^{-5}$   | 0,98           | 8.662     | $2 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 3.465     | $2 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 3.465     |
| PC550       | $7 \times 10^{-5}$   | 0,99           | 9.900     | $1 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 6.930     | $1 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 6.930     |
| DG350       | $1 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 6.930     | $2 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 3.465     | $1 \times 10^{-4}$   | 0,99           | 6.930     |
|             | dissipação           |                |           |                      |                |           |                      |                |           |
| controle    | $3,3 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 210       | $2,9 \times 10^{-3}$ | 0,98           | 239       | $4,9 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 141       |
| PC550       | $1,9 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 365       | $1,9 \times 10^{-3}$ | 0,95           | 365       | $2,8 \times 10^{-3}$ | 0,92           | 247       |
| DG350       | $2,5 \times 10^{-3}$ | 0,99           | 277       | $2,2 \times 10^{-3}$ | 0,92           | 315       | $2,4 \times 10^{-3}$ | 0,82           | 289       |

### 5.7. Lixiviação de tebuthiuron e hexazinona em solo de textura areia franca sob aplicação de biocarvão

Devido à fragilidade do solo de textura areia franca no que diz respeito ao potencial de lixiviação de tebuthiuron e hexazinona, conforme observado nos experimentos anteriores, o estudo em colunas foi desenvolvido somente para esse solo, simulando-se elevado volume de chuvas logo após a aplicação, ou seja, o pior cenário possível. Os efeitos isolados da presença ou ausência de biocarvão bem como as recuperações obtidas pelo balanço de massas para cada molécula estão apresentados na figura 22.



**Figura 22.** Lixiviação de  $^{14}\text{C}$ -tebuthiuron e  $^{14}\text{C}$ -hexazinona em solo de textura areia franca com ( $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) e sem biocarvão de palha de cana-de-açúcar  $550^\circ\text{C}$  e de dejetos de galinha  $350^\circ\text{C}$ , após chuva simulada de  $200 \text{ mm}$ . Barras indicam a diferença mínima significativa (Tukey,  $p < 0,05$ ) e valores entre parênteses representam o balanço de massas.

A hexazinona lixiviou mais que o tebuthiuron, com perda de  $83 \%$  do herbicida aplicado no tratamento controle. A presença dos biocarvões diminuiu a concentração de hexazinona no lixiviado em relação ao solo controle, representando  $64$  e  $69 \%$  da radioatividade inicialmente aplicada para o PC550 e o DG350 respectivamente. De maneira semelhante, os biocarvões aumentaram a retenção desse herbicida no solo nas camadas  $0-5$  e  $5-10$  cm, o que corrobora estudos anteriores de lixiviação em colunas (CEDERLUND; BÖRJESSON; STENSTRÖM, 2017; DELWICHE; LEHMANN; WALTER, 2014; JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011). No entanto, em termos ambientais, o aumento na retenção da hexazinona causado pelos biocarvões foi baixo, representando diminuição de no máximo  $18 \%$  (PC550) em relação ao controle.

O efeito dos biocarvões foi observado para o tebuthiuron apenas na camada  $0-5$  cm de solo, não refletindo na quantidade lixiviada (Figura 22). Cederlund, Börjesson & Stenström (2017) também encontraram respostas diferenciadas entre moléculas, sendo que a presença de biocarvão diminuiu a lixiviação de diuron e MCPA, mas não influenciou na mobilidade de chlorpyrifos e glifosato. Ainda nesse sentido, Larsbo et al. (2013) observaram que as concentrações de isoproturon, imidacloprid e propyzamid diminuíram no lixiviado enquanto que a concentração de pyraclostrobin aumentou devido à aplicação de biocarvão a um solo argiloso, mas não houve efeito do mesmo biocarvão quando avaliado em um solo de textura franca. Os resultados de lixiviação, no caso do presente trabalho, parecem revelar que, apesar de mais importante para a hexazinona do que para o tebuthiuron, a presença de biocarvão no solo de textura areia franca afeta pouco o movimento vertical das moléculas.



O sequestro físico causado pelos biocarvões não necessariamente se refletiu na mobilidade e disponibilidade de herbicidas móveis, como os estudados neste trabalho. Contudo, o efeito do *aging* não foi considerado previamente à simulação da chuva, fator que foi demonstrado como determinante para modificar a classe de lixiviação dos herbicidas (Tabela 7) e, assim, promover condições de maior retenção das moléculas. Adicionalmente, Cederlund, Börjesson e Stenström (2017) afirmam que a presença do biocarvão como uma camada distinta pode promover resultados mais significativos na retenção dos pesticidas em comparação a misturar o material no solo de forma homogênea.

Os dados corroboram as observações obtidas nos experimentos de eficiência de controle e de dissipação (efeito do MeOH), demonstrando que as retenções de tebuthiuron e hexazinona podem ser reversíveis.

### 5.8. Catalisadores heterogêneos a base de biocarvão na epoxidação de hidrocarbonetos e na degradação de tebuthiuron e hexazinona

Em todas as etapas do processo de caracterização dos biocarvões como suporte para os catalisadores (PC550/SE550, PC550<sub>ox</sub>/SE550<sub>ox</sub>, Lacac-PC550<sub>ox</sub>/ Lacac-SE550<sub>ox</sub>, Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>/ Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>), pode-se identificar a evolução dos materiais durante o passo-a-passo da síntese.

Os difratogramas de raios X dos biocarvões originais (linha preta) bem como dos materiais após funcionalização com HNO<sub>3</sub> (linha vermelha) evidenciam a presença de C amorfo, de acordo com a difração em picos de extensa amplitude centrados entre 22 e 24° 2 $\theta$  do plano (002) (APÊNDICE A). O biocarvão PC550 apresentou pico em 28,4° 2 $\theta$  e o biocarvão SE550 em 29,5° 2 $\theta$ , porém com menor intensidade. Esses picos também podem ser relacionados com a presença de C, porém na forma grafítica, uma vez que o plano (002) se refere ao empilhamento de camadas de estruturas aromáticas (SIMAIOFORIDOU et al., 2017). Após a oxidação do material, os picos relativos ao C grafítico e à presença de óxidos metálicos desapareceram. As reflexões em 40,5 e 50,3° 2 $\theta$ , referentes aos planos (113) e (024) do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também desapareceram, o que significa que ambos os biocarvões foram “limpos” após o processo. Adicionalmente, a oxidação parece ter diminuído o caráter *sp*<sup>2</sup> dos biocarvões, uma vez que a estrutura amorfa permanece e a grafítica não, o que indica que houve formação de grupos carboxílicos. Isso era desejado, uma vez que as superfícies se tornaram uniformes, funcionalizadas e sem a presença de impurezas, o que favorece o ancoramento do complexo Lacac-Mn<sup>II</sup> nos suportes. Essas características foram ratificadas por RPE, TG/DTA e FT-IR. O sinal de RPE, especialmente no biocarvão PC550, demonstra a presença de óxidos metálicos (APÊNDICE B, a), que desaparecem após a oxidação (APÊNDICE C, linha vermelha). Os sinais próximos a 3.500 Gauss indicam que o biocarvão PC550 apresenta maior quantidade de radicais de carbono do que o biocarvão SE550 (APÊNDICE B, gráfico inserido).

As perdas de massa entre 180 e 400°C determinadas por termogravimetria, que representam a decomposição térmica dos grupos carboxílicos (massa molar = 45 g mol<sup>-1</sup>), permitiu calcular o *loading* de grupos formados (= 2,5 mmol g<sup>-1</sup> e 5 mmol g<sup>-1</sup> para o PC550<sub>ox</sub> e o SE550<sub>ox</sub>, respectivamente). O mesmo cálculo foi realizado para os catalisadores, obtendo-se *loading* de ancoramentos de 0,14 e 0,21 mmol g<sup>-1</sup> para o Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e o Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>, respectivamente (APÊNDICE D). Paralelamente, as análises com infravermelho mostraram que as bandas de vibração para grupos oxigenados ( $\nu$ (OH): 3.376 a 3.417 cm<sup>-1</sup>;  $\delta$ (OH): 1.526 a 1.542 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C=O): 1.709 a 1.716 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (O-C-O): 764 a 790 cm<sup>-1</sup>) e nitrogenados ( $\nu$ (C=N): 1.582 a

1.612 cm<sup>-1</sup>) (TRIGO; COX; SPOKAS, 2016) ratificam a funcionalização da superfície dos biocarvões após a oxidação e o ancoramento do precursor Lacac-Mn<sup>II</sup>-silano (APÊNDICE E). Já as análises por RPE também indicam a presença do Mn<sup>II</sup> (que é um elemento paramagnético, com configuração eletrônica 3d<sup>5</sup>) complexo aos catalisadores finais. No caso de centros monoméricos de Mn<sup>II</sup>, são esperadas seis linhas hiperfinas no espectro de RPE, devido à interação do spin eletrônico com o spin nuclear do <sup>55</sup>Mn; assim, devido ao alargamento nos sinais obtidos (APÊNDICE C, linha azul), mascarando as linhas hiperfinas, comprova-se a presença de complexos de Mn (MAVROGIORGOU et al., 2016), o que corrobora com as demais análises e demonstra que os catalisadores heterogêneos foram sintetizados de forma satisfatória.

Após confirmação de que os centros ativos dos catalisadores estavam ancorados nos biocarvões, os materiais foram testados para a catálise de epoxidação de hidrocarbonetos (Tabela 10).

