

Sorção e dessorção de diuron em Latossolo sob a aplicação de biochar

Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application

Fabiano André Petter^{1*}, Tamara Santos Ferreira², Adilson Paulo Senhorin³, Larissa Borges de Lima¹, Leidimar Alves de Moraes¹, Leandro Pereira Pacheco⁴

1. Universidade Federal de Mato Grosso - Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Sinop (MT), Brasil.
2. Universidade Federal do Piauí - Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia - Bom Jesus (PI), Brasil.
3. Universidade Federal de Mato Grosso - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - Sinop (MT), Brasil.
4. Universidade Federal de Mato Grosso - Instituto de Engenharia Agrícola e Ambiental - Rondonópolis (MT), Brasil.

RESUMO: Objetivou-se, com esse estudo, verificar a cinética de sorção e dessorção de diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar. As amostras foram coletadas em um experimento conduzido a campo em delineamento de blocos ao acaso composto pela combinação de 2 níveis de adubação de base (0 e 400 kg·ha⁻¹ da fórmula 00-20-20 de fertilizante NPK) e 3 doses de biochar (0, 8 e 16 Mg·ha⁻¹). Na avaliação da sorção e dessorção, utilizou-se o método Batch Equilibrium. Foi avaliada a cinética de sorção e dessorção de diuron, bem como carbono orgânico total, teores de ácido fúlvico, ácido húmico e humina, pH e coeficiente de partição ao carbono orgânico. A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a cinética de sorção do diuron em todos os tratamentos estudados. A aplicação de biochar proporcionou aumento da sorção (Kf) e redução da dessorção de diuron em 64 e 44%, respectivamente. Esse efeito é atribuído à contribuição do biochar para os teores de carbono orgânico total e C-humina e destes para o diuron por meio de interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio. A correlação positiva entre o coeficiente de partição ao carbono orgânico e o Kf confirma a importância do compartimento orgânico do solo na sorção de diuron. Não se verificou competição do fertilizante NPK pelo mesmo sítio de sorção do diuron. O aumento da sorção e a redução da dessorção revelam que a aplicação de biochar é uma importante alternativa para a remediação da lixiviação de diuron no solo, sobretudo, em solos arenosos.

Palavras-chave: lixiviação, persistência, matéria orgânica do solo, herbicida, carbono pirogênico.

ABSTRACT: The objective of this study was to verify the kinetics of sorption and desorption of diuron in an Oxisol under application of biochar. The samples were collected in a field experiment conducted in randomized design blocks consisted of 2 base fertilization levels (0 and 400 kg·ha⁻¹ NPK 00-20-20 fertilizer formula) and 3 doses of biochar (0, 8 and 16 Mg·ha⁻¹). In the evaluation of sorption and desorption, Batch Equilibrium method was used. The kinetics of sorption and desorption of diuron, total organic carbon, fulvic acid, humic acid and humin, pH and partition coefficient to organic carbon were evaluated. The Freundlich isotherm was adjusted appropriately to describe diuron sorption kinetics in all the studied treatments. The application of biochar provided increment in the sorption (Kf) and reduction in the desorption of diuron in 64 and 44%, respectively. This effect is attributed to the biochar contribution to the total organic carbon and C-humin and of these to diuron through hydrophobic interactions and hydrogen bonds. The positive correlation between the partition coefficient to organic carbon and Kf confirms the importance of soil organic compartment in the sorption of diuron. There was no competition of NPK fertilizer for the same sorption site of diuron. The increase and reduction in sorption and desorption, respectively, show that the application of biochar is an important alternative for the remediation of soil leaching of diuron, especially in sandy soils.

Key words: leaching, persistence, soil organic matter, herbicide, pyrogenic carbon.

