

Sorção do Oxyfluorfen em solo com aplicação de biochar de lodo de esgoto determinada por bioensaio⁽¹⁾

Walda Monteiro Farias⁽²⁾; Lara Cristina Pereira da Silva Pacheco⁽³⁾; Cícero Célio de Figueiredo⁽⁴⁾; Virgínia Damin⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Capes e CNPq.

⁽²⁾ Doutoranda do curso de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade de Brasília, Brasília-DF, waldamonfar@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Doutoranda do curso de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, laragonomia@gmail.com; ⁽⁴⁾ Professor Adjunto da Universidade de Brasília (FAV/UnB), Brasília-DF, cicerocef@unb.br; ⁽⁵⁾ Professora adjunta da Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, virginiadamin@gmail.com.

RESUMO: O comportamento e a eficácia de herbicidas no solo são governados pelos processos sortivos. A presença de materiais orgânicos como biochar é capaz de aumentar a adsorvidade de pesticidas no solo, devido à sua elevada área superficial específica (ASE) e alta microporosidade, entre outras propriedades físico-químicas. No entanto, sua eficiência de sorção está fortemente ligada à matéria-prima fonte da biomassa utilizada e às condições do processo de pirólise empregadas. Considerando a distinção molecular e características sorventes variáveis de biochars produzidos em diferentes temperaturas, o objetivo deste estudo foi determinar a influência da temperatura de pirólise do biochar de lodo de esgoto no comportamento de herbicida no solo. Os tratamentos foram dispostos em DIC, esquema fatorial 3x3 e 5 repetições. Três doses de biochar, 1%, 5% e 10% e três temperaturas de pirólise (300; 400 e 500 °C) foram estudadas. A aplicação do herbicida em solo com biochar 500°C nas doses 5% e 10% proporcionaram maiores valores de massa seca da parte aérea, em relação aos demais tratamentos. Este resultado demonstra a redução da disponibilidade do herbicida no solo, e conseqüentemente, menor absorção do produto pelas plantas. A elevada temperatura de pirólise, com alto grau de carbonização, promove um aumento da porosidade e, portanto, maiores valores de ASE e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção. Concluiu-se que a incorporação de biochar 500°C ao solo em doses acima de 10%, promove a sorção do herbicida Oxyfluorfen em quantidade suficiente para reduzir sua disponibilidade suprimindo o desenvolvimento de plantas de *Cucumis sativum*.

Termos de indexação: adsorção, herbicida, biocarvão.

INTRODUÇÃO

No grupo dos pesticidas, componentes integrais da agricultura mundial, os herbicidas encontram-se entre os mais empregados, responsáveis por 45,4% do mercado (Pacanoski, 2007), e têm sido utilizados em práticas agrícolas de maneira extensiva no controle de plantas infestantes (Queiroz et al., 2011).

Embora seja de grande importância a aplicação de herbicida na agricultura, a poluição de

águas superficiais e subterrâneas (Brito et al., 2012) promovida pela sua perda por lixiviação ou escoamento superficial consiste em um grave problema ambiental (Sun et al., 2012). Portanto, o uso de tecnologias estratégicas para diminuir o risco ambiental da aplicação de herbicidas tornou-se indispensável.

O comportamento de herbicidas no solo é governado pelos processos sortivos que afetam ainda a eficácia destes produtos (Koskinen e Harper, 1990; Alonso et al., 2011). A sorção controla, e é controlada, por transformações químicas e biológicas, influenciando o transporte das moléculas orgânicas para a atmosfera, águas subterrâneas e superficiais (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002).

O biochar, material rico em carbono poroso, enriquecido e produzido a partir da pirólise de biomassa submetida a elevadas temperaturas, em condições anóxicas ou de baixos teores de oxigênio (Lehmann & Stephen, 2009). Além de promover melhorias na qualidade do solo (Paz-Ferreiro et al., 2012), esse produto é capaz de aumentar a adsorvidade de pesticidas no solo, devido à sua elevada área de superfície, alta microporosidade e outras propriedades físico-químicas (Yang e Sheng, 2003; Yu et al., 2006).