**Tabela 10.** Epoxidação de hidrocarbonetos por Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e por Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: conversão (%), *turnover numbers* (TON) e *turnover frequency* (TOF).

| Substratos             | Produtos               | Mn <sup>II</sup> -Lacac-PC550 <sub>ox</sub> |                  |                                     | Mn <sup>II</sup> -Lacac-SE550 <sub>ox</sub> |                  |                                     |
|------------------------|------------------------|---|------------------|-------------------------------------|---|------------------|-------------------------------------|
|                        |                        | Conv. (%) <sup>b</sup>                      | TON <sup>c</sup> | TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup> | Conv. (%) <sup>b</sup>                      | TON <sup>c</sup> | TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup> |
| Ciclohexeno            | epóxido (cis-)         | 61.4  | 614              | 409                                 | 52.7  | 527              | 264                                 |
|                        | cetona                 | 8.4   | -                | -                                   | 15.8  | -                | -                                   |
|                        | álcool                 | 12.8  | -                | -                                   | 13.7  | -                | -                                   |
| Ciclopenteno           | epóxido (cis-)         | 63.3  | 633              | 422                                 | 53.5  | 535              | 267                                 |
| Cicloocteno            | epóxido (cis-)         | 44.9  | 449              | 299                                 | 37.8  | 378              | 189                                 |
| α-pineno               | epóxido                | 29.8  | 298              | 199                                 | 17.2  | 172              | 86                                  |
| Limoneno               | epóxidos (cis-/trans-) | 63.7<br>(38.2/25.5)                         | 637              | 424                                 | 47.7<br>(28/19.7)                           | 477              | 238                                 |
|                        | álcool                 | 14.7  | -                | -                                   | 11.2  | -                | -                                   |
| Estireno               | epóxido                | 29.6  | 296              | 198                                 | 20.3  | 203              | 101                                 |
| Cis-estilbeno          | epóxido                | 19.6  | 196              | 131                                 | 8.9   | 89               | 44                                  |
| Trans-β-metil estireno | epóxido                | 28.5  | 285              | 190                                 | 21.8  | 218              | 109                                 |
| 1-hexeno               | epóxido                | 18.9  | 189              | 126                                 | 17.3  | 173              | 86                                  |

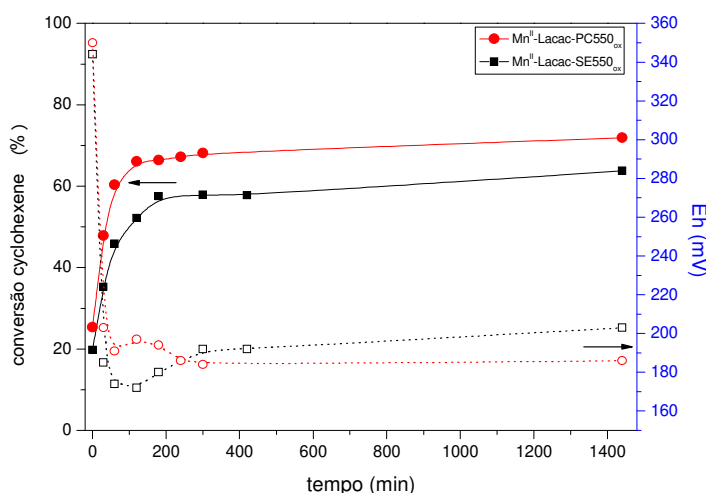
<sup>a</sup>Condições - razão catalisador: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>: substrato = 1:2000:1000:1000; equivalente = 1 μmol em 0.85 ml CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH (0.45:0.40). <sup>b</sup>Conversões baseadas no substrato inicial e nos produtos formados. Balanço de massas entre 98–100%. <sup>c</sup>TON: *total turnover number*, mols de produtos formados por mol de catalisador. <sup>d</sup>TOF: *turnover frequency*, que é calculado com base na expressão [epóxido]/[catalisador] × tempo (h<sup>-1</sup>).

Mavrogiorgou et al. (2014) comprovaram que o CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, auxilia no processo de evolução dos centros de Mn<sup>II</sup> para Mn<sup>IV</sup>, pois o CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> subtrai o próton do oxidante, promovendo sua coordenação ao metal e dando origem ao intermediário Mn<sup>II</sup>-OOH. Por sua vez, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, também proveniente da dissociação do CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, atua como um doador de prótons a esse intermediário, acelerando a quebra heterolítica da ligação O-O e formando, por fim, o eletrófilo Mn<sup>IV</sup>=O (Figura 12). Devido à ligação π entre os carbonos nos alquenos (nucleófilo), a espécie ativa Mn<sup>IV</sup>=O atua transferindo o átomo de oxigênio para o substrato, catalisando, assim, sua epoxidação. Como já mencionado, os epóxidos possuem alto valor agregado para a indústria química, por serem considerados como “blocos” para a síntese de uma ampla gama de compostos (resinas, vernizes, adesivos etc.).

As conversões dos alquenos em epóxidos variaram de 18,9 a 63,7 % para Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e de 8,9 a 53,5 % para Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>. Exceto pelo ciclohexeno e limoneno, nos quais ocorreu oxidação alílica

em certo grau (produção de álcool e cetona), todos os demais substratos mostraram-se 100 % seletivos para a produção de epóxidos para ambos os catalisadores, sem a formação de sub-produtos indesejáveis. As menores taxas de epoxidação foram obtidas para  $\alpha$ -pineno, cis-estilbeno e 1-hexeno, o que parece estar relacionado às diferenças de reatividade entre os substratos, ou seja, ligações duplas menos ricas em elétrons desfavorecem a atuação do eletrófilo e, assim, tornam a oxidação do substrato mais difícil (MAVROGIORGOU et al., 2016).

De maneira geral, os dados não indicam superioridade clara de um dos catalisadores em relação ao outro quanto aos valores de *turnover number* (TONs) obtidos. Porém, o catalisador ancorado no biocarvão PC550<sub>ox</sub> pareceu apresentar ligeira vantagem quanto aos valores de *turnover frequency* (TOFs), o que indica reação cinética mais rápida. De fato, esse catalisador apresentou tempo de equilíbrio de 1,5 h na epoxidação do ciclohexeno, frente às 2 h para o catalisador ancorado no SE550<sub>ox</sub> (Figura 23). Esse experimento também serviu para demonstrar que a epoxidação do alqueno ocorreu concomitantemente ao consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que causa a diminuição do potencial redox da solução. Um exemplo dos cromatogramas obtidos no GC-MS para o experimento de cinética do Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> é dado no apêndice F.

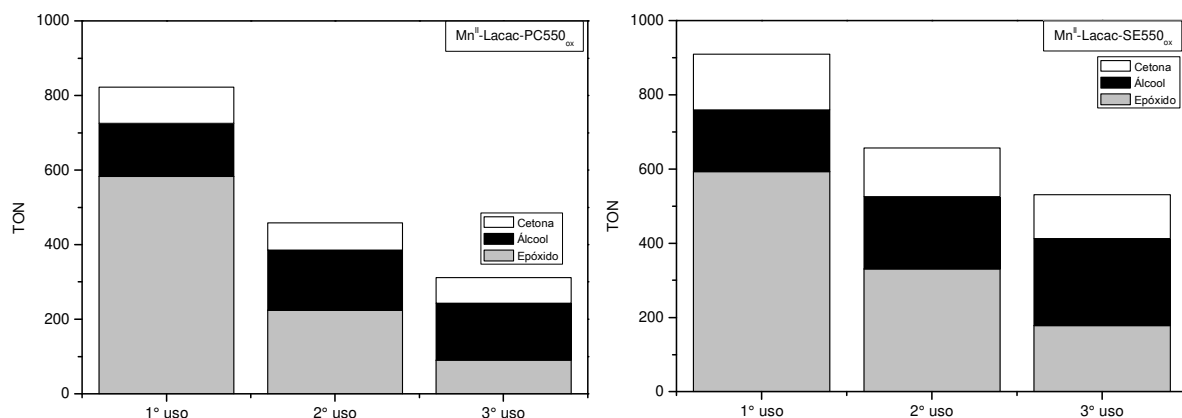


**Figura 23.** Cinética de epoxidação de ciclohexeno por Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e por Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>: conversão (%), símbolo preenchido e linha contínua) e evolução do potencial redox (Eh, símbolo vazio e linha pontilhada).

Tanto o Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> quanto o Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> apresentaram TON's e TOF's similares a catalisadores ancorados em outras matrizes carbonáceas (carvão ativado, carbono pirolítico obtido pela pirólise de pneus ou nanomateriais de carbono) (MAVROGIORGOU et al., 2014; MAVROGIORGOU et al., 2016; SIMAIOFORIDOU et al., 2017). No entanto, as reações com nossos biocarvões foram mais rápidas (1,5 e 2 h) do que quando carvão ativado (5 h) (MAVROGIORGOU et al., 2014; SIMAIOFORIDOU et al., 2017) e sílica (21 e 24 h) (MAVROGIORGOU et al., 2014; MAVROGIORGOU et al., 2016) são usados como suporte.

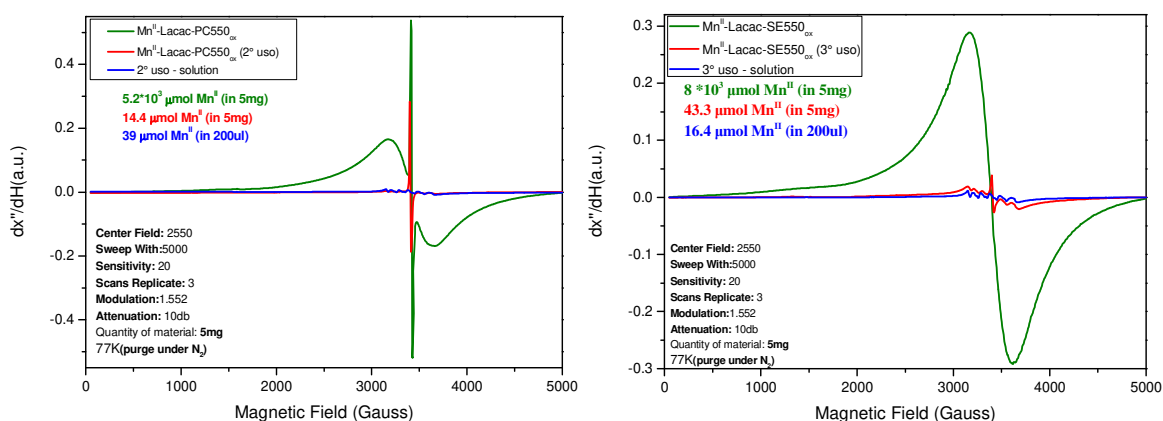
O desempenho de um catalisador também deve levar em consideração a estabilidade e reciclabilidade do material, pois se pretende utilizá-lo em mais de um ciclo catalítico (SERISTATIDOU et al., 2015). Nesse sentido, tanto Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> quanto Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> puderam ser utilizados em pelo menos três ciclos, mas com perda gradual da eficiência de conversão do ciclohexeno (Figura 24). Porém, o catalisador Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> foi mais resistente, apresentando conversão total de até 531 TONs no 3º uso (178 TONs para produção de epóxido), enquanto que o Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> apresentou conversão total de até 311 TONs (90 TONs para produção de epóxido), o que pode ser explicado pelo fato de o Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> ter apresentado

maior *loading* de complexo metálico que o catalisador ancorado no biocarvão PC550<sub>ox</sub>. Simaioforidou et al. (2017) obtiveram resultados semelhantes, demonstrando que catalisadores que desempenham cinética mais rápida sofrem, concomitantemente, destruição oxidativa também mais rápida, contrabalanceando as vantagens (rapidez *versus* estabilidade).