*Autor correspondente: petter@ufmt.br

Recebido: 3 Set. 2015 – Aceito: 17 Fev. 2016

INTRODUÇÃO

No Brasil, a agricultura em larga escala tem demandado alto consumo de defensivos agrícolas, dos quais se destacam os herbicidas, que, na safra 2014/2015, corresponderam a, aproximadamente, 57% do volume total de defensivos comercializados (SINDIVEG 2014). Dentre os herbicidas utilizados, o diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] é amplamente utilizado em culturas demandantes como algodão e cana-de-açúcar.

O diuron apresenta amplo espectro de ação e é recomendado para aplicações em pré- e pós-emergência de plantas daninhas mono e dicotiledôneas (Rodrigues e Almeida 2011). Em solução do solo, o diuron tende a manter sua estrutura molecular, não apresentando sensibilidade à ionização; todavia, mesmo com pKa igual a zero, pode apresentar polaridade e potencialmente ser influenciado por características físicas e químicas do solo, como pH, argilominerais e matéria orgânica (Rodrigues e Almeida 2011; Rocha et al. 2013b).

Devido à estabilidade molecular, hidrofobicidade e baixa solubilidade em água, espera-se que o diuron apresente baixa mobilidade no solo. Entretanto, na literatura (Inoue et al. 2008; Britto et al. 2012), tem sido reportada a elevada capacidade de movimentação dessa molécula no perfil do solo, principalmente após intensos volumes de precipitação. Essa característica se torna ainda mais importante à medida que o tempo de meia-vida do diuron é considerado relativamente longo (Stork et al. 2008; Rocha et al. 2013b). Esse fato pode conferir elevado potencial de lixiviação e contaminação de águas subsuperficiais.

O processo de sorção pode mitigar possíveis efeitos da lixiviação de diuron no solo, reduzindo significativamente sua mobilidade. A sorção é um processo físico-químico em que moléculas de pesticidas são retidas a uma superfície sólida (por exemplo, matéria orgânica do solo) por meio de mecanismos que envolvem ligações covalentes, ligação iônica, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas (Lavorenti et al. 2003). Entretanto, esses processos não apresentam histerese total para as moléculas de pesticidas, ou seja, estas podem retornar à solução do solo em um processo conhecido como reversibilidade ou remobilização. Nessas condições, as moléculas que estavam como resíduo ligado podem apresentar reversibilidade parcial e novamente serem adsorvidas aos sítios de sorção e/ou mineralizadas.

Assim, a matéria orgânica do solo (MOS) pode atuar como adsorvente com elevado potencial de mitigação da lixiviação do diuron, sobretudo em solos arenosos. Alguns estudos evidenciam correlação positiva entre a MOS e a sorção de diuron (Chaplain et al. 2008; Rocha et al. 2013a). A interação sortiva da MOS com pesticidas é dependente das características físico-químicas dos mesmos, e a dinâmica dessa interação na cinética de sorção de pesticidas pode ser mais bem compreendida com o fracionamento químico da MOS. Esse estudo permite a quantificação dos ácidos húmicos e humina, frações que apresentam maior reatividade e estabilidade, respectivamente.

Entretanto, nos trópicos, a manutenção dos estoques de MOS tem sido dificultada, principalmente pela alta umidade e temperaturas elevadas que proporcionam aceleração no processo de decomposição dos resíduos. Sendo assim, a adoção de práticas de manejo que visam contribuir com o maior aporte de carbono orgânico no solo se torna ferramenta importante no processo interação sortiva com pesticidas no solo, como, por exemplo, o uso do biochar. Estudos recentes (Petter et al. 2012; Fei et al. 2015) demonstram que a aplicação do biochar tem incrementado os teores de carbono no solo e nas interações com a fração ácido húmico. De acordo com Petter e Madari (2012), à medida que há a oxidação parcial das bordas das estruturas aromáticas do biochar, há o aumento na exposição de cargas. Essas características podem aumentar a interação com moléculas ionizáveis ou não, uma vez que a composição físico-química da MOS é altamente variável.