No entanto, a eficiência de sorção do biochar está fortemente ligada a matéria-prima fonte da biomassa utilizada e as condições do processo de pirólise empregadas (Brown et al., 2006; Chen et al., 2008). Considerando a distinção molecular e características sorventes variáveis de biochars produzidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico, o objetivo deste estudo foi determinar a influência da temperatura de pirólise de biochar de lodo de esgoto no comportamento de herbicida no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido em casa-de-vegetação, localizada no Núcleo Rural de Tabatinga, Planaltina, Distrito Federal (15°49' latitude sul, 47°34' longitude oeste, 961 m de altitude) no período de outubro a dezembro de 2014.

Tratamentos e amostragens

Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado, esquema

fatorial 3x3 e 5 repetições, sendo avaliadas doses de biochar de lodo de esgoto, 1%, 5% e 10% (m/m) incorporadas a um Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA, 2006), cujas características são apresentadas na **tabela 1** e três temperaturas de pirólise 300°, 400° e 500°, além da testemunha (sem adição de biochar).

Tabela 1. Características físicas e químicas do solo.

Componentes*	Unidade	LVd
Argila	g kg ⁻¹	817,0
Silte	g kg ⁻¹	89,0
Areia	g kg ⁻¹	94,0
ASE	m ² kg ⁻¹	52.300
pH (H ₂ O)	-	5,2
P	mg dm ⁻³	al
K	mmol _c dm ⁻³	0,3
Ca	mmol _c dm ⁻³	al
Mg	mmol _c dm ⁻³	al
H + Al ³⁺	mmol _c dm ⁻³	28,0
SB	mmol _c dm ⁻³	1,4
CTC	mmol _c dm ⁻³	29,4
V	%	5,0
CO	g kg ⁻¹	9,4

*LVd-Latossolo Vermelho distrófico; ASE-área superfície específica; SB-soma de base; CTC-Capacidade de troca catiônica; V-Saturação de bases; CO- Carbono orgânico; al-abaixo do limite de quantificação.

Produção do Biochar

O biochar foi obtido de amostras de lodo de esgoto coletadas na estação de tratamento do Gama, pertencente a Companhia de Saneamento ambiental do Distrito Federal(CAESB). A produção partiu da pirólise de 2,00 kg de biomassa de lodo de esgoto submetido às temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C, realizada em forno de pirólise (Linn Elektro Therm), a uma taxa média de aumento de temperatura de 11 °C min⁻¹, com um tempo de residência de 30 minutos. Os resultados são apresentados na **tabela 2**.

Tabela 2. Propriedades de biochar produzido sob diferentes temperaturas de pirólise

Biochar	BC 300	BC 400	BC 500
ASE(m ² /g)	20,17	29,85	52,470
VP(ml/g)	0,027	0,046	0,053
pH	5,8	6,5	6,5
CE(mS/cm)	1,7	1,3	2,3
C(%)	23,4	21,6	
N(%)	3,3	2,9	2,3
H(%)	3,6	2,7	1,7
C/N	7,0	7,4	8,1
H/C	0,2	0,1	0,1

ASE: área superficial específica; VP: volume de poros; CE: condutividade elétrica; C: carbono total; N: nitrogênio total; H:hidrogênio; BC 300: biocarvão a 300°C; BC 400: biocarvão a 400°C; BC 500: biocarvão a 500°C.

Herbicida

O herbicida Oxyfluorfen é um pré-emergente, com uso recomendado para as culturas de algodão, arroz irrigado, café, cana-de-açúcar, citrus, eucalipto e pinus. As principais características são descritas na **tabela 3**.

Tabela 3. Propriedades do herbicida Oxyfluorfen.

Ingrediente Ativo	Oxyfluorfen
Grupo Químico	Éter difenílico
Nome comercial	Goal
Ácido/base	Ni
pKa	-
Kow	4,47
Koc	100000
S	0,11
P	2,0x10 ⁻⁶

Ni = não ionizável; pKa = constante de ionização ácido/base; Kow = coeficiente de distribuição octanol-água; Koc = coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico; S = solubilidade em água; P = pressão de vapor.

Bioensaio

A metodologia utilizada para determinação da sorção do herbicida foi a do bioensaio (Vivian et al., 2007). Para tanto, cada unidade experimental correspondeu a um vaso preenchido com 1,0 kg de terra fina seca ao ar (TFSA), retirada do horizonte B de um Latossolo vermelho distrófico.