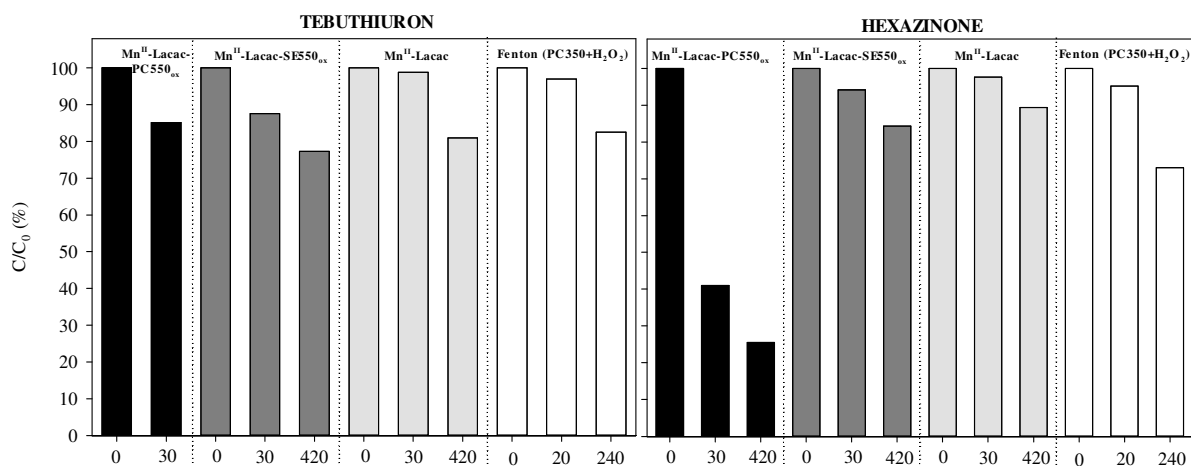
**Figura 24.** Reciclabilidade de Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> e de Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> usando ciclohexeno como substrato de referência (mols de substrato por mol de catalisador).

Os espectros de RPE obtidos para os catalisadores após recuperação (ou seja, após lavagem tríplice com MeOH, com quantificação da concentração de Mn<sup>II</sup> feita pela integral dupla do sinal de RPE após comparação com um padrão de MnCl<sub>2</sub> em MeOH) e para os sobrenadantes das soluções após o 2º (Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>) e o 3º (Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>) ciclos mostraram que os sinais do complexo de Mn<sup>II</sup> foram claros para o 1º uso de ambos os catalisadores, os quais se perderam subsequentemente, e que quantidades muito pequenas de Mn<sup>II</sup> monomérico foram recuperadas tanto nos catalisadores quanto nas soluções após o reuso (Figura 25). Isso comprova que a perda de eficiência com o uso ocorreu devido à desestabilização dos centros catalíticos, o que resultou em perda do complexo metálico na superfície do catalisador. Para o Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>, grande parte da perda do Mn<sup>II</sup> ocorreu já no 1º ciclo catalítico, o que explicaria a sua queda de eficiência em até 44 % no 2º ciclo. Por outro lado, o Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> manteve maiores taxas de conversão no 2º ciclo, perdendo eficiência de forma mais gradual.



**Figura 25.** Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub> após um e dois ciclos catalíticos e de Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub> após um e três ciclos catalíticos (catalisador recuperado e solução).

A eficiência na catálise dos herbicidas (tebuthiuron e hexazinona) foi menor que a dos alquenos (Figura 26), provavelmente devido à maior complexidade das moléculas. Porém, após 7 h de reação, 15, 23 e 19 % do tebuthiuron e 74, 16 e 11 % da hexazinona foram degradados na presença dos catalisadores  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub>,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub> e  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac, respectivamente.



**Figura 26.** Degradação de tebuthiuron e hexazinona (%) pelos diferentes catalisadores ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub>,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub>,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac e PC350 - Fenton) após 240/420 minutos.

Comparando-se a eficiência do catalisador homogêneo ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac) em relação aos catalisadores heterogêneos ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub> e  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub>), observa-se que o ancoramento do complexo metálico nos biocarvões trouxe benefícios para a degradação dos herbicidas. Para essas reações de catálise, pré-testes indicaram que o uso do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante foi ineficiente (resultados não mostrados) e, portanto, utilizou-se  $\text{NaIO}_4$  em substituição. O periodato é um oxidante muito mais forte, proporcionando potenciais redox bastante elevados na solução (até 900 mV). Nesse sentido, a heterogeneização do catalisador homogêneo na superfície dos biocarvões promoveu proteção dos centros catalíticos contra autodestruição, o que se mostrou fator determinante, especialmente para a degradação da hexazinona (Figura 26).

Os picos de absorção no UV do tebuthiuron (252 nm) e da hexazinona (245 nm) diminuíram e mudaram de posição com o decorrer da reação, indicando degradação dos herbicidas e formação de compostos intermediários (metabólitos) durante a oxidação (APÊNDICE G). O deslocamento nos picos para comprimentos de onda maiores ou menores dificultaram a quantificação da degradação das moléculas em todos os períodos avaliados, pois ocorreram eventuais acréscimos na absorção quando da modificação no comprimento de onda. Os compostos intermediários provavelmente absorvem luz ultravioleta em uma faixa de comprimentos de onda estreita e próxima à dos herbicidas originais, pois as intensidades de absorção para essas moléculas correspondem à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de compostos orgânicos com ligações duplas conjugadas (ALVES et al., 2012). Muneer et al. (2005) e Mei et al. (2012) propuseram rotas de fotodegradação para tebuthiuron e hexazinona, que demonstram que as duplas ligações dos anéis alicíclicos se mantêm quase até a completa mineralização dos mesmos.

As menores taxas de degradação do tebuthiuron se devem à sua maior recalcitrância. O tebuthiuron também apresentou menores taxas de degradação quando comparado a outros herbicidas em processos de fotocatalise (MUNEER et al., 2005) e de foto-Fenton (PATERLINI; NOGUEIRA, 2005). Embora existam

relatos da completa mineralização da hexazinona (MEI et al., 2012) e da remoção de até 90 % do tebuthiuron (ALVES et al., 2012) por sistemas catalíticos mais drásticos e complexos, os catalisadores heterogêneos  $Mn^{II}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub> e  $Mn^{II}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub> mostraram potencial para a oxidação de herbicidas, mesmo os mais persistentes, enquanto esse processo mostra-se fácil, de baixo custo e ambientalmente amigável. Mais estudos, testando outras razões molares, no entanto, são necessários para encontrar as condições ótimas para a oxidação desses herbicidas pelos catalisadores.

Análises de DRX (planos (110), (113), (024) e (104) do  $Fe_2O_3$ ) mostraram que o biocarvão PC350 apresenta expressivo teor de Fe (Tabela 4), aparentemente na forma de  $Fe_2O_3$  (APÊNDICE H), atentando-se à possibilidade de sua utilização em reações de Fenton. Já as análises de RPE evidenciam a presença de  $Fe_2O_3$  e de átomos de  $Fe^{3+}$  em *clusters* (sinal próximo à 1.500 Gauss) (APÊNDICE H), o que comprovou que a alta concentração de Fe adveio da matriz do biocarvão, descartando a possibilidade de a palha de cana-de-açúcar estar contaminada com o Fe do solo (CONZ et al., 2017).

Íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) também podem decompor cataliticamente o  $H_2O_2$ , apesar de mais lentamente do que os íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) (NOGUEIRA et al., 2007). Assim sendo, detectou-se a liberação de Fe pelo ataque com  $H_2SO_4$  (APÊNDICE I, a) e a produção de radicais  $\cdot OH$  pelo PC350 (na presença de  $H_2O_2$  e em meio ácido), que foi igual a 17  $\mu\text{mols g}^{-1}$  (APÊNDICE I, b). Apesar da expressiva produção desses radicais ( $\cdot OH$ ), apenas 17 % do tebuthiuron e 27 % da hexazinona foram degradados após 4 h de reação (Figura 27). Novamente, eventuais acréscimos nos picos de absorção e modificações no comprimento de onda foram observados como resposta à produção de intermediários (APÊNDICE J), dificultando o acompanhamento da cinética de degradação. Mabury & Crosby (1996) mostraram que a hexazinona apresentou menor reatividade química com o radical  $\cdot OH$  quando comparada a outros dez pesticidas, o que sugere que essa molécula não seja suscetível a essa via de degradação. No entanto, mais estudos são necessários para encontrar condições ótimas para a catálise desses herbicidas via reação de Fenton, já que o mesmo processo se mostrou eficiente para a decomposição do corante alaranjado de metila (resultados não mostrados) após o aperfeiçoamento das condições da reação.

Tebuthiuron e hexazinona mostraram-se recalcitrantes nos solos e biocarvões estudados, apresentando valores de  $t_{1/2}$  de dissipação da ordem de meses e de  $t_{1/2}$  de mineralização da ordem de anos (Tabela 9). Dessa forma, a obtenção de taxas de degradação de até 74 % (hexazinona,  $Mn^{II}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub>) após 7 h ou até mesmo inferiores a essa, como as obtidas até o momento para as reações de Fenton, são significativas e promissoras, ratificando que o emprego do biocarvão em POA possa ser interessante ferramenta para o auxílio na degradação de moléculas recalcitrantes no solo e no ambiente.