Nesse sentido, partimos da hipótese de que o biochar tem efeito sobre as frações da MOS, proporcionando maior interação físico-química por meio do aumento da reatividade (fração ácido húmico) e estabilidade molecular (humina), contribuindo, conseqüentemente, para maior sorção de pesticidas. Para tanto, foi conduzido um estudo a fim de verificar a dinâmica de sorção e dessorção de diuron em solo sob aplicação de biochar e observar de que maneira se dá a aparente contribuição do biochar e da MOS sobre os processos de interação sortiva.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização da área de estudo

O estudo foi realizado a partir de amostras de solo coletadas em um experimento a campo no município de

→

Nova Xavantina, Estado de Mato Grosso, no Bioma Cerrado. O solo do experimento foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, com textura Franco Argilo Arenosa (Argila: 307 g·kg⁻¹; Silte: 73 g·kg⁻¹; Areia: 620 g·kg⁻¹). As características químicas do solo apresentaram: pH (H₂O): 5,6; P (método de Mehlich): 6,7 mg·dm⁻³; K⁺: 61,5 mg·dm⁻³; Ca²⁺: 1,4 cmol_c·dm⁻³; Mg²⁺: 0,4 cmol_c·dm⁻³; Al³⁺: 0,13 cmol_c·dm⁻³; H⁺ + Al³⁺: 4,98 cmol_c·dm⁻³; V%: 27%; CTC: 6,93 cmol_c·dm⁻³; MO: 12,6 g·kg⁻¹; Fe: 75,0 mg·dm⁻³; Mn: 49,0 mg·dm⁻³; Zn: 45,0 mg·dm⁻³; Cu: 1,7 mg·dm⁻³.

A área de estudo esteve sob floresta nativa de Cerrado até o ano de 1985. Após a remoção da floresta, iniciou-se o cultivo da soja no experimento, sob sistema de semeadura direta, utilizando-se o milho como cultura de cobertura até o ano de 2006.

A partir disso, instalou-se o experimento em delineamento de blocos casualizados, composto pela combinação de 2 níveis de adubação de base (0 e 400 kg·ha⁻¹ da fórmula 00-20-20 de adubo NPK) e 3 doses de biochar (0, 8 e 16 Mg·ha⁻¹), distribuídas ao acaso, com 4 repetições.

As amostras para a realização do presente estudo foram coletadas nas parcelas respectivas a cada tratamento na safra 2012/2013, ou seja, 7 anos após a aplicação do biochar. Para a composição de cada amostra, foram coletadas 3 subamostras por parcela.

Químico

O padrão analítico da molécula do diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] foi fornecido pela Nortox SA (Brasil), com grau de pureza analítico de 99,5%. Todos os demais solventes e reagentes utilizados nas análises também foram de padrão analítico.

Biochar

O biochar oriundo da fitofisionomia Cerrado foi produzido por pirólise lenta em fornos cilíndricos com temperatura variando de 200 °C na fase inicial a 450 °C na fase final da carbonização. Posteriormente, foi moído na granulometria ≤ 2 mm e aplicado uma única vez em Setembro de 2006, de forma manual à lanço e incorporado por meio de enxada rotativa a uma profundidade de 0 a 15 cm. A composição química do biochar está apresentada na Tabela 1.

A amostra do biochar foi submetida à análise de Ressonância Magnética Nuclear do ¹³C (RMN ¹³C) a fim

de verificar os grupos funcionais (Figura 1). Praticamente não houve presença de estruturas alifáticas (alquilas, em geral, ~ 100 – 0 ppm) ou O- (~ 70 ppm) e di-O-alquilas (~ 105 ppm), que seriam provenientes da celulose, e também não há indicação no espectro de grupos arila-O-alquila (~ 56 ppm) de lignina (embora VACP-TOSS-DD não tenha sido feito para verificação). O espectro apresentou um claro sinal de grupos O aromáticos (C-arila, ~ 130 ppm), responsáveis pela estabilidade do material, e de grupos fenólicos/carboxílicos (~ 150 ppm), embora em proporção bem menor que os grupos arila, que são responsáveis pela reatividade química do biochar vegetal.