A irrigação foi realizada considerando a capacidade máxima de retenção de água do solo (CMRA), sendo a mesma mantida em 80% durante todo o experimento. Foram semeadas 10 sementes de pepino (*Cucumis sativum*) por vaso, utilizado como planta bioindicadora. Após 24h da semeadura foi aplicado o herbicida Oxyfluorfen, considerando a dose recomendada para o produto (1440 g.i.a. ha⁻¹). O volume de calda utilizado foi de 300 L ha⁻¹. A aplicação foi feita com pulverizador costal pressurizado com CO₂, acoplado a uma barra de pulverização, com 2 m de largura e quatro pontas do tipo jato plano (XR 110.02), espaçadas em 0,50 m.

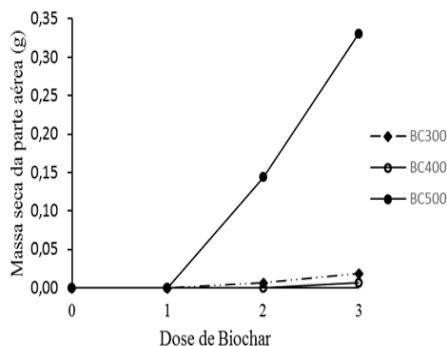
Aos 28 dias após aplicação (DAA) do herbicida, a parte aérea das plantas foi cortada rente ao solo, para determinação da massa de matéria seca, com posterior secagem em estufa com circulação forçada de ar, a 65 °C, por 72 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação do herbicida em solo com Biochar 500°C nas doses 5% e 10% (equivalentes a 100 e 200 Mg ha⁻¹) proporcionaram maiores valores de massa seca da parte aérea, em relação aos demais tratamentos. O melhor desenvolvimento das plantas no solo com a adição de biochar 500°C, principalmente na dose 10%, relaciona-se com a redução da disponibilidade do herbicida neste solo, e conseqüentemente, menor absorção do produto pelas plantas. Nag et al. (2011) observaram aumento da biomassa com o aumento do teor de biochar (1%) nos solos tratados. Graber et al.(2012) constatou uma maior eficácia na adsorção de

herbicida e produção de matéria seca quando incorporado biochar pirolísado a temperatura de 800°C.

Figura 1. Massa seca da parte aérea de plantas de *Cucumis sativum* sob efeito de doses de biochar.



*BC 300: biocarvão a 300°C; BC 400: biocarvão a 400°C; BC 500: biocarvão a 500°C. Dose 1 = 1%; 2 = 5% e 3 = 10%.

A sorção é um dos processos mais importantes na determinação do destino de herbicidas no solo, afetando, especialmente, a disponibilidade para as plantas e a lixiviação para águas subterrâneas (Koskinen & Harper, 1990). O comportamento e a disponibilidade do herbicida Oxyfluorfen aplicado em solo com adição de biochar está relacionado às interações de suas moléculas com as características físicas e químicas do resíduo orgânico.

Estudos têm mostrado uma alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos e pesticidas em solos contendo biochar (Nag et al., 2011; Sun et al., 2012). Como regra geral, a adsorção de produtos químicos orgânicos por biochars excede muito a sorção de substâncias húmicas do solo (Graber et al., 2012). Esses geosorventes carbonáceos, possuem capacidade de sorção que excede a capacidade da matéria orgânica amorfa em um fator de 10-100, devido a elevada área de superfície, nanoporosidade (Cornelissen et al., 2005) e capacidade de sequestrar compostos orgânicos (Yu et al., 2009).

Outros fatores que explicam a maior adsorção do oxyfluorfen com aplicação de 10% do BC 500° diz respeito a maior quantidade de material com elevada área superficial específica (Kasozzi et al., 2010) e com aumento significativo do volume de poros (tabela 2). A elevação da temperatura de pirólise aumenta o grau de carbonização (Chen et al., 2008) e promove uma liberação crescente de produtos voláteis de menor peso molecular que o carbono fixado (Lua et al., 2004). Com isso, há um aumento da porosidade e, portanto, maiores valores de área superficial específica (ASE) e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção (Bornemann et al., 2007; Chen e Chen, 2009; Yang et al., 2010).

Para Hellwig (1985), as baixas temperaturas de pirólise são suficientes apenas para causar a evolução de voláteis, enquanto que altas temperaturas como 450°C promovem um amolecimento do material resultando em maior formação de poros. Haghseresht et al. (1999), ao examinar carbonáceos adsorventes usando ¹³C RMN, indicou que o aumento do calor resultando do tratamento aumenta a contribuição de estruturas aromáticas, carbono amorfo e desordem molecular, tendo assim impacto no volume e tamanho dos microporos.