## 6. CONCLUSÕES

A presença de biocarvão PC550, independentemente da sua granulometria, pode auxiliar no manejo de herbicidas solúveis (móveis), especialmente após *aging* em solos de textura arenosa, com baixo teor de carbono, apesar de não alterar significativamente a mobilidade de tebuthiuron e hexazinona em curto prazo. Nesse caso, o herbicida tebuthiuron teve sua classificação alterada de “molécula lixiviável” para “molécula não-lixiviável”. Já o biocarvão DG350 aumenta o COD do solo, diminuindo a sorção dos herbicidas, o que é preocupante tendo em vista a elevada solubilidade natural das moléculas.

A adição dos biocarvões PC550 e DG350 ao solo não modificam a eficiência de controle de braquiária por moléculas altamente solúveis. Nas doses recomendadas, tebuthiuron e hexazinona foram eficientes no controle da gramínea, independentemente da presença ou não de biocarvão no solo.

Tebuthiuron e hexazinona são moléculas recalcitrantes no ambiente, apresentando baixas taxas de mineralização e de dissipação, tanto na presença como na ausência dos biocarvões PC550 e DG350. A presença de biocarvão no solo pouco influenciou a dissipação dessas moléculas.

Os biocarvões PC550 e DG350 diminuem o potencial de lixiviação da hexazinona no solo de textura areia franca, mas não afetam o movimento vertical do tebuthiuron nas mesmas condições.

Apesar do menor potencial para degradação de tebuthiuron e hexazinona em relação ao potencial de uso na epoxidação de alquenos, a inserção do biocarvão na síntese de catalisadores foi eficiente, permitindo o emprego de sub-produtos da agricultura em sofisticados processos de catálise industrial e ambiental. Isto pode auxiliar na remediação de contaminantes provenientes de práticas agrícolas importantes, como o uso de pesticidas.





## REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J. A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, p. 779–787, 2016.
- ALHO, C. F. B. V.; CARDOSO, A. S.; ALVES, B. J. R.; NOVOTNY, E. H. Biochar and soil nitrous oxide emissions. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 722-725, 2012.
- ALIZADEH, S.; PRASHER, S. O.; ELSAYED, E.; QI, Z.; PATEL, R. M. Effect of biochar on the fate and transport of manure-borne progesterone in soil. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 231–241, 2016.
- ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; SABATINI, N. S.; TRIENTINI, A. C. A.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, p. 155–160, 2012.
- BRAIDA, J., W.; PIGNATELLO, J. J.; LU, Y.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V.; XING, B. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 409-417, 2003.
- BRIDGWATER, T. IEA Bioenergy Update 27: Biomass Pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. VII–XVIII, 2007.
- BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1. ed. London: Earthscan, 2009. p. 127-146.
- CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E.; BASTIAANS, L.; OORT, P. A. J. Van; LEAL, W. G. O.; HEINEMANN, A. B.; SILVA, M. A. S.; MAIA, A. H. N.; PARSONS, D.; MEINKE, H. Properties of a clay soil from 1.5 to 3.5 years after biochar application and the impact on rice yield. **Geoderma**, v. 276, p. 7–18, 2016.
- CAYUELA, M. L.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N<sub>2</sub>O emissions? **Nature – Scientific Reports**, v. 3, n. 1732, p. 1-7, 2013.
- CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Effects of a wood-based biochar on the leaching of pesticides chlorpyrifos, diuron, glyphosate and MCPA. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 28–34, 2017.
- CERDEIRA, A. L.; DESOUSA, M. D.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; BOLONHEZI, D.; GOMES, M. A. F.; ROSA, M. A.; BALDERRAMA, O.; RAMPAZZO, P.; QUEIROZ, R. H. C.; NETO, C. F.; MATALLO, M. B. Leaching and half-life of the herbicide tebuthiuron on a recharge area of Guarany aquifer in sugarcane fields in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 42, p. 635–639, 2007.

- CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G. dos; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; LANCHOTE, V. L. Herbicide leaching on a recharge area of the Guarany aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 40, p. 159–65, 2005.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; LOULOUDI, M.; MILAEVA, E. R.; DELIGIANNAKIS, Y. Mechanism of catalytic decomposition of pentachlorophenol by a highly recyclable heterogeneous SiO<sub>2</sub>-[Fe-porphyrin] catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 270, p. 153-162, 2010.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; SERESTATIDOU, E.; LOULOUDI, M.; KONSTANTINOY, I. K.; MILAEVA, E. R. DELIGIANNAKIS, Y. Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.101, p. 417-424, 2011.
- CHUN-XIAN, W.; GUO, N.; ZHONG-MING, Z.; GUANG-CHENG, W.; LI-MING, G.; JIN-JUN, W. Influence of organic amendments on adsorption, desorption and leaching of Methiopyrisulfuron in soils. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, p. 1589-1597, 2013.
- CONZ, R. F. Caracterização de matérias-primas e *biochar* para aplicação na agricultura [dissertação]. Piracicaba: São Paulo; 2015.
- CONZ, R. F.; ABBRUZZINI, T. F.; DE ANDRADE, C. A.; MILORI, D. M. B. P.; CERRI, C. E. P. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochars. **Agricultural Sciences**, v. 8, p. 914–933, 2017.
- COX, L.; VELARDE, P.; CABRERA, A.; HERMOSÍN, C.; CORNEJO, J. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. **European Journal of Soil Science**, v. 58, p. 714-721, 2007.
- DECHENE, A.; ROSENDAHL, I.; LAABS, V.; AMELUNG, W. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.
- DELWICHE, K. B.; LEHMANN, J.; WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar-amended soils. **Chemosphere**, v. 95, p. 346-352, 2014.
- DENG, H.; FENG, D.; HE, J.; LI, F.; YU, H.; GE, C. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381–390, 2017.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, p. 1-22, 2017, DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.12.101. In press.
- DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; HUANG, X.; LI, Z.; TAN, X.; ZENG, G.; ZHOU, L. Potential benefits of biochar in agricultural soils: A review. **Pedosphere**, v. 27, p. 645–661, 2017.
- DONG, X.; MA, Q. L.; GRESS, J.; HARRIS, W.; LI, Y. Enhanced Cr(VI) reduction and As(III) oxidation in ice phase: Important role of dissolved organic matter from biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 62-70, 2014.
- EIBISCH, N.; SCHROLL, R.; FUß, R.; MIKUTTA, R.; HELFRICH, M.; FLESSA, H. Pyrochars and hydrochars differently alter the sorption of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. **Chemosphere**, v. 119, p. 155-162, 2015.

- GANAPATHY, C. **Environmental fate of hexazinone**, 1996. Disponível em: < <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/hxzinone.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2015.
- GAO, X.; WU, H. Aerodynamic properties of biochar particles: effect of grinding and implications. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 1, p. 60-64, 2014.
- GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; CERRI, C. E. P.; REGITANO, J. B. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 49, p. 352-360, 2014.
- GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225: 1935, n. 3, p. 1-9, 2014.
- GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Soil Biology and Fertility of Soils**, v. 35, p. 219-230, 2002.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto - SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 65–76, 2001.
- GRABER, E. R.; TSECHANSKY, L.; GERSTL, Z.; LEW, B. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. **Plant and Soil**, v. 353, p. 95-106, 2012.
- HABERHAUER, G.; TEMMEL, B.; GERZABEK, M. H. Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. **Chemosphere**, v. 46, p. 495-499, 2002.
- HERATH, I.; KUMARATHILAKA, P.; AL-WABEL, M. I.; ABDULJABBAR, A.; AHMAD, M.; USMAN, A. R. A.; VITHANAGE, M. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 280–288, 2016.
- HERTSGAARD, M. **Enquanto o uso do biocarvão se estende, seus benefícios para o meio ambiente são ainda incertos**. Disponível em:< <http://e360yale.universia.net/enquanto-o-uso-do-biocarvao-se-estende-seus-beneficios-para-o-meio-ambiente-sao-ainda-incertos/?lang=pt-br>>. Acesso em: 26 mai. 2014.
- HIGASHIKAWA, F. S.; CONZ, R. F.; COLZATO, M.; CERRI, C. E. P.; ALLEONI, L. R. F. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 965-972, 2016.
- HYLAND, C.; SARMAH, A. K. Advances and innovations in biochar production and utilization for improving environmental quality. In: GUPTA, V. K.; TUOHY, M. G.; KUBICEK, C. P.; SADDLER, J.; XU, F. **Bioenergy Research: Advances and Applications**. Elsevier, 2014. p. 435–446.
- INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232-240, 2015.
- JABLONOWSKI, N. D.; BORCHARD, N.; ZAJKOSKA, P.; FERNÁNDEZ-BAYO, J. D.; MARTINAZZO, R.; BERNS, A. E.; BURAUDEL, P. Biochar-mediated [<sup>14</sup>C]Atrazine mineralization in atrazine-adapted soils from Belgium and Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 512-516, 2013.
- JIEN, S. H.; WANG, C. S. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, v. 110, p. 225-233, 2013.