Tabela 1. Composição elementar (valores totais) do biochar utilizado no experimento

Elementos	Concentração
Nitrogênio Total (N)	6,6 g·kg ⁻¹
Fósforo (P ₂ O ₅ ácido cítrico)	0,3 g·kg ⁻¹
Fósforo (P ₂ O ₅ total)	1,0 g·kg ⁻¹
K ₂ O	3,3 g·kg ⁻¹
CaO	5,7 g·kg ⁻¹
MgO	1,1 g·kg ⁻¹
Enxofre (S)	0,4 g·kg ⁻¹
Cobre (Cu)	7,0 mg·kg ⁻¹
Zinco (Zn)	13,0 mg·kg ⁻¹
Molibdênio (Mo)	2,0 mg·kg ⁻¹
Cobalto (Co)	1,0 mg·kg ⁻¹
Boro (B)	5,0 mg·kg ⁻¹
Carbono total (C)	490,6 g·kg ⁻¹
Umidade	50,0 g·kg ⁻¹
Material mineral total	280,0 g·kg ⁻¹
Relação C:N	74,3 g·kg ⁻¹

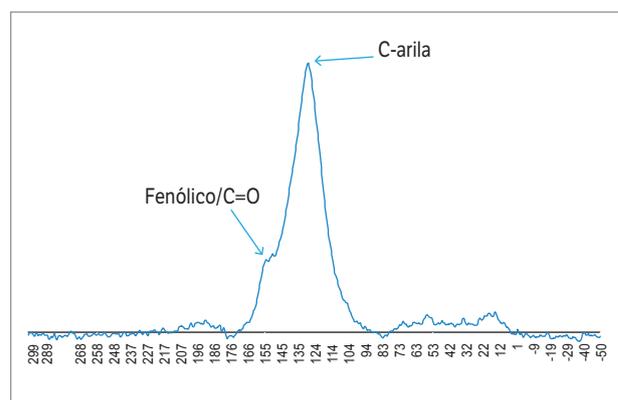


Figura 1. Espectro de ¹³C-RMN (VACP-TOSS) de amostra do biochar vegetal utilizado no experimento.

Ensaio de sorção e dessorção

Avaliou-se, previamente, o tempo necessário para que se estabelecesse o equilíbrio de sorção entre os solos e o herbicida diuron. Para isso, utilizou-se o método de *Batch slurry*, baseado em OECD (2000), em que solução contendo $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtida a partir de uma solução-estoque de $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de diuron (Nortox SA, Padrão Analítico, 99,5% de pureza), foi preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, 10 mL da solução de CaCl_2 , contendo diuron, foi adicionada a tubos de polipropileno, os quais continham 2 g de solo. Os tubos com solução e solo foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical por diferentes tempos (0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 20 h) na temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.250 g , por 7 min. Parte do sobrenadante foi filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

Para avaliar a sorção do diuron nos solos, foram preparadas soluções de trabalho a partir da solução-estoque nas concentrações de 1; 2; 4; 8 e $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do herbicida em CaCl_2 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram adicionados 10 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2 g de solo. Em seguida, esses tubos foram colocados sob agitação em temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo tempo de equilíbrio, determinado anteriormente, que, no presente estudo, foi de 12 h. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.250 g , por 7 min. Parte do sobrenadante foi pipetada e filtrada em membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise cromatográfica. Os ensaios de dessorção foram realizados adicionando-se o mesmo volume de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, isenta de herbicida, aos tubos que continham $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de diuron, antes do ensaio de sorção. Esses tubos foram submetidos a nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.250 g , por 7 min. O sobrenadante foi totalmente retirado, sendo parte filtrada em membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise cromatográfica. O procedimento de dessorção foi repetido por 3 vezes consecutivas (12; 24 e 36 h).