Os atributos de adsorção de biochar têm um significativo impacto sobre a eficácia final de um herbicida aplicado (Graber, 2012). Alguns estudos (Yu et al 2009; Yang et al. 2010; Nag et al. 2011) mostraram que o uso de biochar com alta ASE, pode reduzir consideravelmente a disponibilidade de pesticidas aplicados no solo.

CONCLUSÃO

A incorporação de biochar de lodo de esgoto ao solo, pirolísado a 500°C, em doses acima de 10% (m/m) promove a sorção do herbicida Oxyfluorfen em quantidade suficiente para reduzir sua disponibilidade suprimindo o desenvolvimento de plantas de *Cucumis sativum*.

Biochar pirolísado a temperaturas inferiores a 500°C ou doses inferiores a 10% não se mostraram eficientes na sorção do herbicida.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C.; OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.
- BRITO, F.B.; VASCO, A.N.; PEREIRA, A.P.S.; MELLO, A.V.J.; NOGUEIRA, L.C. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.
- BORNEMANN, L.C.; KOOKANA, R.S.; WELP, G. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere*, v. 67, p. 1033-1042, 2007.
- BROWN, R.A.; KERCHER, A.K.; NGUYEN, T.H.; NAGLE, D.C.; BALL, W.P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry*, v. 37, p. 321-333, 2006.
- CHEN, B.L.; CHEN, Z.M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, v. 76, p. 127-133, 2009.

- CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 5137–5143, 2008.
- CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, O.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M.T.O.; KOELMANS, A.A.; VAN NOORT, P.C.M.; Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, v.39, n.18, p.6881-6895, 2005.
- EMBRAPA, E. B. D. P. A. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 306 p. 2006.
- GRABER, E.R.; TSECHANSKY, L.; GERSTL, Z.; LEW, B. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. *Plant Soil*, V.353, p.95–106, 2012.
- HAGHSERESHT, F.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K. Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. *Carbon*, v. 37, 1491–1497, 1999.
- HELLWIG, G. Basics of the combustion of wood and straw. In: **Palz, W., COOMBS, J., HALL, D.O. (Eds.)**, Energy from Biomass. 3ed E.C.Conference. Elsevier Applied Science, London, pp. 793–798, 1985.
- 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). *Environment science technology*. v.44, p.6189-6195, 2010.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (ed.) **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Sci. Soc. Am., Inc, 1990. 530p.
- LEHMANN, J.; STEPHEN J. **Biochar for environmental management: science and technology**. Earthscan, London, 2009.
- LUA, A.C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, p. 279–287, 2004.
- NAG, S.K.; KOOKANA, R.S.; 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.
- OLIVEIRA Jr., R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. **Boletim informativo**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.27, n.2, p.9-12, 2002.
- OLIVEIRA, M.F.de. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA, R.S.; CONSTANTIN, J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p.315-355.
- PACANOSKI, Z. Herbicide use: benefits for society as a whole-A review. *Pakistan Journal of Weed Science Research*, v.13, p.135-147. 2007.
- PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G.; GUTIÉRREZ, B.; MÉNDEZ, A. Soil biochemical activities and the geometric mean of enzyme activities after application of sewage sludge and sewage sludge biochar to soil. *Biology Fertility of Soils*, v.48, p.511–517, 2012.
- QUEIROZ, G.M.P.; SILVA, M.R.; BIANCO, R.J.F. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p.190-195, 2011.
- SUN, K.; GAO, B.; RO, K.S.; NOVAK, J.M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental pollution*, v.163, p. 167-173, 2012.
- VIVIAN, R.; QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO, P.M.; SILVA, A.A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 25, n. 1, p. 111-124, 2007.
- YU, X.Y.; YING, G.G.; KOOKANA, R.S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, v.76, p.665-671, 2009.
- YU, X.Y.; YING, G.G.; KOOKANA, R.S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 8545–8550, 2006.
- YANG, X.B.; YING, G.G.; PENG, P.A.; WANG, L.; ZHAO, J.L.; ZHANG, L.J.; YUAN, P.; HE, H.P. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 7915–792, 2010.
- YANG, Y.; SHENG, G. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 5047–5051, 2003.