- JIN, J.; KANG, M.; SUN, K.; PAN, Z.; WU, F.; XING, B. Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 504–513, 2016.
- JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 804-813, 2011.
- KASOZI, G. N.; ZIMMERMAN, A. R.; NKEDI-KIZZA, P.; GAO, B. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). **Environmental Science and Technology**, 44: 6189-6195, 2010.
- KHORRAM, M. S.; LIN, D.; ZHANG, Q.; ZHENG, Y.; FANG, H.; YU, Y. Effects of aging process on adsorption–desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 180–191, 2017.
- KHORRAM, M. S.; ZHANG, Q.; LIN, D.; ZHENG, Y.; FANG, H.; YU, Y. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. **Journal of Environmental Sciences**, v. 44, p. 269–279, 2015.
- KLÜPFEL, L.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; SANDER, M. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 5601–5611, 2014.
- KOOKANA, R. S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: A review. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 627–637, 2010.
- KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar applications to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. In: SPARKS, D.L. **Advances in Agronomy**. 1. ed., v. 112. Newark: Elsevier, 2011. p. 103-143.
- KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, v. 32, n.9, p. 1681-1689, 1996.
- LACERDA, A. L. S.; FILHO, R. V. Curvas dose-resposta em espécies de plantas daninhas com o uso do herbicida glyphosate. **Bragantia**, v. 63, p. 73-79, 2004.
- LALAH, J. O.; MUENDO, B. M.; GETENGA, Z. M. The dissipation of hexazinone in tropical soils under semi-controlled field conditions in Kenya. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 44, n. 7, p. 690-696, 2009.
- LARSBO, M.; LÖFSTRAND, E.; DE VEER, D. V. A.; ULÉN, B. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 147, p. 73–81, 2013.
- LARSON, C. China gets serious about its pollutant-laden soil. **Science**, v. 343, p. 1415-1416, 2014.
- LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1. ed. London: Earthscan, 2009. p. 1-9.
- LIN, Y.; MUNROE, P.; JOSEPH, S.; HENDERSON, R. Migration of dissolved organic carbon in biochars and biochar-mineral complexes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 677-686, 2012.
- LOGANATHAN, V. A.; FENG, Y.; SHENG, G. D. CLEMENT, T. P. Crop-residue-derived char influences sorption, desorption and bioavailability of atrazine in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 73, n. 3, p. 967-974, 2009.

- LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.
- LOURENCETTI, C.; DE MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. **Talanta**, v. 77, p. 701–709, 2008.
- LU, W.; DING, W.; ZHANG, J.; LI, Y.; LUO, J.; BOLAN, N.; XIE, Z. Biochar suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil: a negative priming effect. **Soil Biology and Biochemistry**, 76:12-21, 2014.
- LUCCHINI, P.; QUILLIAM, R. S.; DELUCA, T. H.; VAMERALI, T.; JONES, D. L. Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 184, p. 149-157, 2014.
- MABURY, S. A.; CROSBY, D. G. Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1920–1924, 1996.
- MADARI, B. E.; SILVA, M. A. S.; CARVALHO, M. T. M.; MAIA, A. H. N.; PETTER, F. A.; SANTOS, J. L. S.; TSAI, S. M.; LEAL, W. G. O.; ZEVIANI, W. M. Properties of a sandy clay loam Haplic Ferralsol and soybean grain yield in a five-year field trial as affected by biochar amendment. **Geoderma**, v. 305, p. 100–112, 2017.
- MAJOR, J. Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soils management systems. **International Biochar Initiative**, 2010. Disponível em: <[http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI%20Biochar%20Application%20Guidelines\\_web.pdf](http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI%20Biochar%20Application%20Guidelines_web.pdf)>. Acesso em: 02 jul. 2015.
- MAKRIGIANNI, V.; GIANNAKAS, A.; DAIKOPOULOS, C.; DELIGIANNAKIS, Y.; KONSTANTINOY, I. Preparation, characterization and photocatalytic performance of pyrolytic-tire-char/TiO<sub>2</sub> composites, toward phenol oxidation in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 24-252, 2015.
- MANDAL, S.; SARKAR, B.; IGALAVITHANA, A. D.; OK, Y. S.; YANG, X.; LOMBI, E.; BOLAN, N. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: Influence of feedstock materials and biochar properties. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 160-167, 2017.
- MARTIN, S. M.; KOOKANA, R. S.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231-232, p. 70-78, 2012.
- MAVROGIORGOU, A.; BAIKOUSI, M.; COSTAS, V.; MOUZOURAKIS, E.; DELIGIANNAKIS, Y.; KARAKASSIDES, M. A.; LOULOUDI, M. Mn-Schiff base modified MCM-41, SBA-15 and CMK-3 NMs as single-site heterogeneous catalysts: Alkene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incorporation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 413, p. 40–55, 2016.
- MAVROGIORGOU, A.; PAPASTERGIOU, M.; DELIGIANNAKIS, Y.; LOULOUDI, M. Activated carbon functionalized with Mn(II) Schiff base complexes as efficient alkene oxidation catalysts: Solid support matters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p. 8-17, 2014.
- MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y. S.; USMAN, A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516–2521, 2016.

- McBEATH, A. V.; SMERNIK, R. J.; KRULL, E. S.; LEHMANN, J. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: a solid-state <sup>13</sup>C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121-129, 2014.
- MEI, M.; DU, Z.; XU, R.; CHEN, Y.; ZHANG, H.; QU, S. Photocatalytic degradation of hexazinone and its determination in water via UPLC-MS/MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 100-108, 2012.
- MENDES, K. F.; HALL, K. E.; SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C.; TORNISIELO, V. L. Evaluating agricultural management effects on alachlor availability: tillage, green manure, and biochar. **Agronomy**, v. 7, p. 1-15, 2017.
- MIA, S.; DIJKSTRA, F. A.; SINGH, B. Long-term aging of biochar: A molecular understanding with agricultural and environmental implications. **Advances in Agronomy**, v. 141, p. 1-51, 2017.
- MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 576-597, 2017.
- MOSTAFA, F. I. Y.; HELLING, C. S. Isolation and 16S DNA characterization of soil microorganisms from tropical soils capable of utilizing the herbicides hexazinone and tebuthiuron. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 38, p. 783-97, 2003.
- MUKOME, F. N. D.; KILCOYNE, A. L. D.; PARIKH, S. J. Alterations of biochar carbon chemistry during soil incubations: SR-FTIR and NEXAFS investigation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, p. 1632-1640, 2014.
- MUKOME, F. N. D.; ZHANG, X.; SILVA, L. C. R.; SIX, J.; PARIKH, S. J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 2196-2204, 2013.
- MÜLLER, K.; MAGESAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 120, p. 93-116, 2007.
- MÜLLER, K.; MAGESAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 120, p. 93-116, 2007.
- MUNEER, M.; QAMAR, M.; SAQUIB, M.; BAHNEMANN, D. W. Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Chemosphere**, v. 61, p. 457-468, 2005.
- NAG, S. K.; KOOKANA, R.; SMITH, L.; KRULL, E.; MACDONALD, L. M.; GILL, G. Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. **Chemosphere**, v. 84, p. 1572-1577, 2011.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.
- NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 321-344, 2015.

- OLIVEIRA Jr, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo, Parte II - Aplicações**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 187-248.
- OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 110-122, 2017.
- OLMO, M.; LOZANO, A. M.; BARRÓN, V.; VILLAR, R. Spatial heterogeneity of soil biochar content affects soil quality and wheat growth and yield. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 690–700, 2016.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). Guidelines for the testing of chemicals, Section 1: Physical-Chemical Properties, **Test number 106 – Adsorption - Desorption using a batch equilibrium method**. Paris: 2000. Disponível em: < <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9710601e.pdf?expires=1405450632&id=id&accname=guest&checksum=A590E8075BB6E5D1D65C234DADFD0C4>> Acesso em: 13 jul. 2014.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). Guidelines for the testing of chemicals, Section 3: Degradation and Accumulation, **Test number 304A – Inherent Biodegradability in Soil**. Paris: 1981. Disponível em: < <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/97304a1e.pdf?expires=1405436198&id=id&accname=guest&checksum=B7AD5887085473948CD501C4ED7BCC1>>. Acesso em: 15 jul. 2014.
- OUYANG, W.; ZHAO, X.; TYSKLIND, M.; HAO, F. Typical agricultural diffuse herbicide sorption with agricultural waste-derived biochars amended soil of high organic matter content. **Water Research**, v. 92, p. 156–163, 2016.
- PANG, L.; CLOSE, M.; FLINTOFT, M. Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. **Pest Management Science**, v. 61, p. 133–143, 2005.
- PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebutiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, p. 1107–1116, 2005.
- PETTER, F. A.; FERREIRA, T. S.; SINHORIN, A. P.; LIMA, L. B.; ALMEIDA, F. A.; PACHECO, L. P.; SILVA, A. F. Biochar increases the sorption and reduces the potential contamination of subsurface water with diuron in sandy soil. **Pedosphere**, v. 160, 2017, DOI: 10.1016/S1002-0160(17)60434-X. In press.
- QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; GOMES, M. A. F.; ROSA, M. A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, p. 378–381, 2009.
- RAIJ, B. van.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química do solo para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 285 p.
- REGITANO, J. B.; BONFLEUR, E. J. Pesticides residues in the environment: processes. In: II International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, 2011, Foz do Iguaçu. **Proceedings...** Foz do Iguaçu: II SIGERA, 2011. p. 77-82.
- REGITANO, J. B.; KOSKINEN, W. C. Characterization of nicosulfuron availability in aged soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5801–5805, 2008.
- REGITANO, J. B.; KOSKINEN, W. C.; SADOWSKY, M. J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 1373-1379, 2006.