Análise de sorção e dessorção

A determinação quantitativa do diuron foi feita em um sistema de CLAE, modelo Shimadzu LC 20AT, com

detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A) e coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim pack $150 \times 4,6 \text{ mm d.i.}$). As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 50:50 (v/v), com fluxo de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$ e comprimento de onda de 254 nm . O tempo de retenção do diuron nessas condições foi de aproximadamente 10 min. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio, pelo método de calibração externa. A identificação, pelo tempo de retenção, foi feita mediante comparação com o padrão analítico do diuron.

Coefficientes de sorção

Após a quantificação do herbicida que ficou na solução em equilíbrio com o substrato (C_e), em $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, utilizou-se a equação $C_s = v/m (C_p - C_e)$ para o cálculo da quantidade do herbicida sorvido ao solo (C_s), em $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, onde v representa o volume da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ adicionado com o herbicida (mL); m é a massa de substrato (g de solo); C_p representa a concentração do herbicida na solução-padrão adicionada ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Com os valores de C_e e de C_s para cada combinação solo-biochar, ajustou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de sorção, onde K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

O cálculo da quantidade do diuron dessorvido foi realizado pela diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. Posteriormente, calculou-se a porcentagem total de dessorção para cada intervalo de tempo (12, 24 e 36 h).

Para o cálculo do coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc}), foram utilizados os valores de K_f , de acordo com a equação $K_{oc} = (K_f/\%CO) \cdot 100$, onde K_f representa o coeficiente de sorção e $\%CO$ é o percentual de carbono orgânico no solo.

Carbono orgânico total e fracionamento químico da matéria orgânica do solo

Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados pelo método de Dumas (combustão seca em alta temperatura) utilizando-se um analisador elementar (CHN-1110 Elemental Analyzer, Carlo Erba Instruments,

→

Italy). Para o fracionamento químico da MOS, foi utilizada a técnica de solubilidade diferencial, com adaptação de Benites et al. (2003), obtendo-se o carbono orgânico na fração ácidos fúlvicos (AF), fração ácidos húmicos (AH) e humina (HUM). Foi pesado 1,0 g de TFSA; em seguida, colocou-se uma mistura extratora de NaOH 0,1 mol·L⁻¹, onde as frações AF e AH solubilizaram. A HUM foi o resíduo sólido insolúvel resultante do processo de fracionamento.

Os AH foram separados dos AF por centrifugação após precipitação em meio ácido obtido com adição de H₂SO₄ 20% até valor de pH 1. Em seguida, após lavagens, os AH foram redissolvidos em NaOH 0,1 mol·L⁻¹. Os teores de carbono (C) nas frações AF, AH e HUM foram determinados pela oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio segundo metodologia de Benites et al. (2003).

Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise de regressão para interpretação dos resultados; os coeficientes das equações foram testados pelo teste *t* a *p* < 0,05 de significância. Foram feitas análises de correlação de Pearson entre as propriedades do solo e os coeficientes de sorção e biochar. Os coeficientes de sorção em função das doses de biochar e adubação com NPK foram comparados pelo teste de Scott-Knott a *p* < 0,05.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Independentemente das combinações dos tratamentos com NPK + biochar, a cinética de sorção do diuron no Latossolo Vermelho-Amarelo apresentou comportamento semelhante, caracterizado por uma rápida sorção nas primeiras 2 h, seguido de uma fase lenta com posterior estabilização após as 12 h (Figura 2). Assim, utilizou-se como tempo de equilíbrio 12 h de agitação (linha tracejada da Figura 2), pois, a partir desse momento, não mais se detectaram alterações na quantidade sorvida que justificasse significativamente o uso de um tempo maior. Os menores valores de sorção no tempo de equilíbrio foram verificados nos tratamentos com ausência de biochar. A rápida sorção de diuron e a estabilização da concentração na solução do solo a partir de 12 h também foram verificadas por Inoue et al. (2004) e Rocha et al. (2013a), respectivamente.

O comportamento sortivo não linear é típico de interações entre pesticidas e fase sólida (solo) e se deve ao preenchimento

gradual de sítios de sorção disponíveis, como verificado por Liu et al. (2010). A explicação, segundo esses autores, está no fato de que, na fase inicial, há elevados sítios de sorção disponíveis; todavia, esses sítios superficiais vagos vão sendo ocupados, aumentando as forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução, não mais permitindo a interação sortiva. Esse efeito se deve à redução de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, reduzindo, assim, a atração das moléculas do soluto em solução para uma zona interfacial sortivo-sorvente (Pereira e Silva 2009).

Em todos os tratamentos, a isoterma de Freundlich se mostrou adequada para descrever a cinética de sorção de diuron em Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar, com valores de coeficiente de determinação (R²) acima de 0,97 (Figura 3), corroborando os estudos de Chaplain et al. (2008) e Wang e Keller (2009). As isotermas se ajustaram ao tipo L, com inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, tipo de sorção mais comum entre interações de herbicidas e fase sólida. Independentemente dos tratamentos, a intensidade de sorção (1/n) não diferiu em função da aplicação de biochar e NPK, evidenciando, assim, o aumento da capacidade total de sítios sortivos, todavia, sem efeito nas forças de interação entre o diuron e a fase sólida.

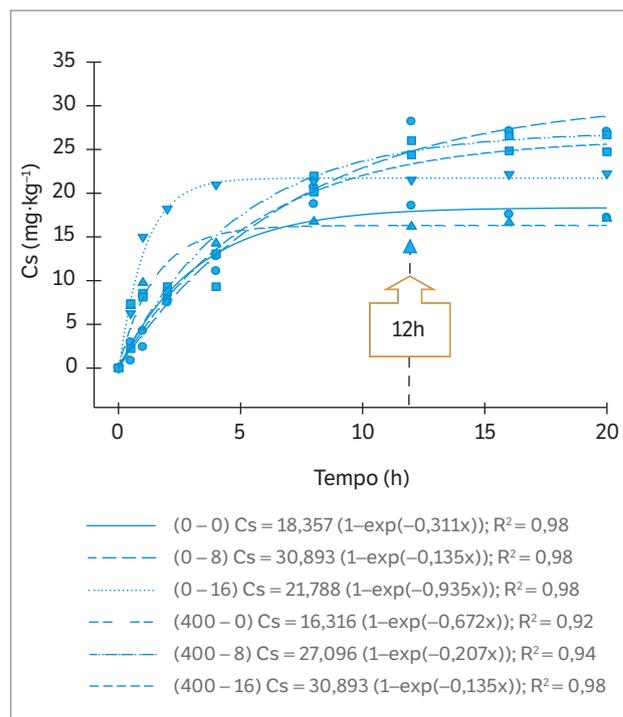


Figura 2. Estimativas das curvas de cinética de sorção para diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar (0, 8 e 16 Mg·ha⁻¹) na presença e ausência de fertilização química (0 e 400 kg·ha⁻¹ NPK) em função do tempo.

Independentemente da presença ou ausência de adubação com NPK, a aplicação de biochar proporcionou aumento significativo ($p > 0,05$) dos valores de coeficiente de sorção (Kf) para diuron, com destaque para a maior dose (16 Mg·ha⁻¹), com valores de 12,82 e 11,91, respectivamente (Tabela 2). Esses valores são, respectivamente, 74 e 53% superiores em comparação com o tratamento controle sem aplicação de biochar. Quando comparados à capacidade sortiva do solo em função da presença ou ausência de adubação com NPK, os valores médios de Kf das isotermas demonstraram não haver diferença ($p > 0,05$), indicando que os nutrientes contidos no fertilizante não competiram pelo mesmo sítio físico-químico de sorção para o diuron.