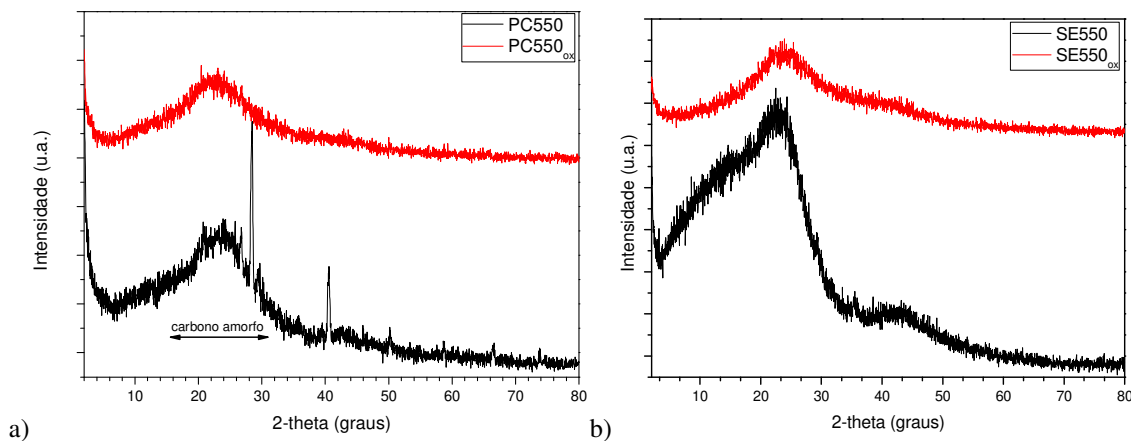
- RITTENHOUSE, J. L.; RICE, P. J.; SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C. Assessing biochar's ability to reduce bioavailability of aminocyclopyrachlor in soils. **Environmental Pollution**, v. 189, p. 92-97, 2014.
- SERISTATIDOU, E.; MAVROGIORGOU, A.; KONSTANTINOY, I.; LOULOUDI, M.; DELIGIANNAKIS, Y. Recycled carbon (RC) materials made functional: An efficient heterogeneous Mn-RC catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 403, p. 84-92, 2015.
- SIMAIORIDOU, A.; PAPASTERGIOU, M.; MARGELLOU, A.; PETRAKIS, D.; LOULOUDI, M. Activated vs. pyrolytic carbon as support matrix for chemical functionalization: Efficient heterogeneous non-heme Mn(II) catalysts for alkene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 516-525, 2017.
- SINGH, B. P.; COWIE, A. L.; SMERNIK, R. J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 11770-11778, 2012.
- SINGH, R.; BABU, J. N.; KUMAR, R.; SRIVASTAVA, P.; SINGH, P.; RAGHUBANSHI, A. S. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 324-347, 2015.
- SMEBYE, A.; ALLING, V.; VOGT, R. D.; GADMAR, T. C.; MULDER, J.; CORNELISSEN, G.; HALE, S. E. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. **Chemosphere**, v. 142, p. 100-105, 2016.
- SMERNIK, R. J. Biochar and sorption of organic compounds. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1. ed. London: Earthscan, 2009. p. 289-300.
- SOPEÑA, F.; SEMPLE, K.; SOHI, S.; BENDING, G. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. **Chemosphere**, v. 88, p. 77-83, 2012.
- SOUZA, A. J.; ANDRADE, P. A. M.; PEREIRA, A. P. A.; ANDREOTE, F. D.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The depleted mineralization of the fungicide chlorothalonil derived from loss in soil microbial diversity. **Scientific Reports**, v. 7:14646, p. 1-8, 2017.
- SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C.; BAKER, J. M.; REICOSKY, D. C. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, p. 574-581, 2009.
- STAMATIS, A.; DOUTSI, P.; VARTZOUMA, C.; CHRISTOFORIDIS, K. C.; DELIGIANNAKIS, Y.; LOULOUDI, M. Epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by new symmetrical acetylacetonone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 297, p. 44-53, 2009.
- SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9897-9903, 2011.
- TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.
- TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653-659, 2013.

- TATARKOVÁ, V.; HILLER, E.; VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methoxy)acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 92, p. 215-221, 2013.
- THOMPSON, A.; GOYNE, K. W. Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. **Nature Education Knowledge**, v. 4, p. 7, 2012.
- TONIÊTO, T. A. P.; PIERRI, L.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 3960-3966, 2016.
- TRIGO, C.; COX, L.; SPOKAS, K. Influence of pyrolysis temperature and hardwood species on resulting biochar properties and their effect on azimsulfuron sorption as compared to other sorbents. **Science of the Total Environment**, v. 566-567, p. 1454-1464, 2016.
- TRUJILLO-REYES, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 487-503, 2014.
- UCHIMIYA, M.; LIMA, M. I.; KLASSON, K. T.; CHANG, S.; WARTELE, L. H.; RODGERS, J. E. Immobilization of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , and  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ) by broiler litter-derived biochars in water and soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 5538-5544, 2010.
- UCHIMIYA, M.; OHNO, T.; HE, Z. Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 84-94, 2013.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). **Reregistration Eligibility Decision (RED) – Hexazinone** (1994a). Available in: <[http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/grndwtr/hexazinone/dupont\\_ref\\_4\\_5\\_7.pdf](http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/grndwtr/hexazinone/dupont_ref_4_5_7.pdf)>. Accessed March 14, 2016.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). **Reregistration Eligibility Decision (RED) – Tebuthiuron** (1994b). Available in: <<https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/tebuthiuron.pdf>>. Accessed March 14, 2016.
- VANCE, E. D.; BROOKES, P. C.; JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 19, p. 703-707, 1987.
- WANG, H.; LI, Y.; LU, Y.; HUANG, C.; ZHANG, M.; WANG, X. Influence of bovine manure on dissipation of hexazinone in soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 93-98, 2009.
- WANG, H.; WANG, C.; CHEN, F.; MA, M.; LIN, Z.; WANG, W.; XU, Z.; WANG, X. Modification to degradation of hexazinone in forest soils amended with sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 96-104, 2012.
- WANG, Z.; HAN, L.; SUN, K.; JIN, J.; RO, K. S.; LIBRA, J. A.; LIU, X.; XING, B. 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.
- WARE, G. W.; NIGG, H. N.; BEVENUE, A. (ed.). **Reviews of Environmental Contamination**. New York: Springer-Verlag, 1992. 171 p.
- WEBER, J. B. Ionization of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, fluridone, metribuzin, and prometryn. **Weed Science**, v. 28, n. 5, p. 467-474, 1980.

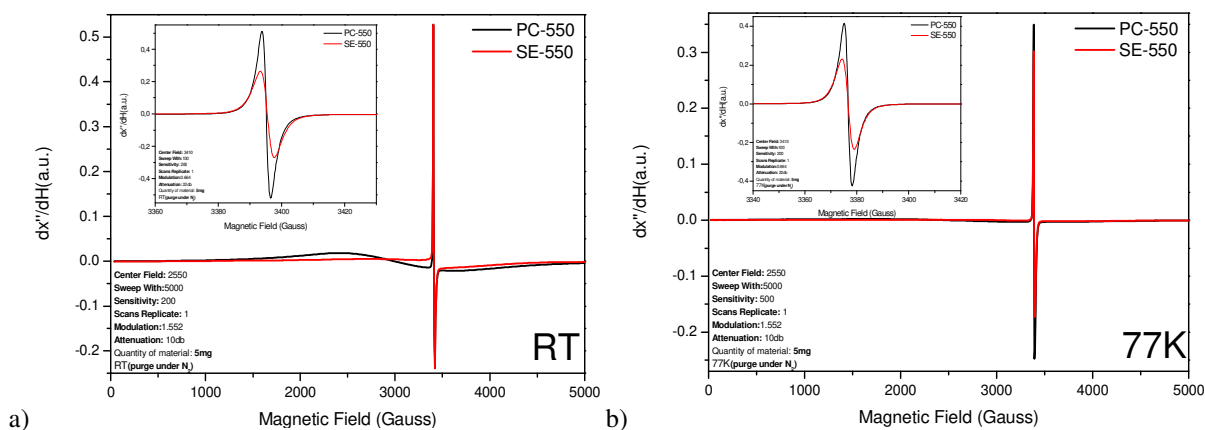
- WISEMAN, C. L. S.; PÜTTMANN, W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. **Geoderma**, v. 134, p. 109-118, 2006.
- XIAO, F.; PIGNATELLO, J. J. Interactions of triazine herbicides with biochar: steric and electronic effects. **Water Research**, v. 80, p. 179-188, 2015.
- XU, G.; SUN, J.; SHAO, H.; CHANG, S. X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, v. 62, 54-60, 2014.
- YANG, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. **Science of the Total Environment**, v. 354, p. 170-178, 2006.
- YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B.; YAVARI, S. Sorption-desorption mechanisms of imazapic and imazapyr herbicides on biochars produced from agricultural wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3981–3989, 2016.
- YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B.; YAVARI, S. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 201–210, 2017.
- YU, X. Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. **Chemosphere**, v. 76, 665-671, 2009.
- YU, X. Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 8545-8550, 2006.
- YUAN, Y.; BOLAN, N.; PRÉVOTEAU, A.; VITHANAGE, M.; BISWAS, J. K.; OK, Y. S.; WANG, H. Applications of biochar in redox-mediated reactions. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 271-281, 2017.
- ZHANG, D.; PAN, G.; WU, G.; KIBUE, G. W.; LI, L.; ZHANG, X.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; CHENG, K.; JOSEPH, S.; LIU, X. Biochar helps enhance maize productivity and reduce greenhouse gas emissions under balanced fertilization in a rainfed low fertility inceptisol. **Chemosphere**, v. 142, p. 106–113, 2016.
- ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256-257, p. 1-9, 2013.
- ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 121-126, 2010.
- ZHOU, D.; LIU, D.; GAO, F.; LI, M.; LUO, X. Effects of biochar–derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 681, 2017.
- ZIMMERMAN, A. R.; GAO, B.; AHN, M. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. **Soil Biology and Biochemistry**, 43: 1169-1179, 2011.

## APÊNDICES

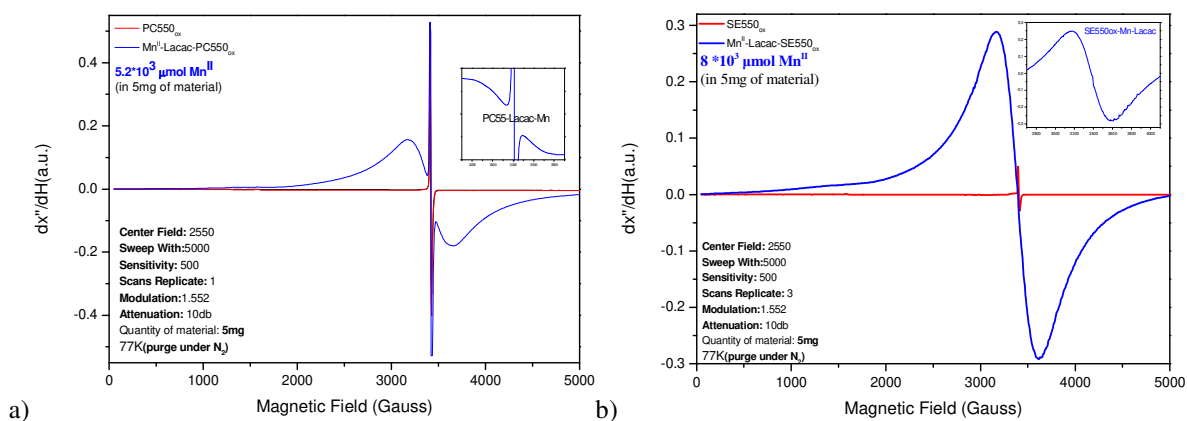
**APÊNDICE A.** Difratogramas de raios X dos biocarvões de palha de cana-de-açúcar antes (PC550) e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  (PC550<sub>ox</sub>) (a) e de serragem antes (SE550) e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  (SE550<sub>ox</sub>) (b).



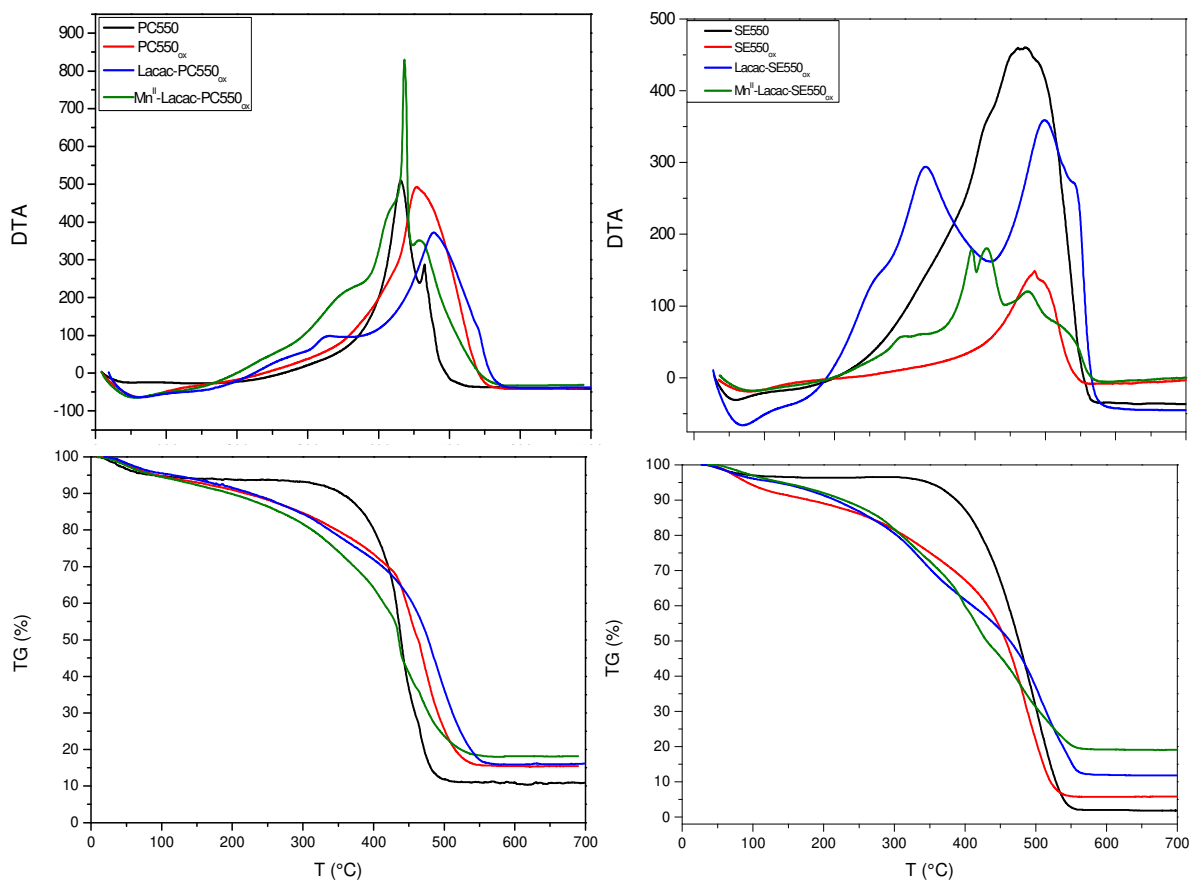
**APÊNDICE B.** Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) dos biocarvões de palha de cana-de-açúcar (PC550) e serragem (SE550) em (a) temperatura ambiente (RT) e (b) 77K.



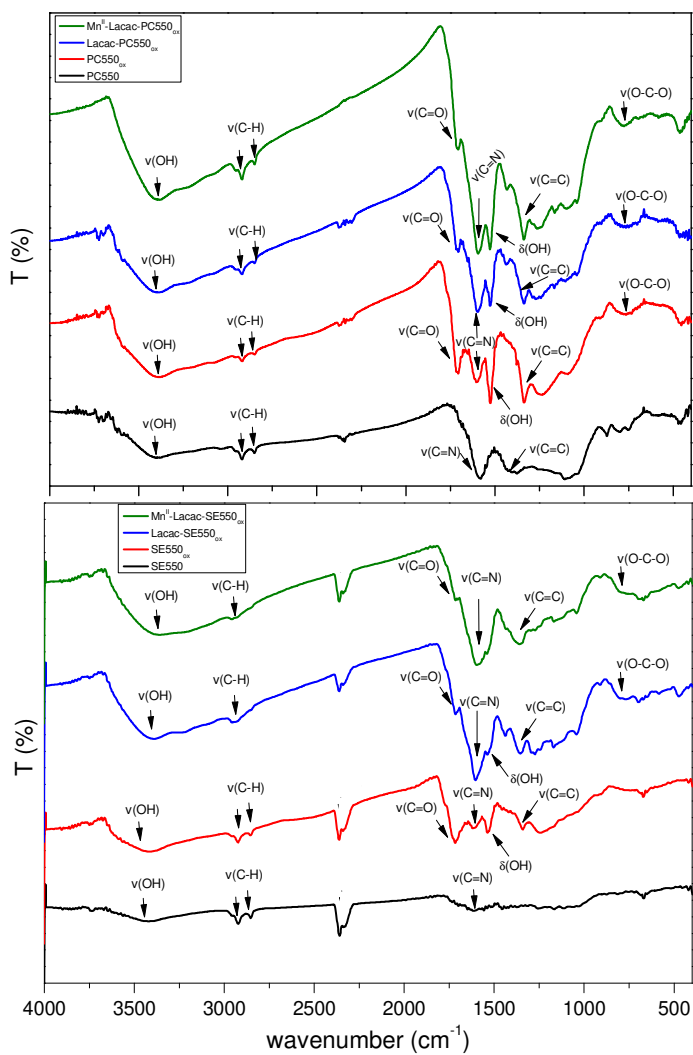
**APÊNDICE C.** Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do biocarvão de palha de cana-de-açúcar após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  e do catalisador heterogêneo (PC550<sub>ox</sub>/Mn<sup>II</sup>-Lacac-PC550<sub>ox</sub>) (a) e do biocarvão de serragem após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  e do catalisador heterogêneo (SE550<sub>ox</sub>/Mn<sup>II</sup>-Lacac-SE550<sub>ox</sub>) (b), temperatura de 77K.



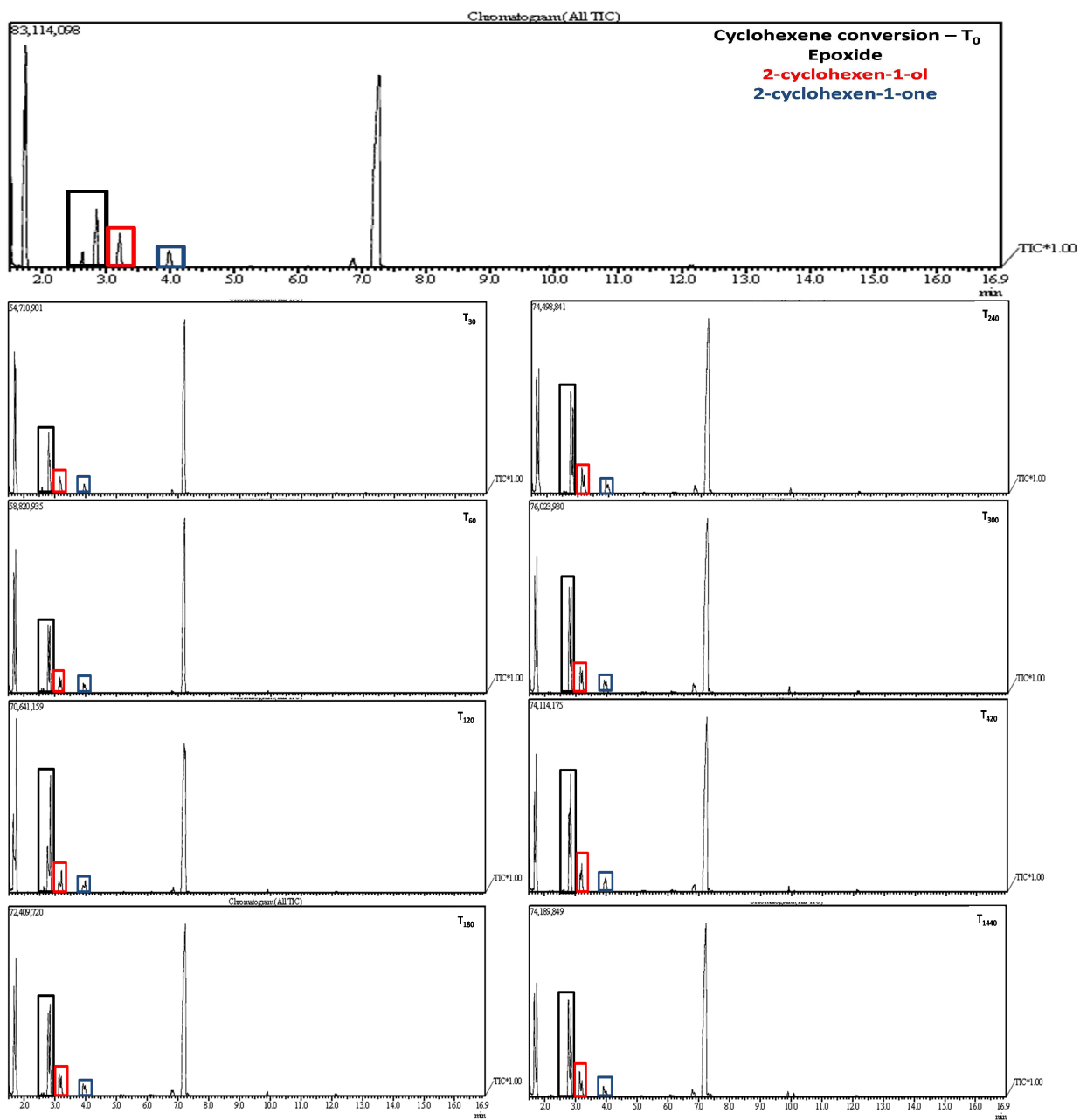
**APÊNDICE D.** Termogramas dos materiais utilizados na síntese do catalisador heterogêneo: biocarvão de palha de cana-de-açúcar/serragem antes (PC550/SE550) e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  (PC550<sub>ox</sub>/SE550<sub>ox</sub>), catalisador homogêneo ancorado no biocarvão PC550<sub>ox</sub>/SE550<sub>ox</sub> e catalisador heterogêneo  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub>/  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub>.



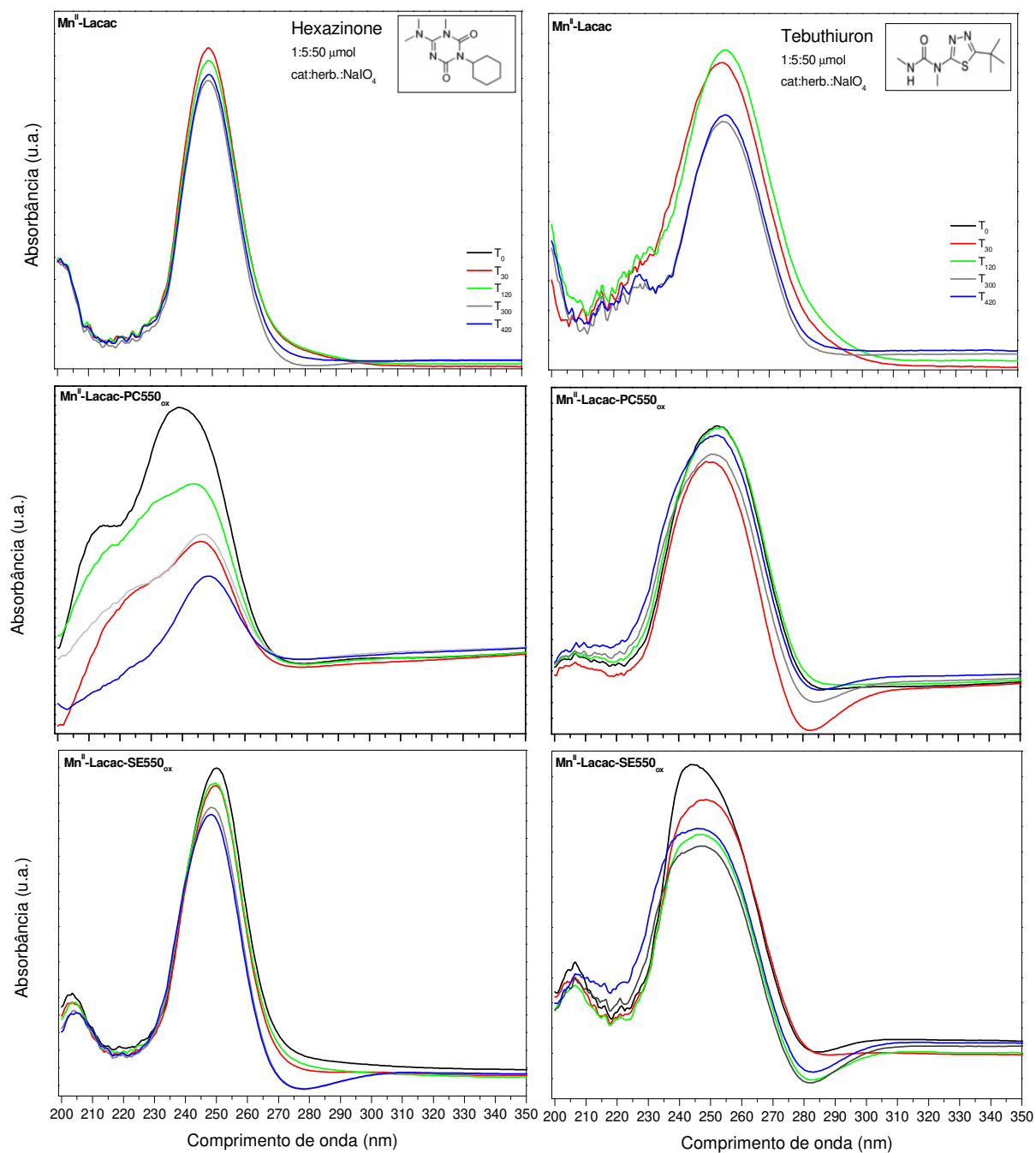
**APÊNDICE E.** Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos materiais utilizados na síntese do catalisador heterogêneo: biocarvão de palha de cana-de-açúcar e de serragem antes (PC550 e SE550) e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$  ( $\text{PC550}_{\text{ox}}$  e  $\text{SE550}_{\text{ox}}$ ), catalisador homogêneo ancorado no biocarvão  $\text{PC550}_{\text{ox}}$ / $\text{SE550}_{\text{ox}}$  e catalisador heterogêneo  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac- $\text{PC550}_{\text{ox}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Lacac- $\text{SE550}_{\text{ox}}$ .



**APÊNDICE F.** Cromatogramas (GC-MS) da conversão de ciclohexeno pelo catalisador  $Mn^{II}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub> após 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 420 e 1440 minutos (cinética).

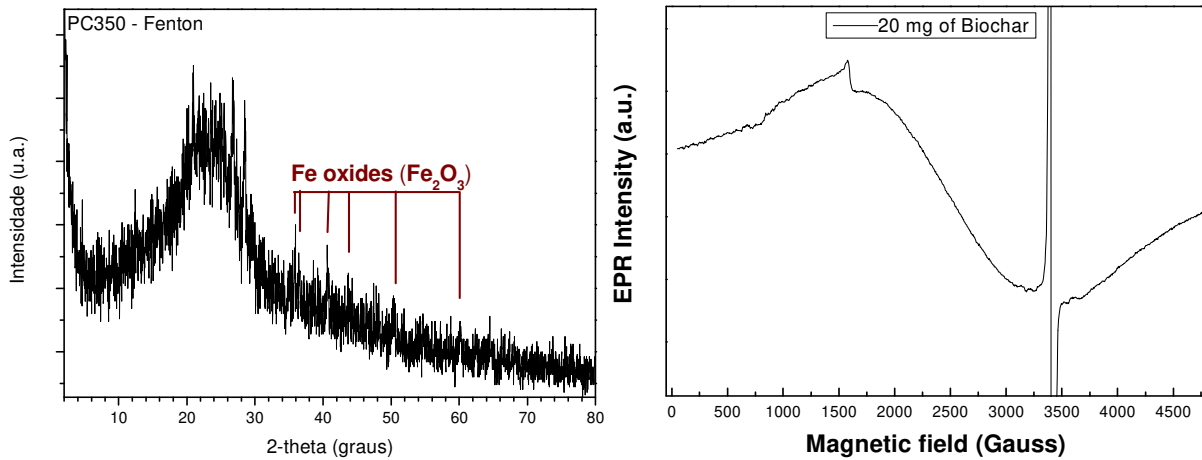


**APÊNDICE G.** Evolução das reações de catálise de hexazinona e tebuthiuron (UV-Vis) pelo catalisador homogêneo  $Mn^{II}$ -Lacac e pelos catalisadores heterogêneos  $Mn^{II}$ -Lacac-PC550<sub>ox</sub> e  $Mn^{II}$ -Lacac-SE550<sub>ox</sub>.

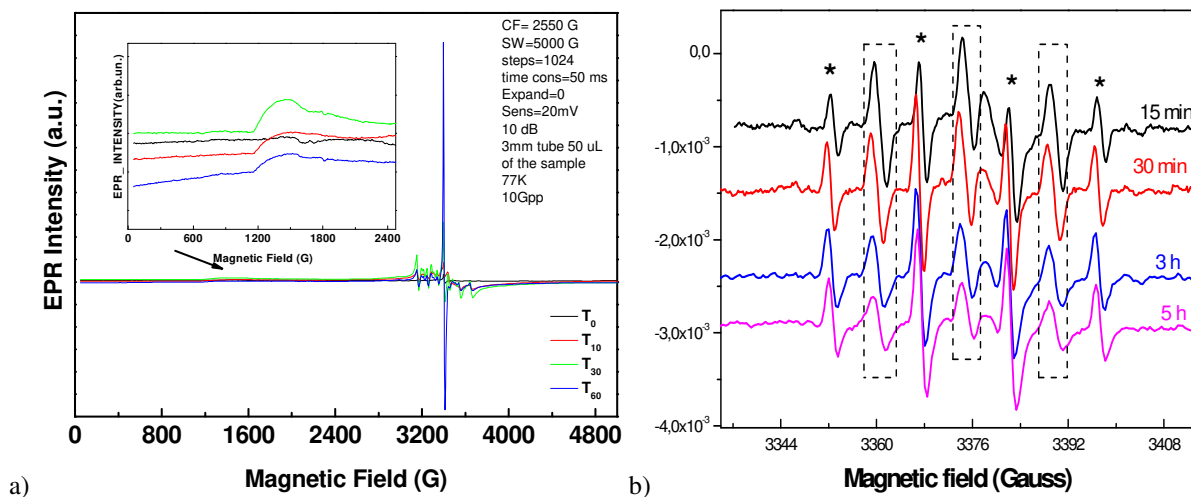




**APÊNDICE H.** Difratograma de raios X e espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do biocarvão de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 350°C (PC350).



**APÊNDICE I.** Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do biocarvão de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 350°C (PC350) após adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos tempos T<sub>0</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>30</sub> e T<sub>60</sub> (a) e após adição de DMPO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b).



**APÊNDICE J.** Evolução das reações de catálise de hexazinona e tebuthiuron (UV-Vis) por reação de Fenton a partir do biocarvão PC350.