Houve correlação positiva entre o coeficiente de sorção (Kf) e o COT ($r = 0,76$), AH ($r = 0,75$), humina HUM ($r = 0,76$)

e Koc ($r = 0,91$), comprovando a elevada capacidade de contribuição da MOS na sorção de diuron (Tabela 3). Esses resultados corroboram os de Rocha et al. (2013a) e El-Nahhal et al. (2013), que verificaram correlação positiva entre Kf e MOS em Latossolos com diferentes texturas e em solo arenoso, respectivamente.

Correlação positiva também foi verificada para biochar com COT ($r = 0,94$) e com a fração HUM ($r = 0,73$). Esses dados corroboram os obtidos por Petter et al. (2016), que verificaram aumento significativo nos teores de COT com a aplicação de 32 Mg·ha⁻¹ de biochar. Os efeitos do biochar para o aumento dos teores de COT estão associados à presença de estruturas aromáticas e a sua alta relação C/N, aumentando a estabilidade da matéria orgânica, uma vez que a decomposição desse material é lenta. Já a contribuição para

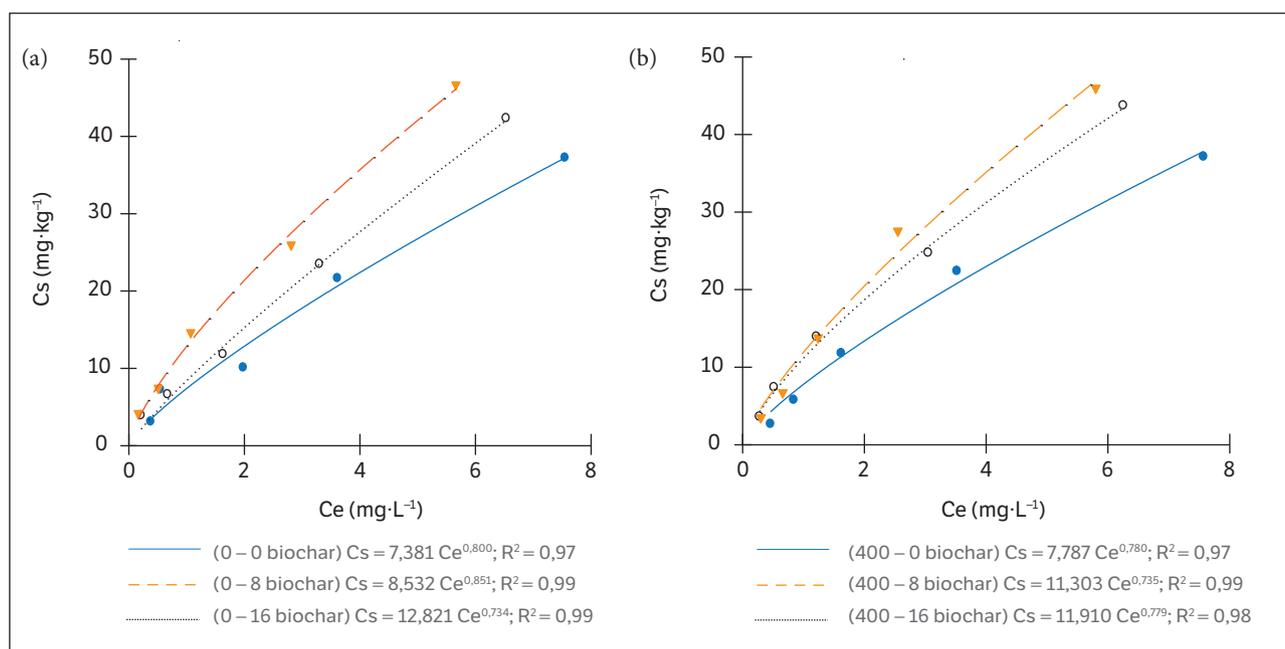


Figura 3. Estimativas das isotermas de sorção de Freundlich para diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar (0, 8 e 16 Mg·ha⁻¹) (a) na ausência e (b) na presença de 400 kg·ha⁻¹ de fertilização química (NPK).

Tabela 2. Estimativas dos coeficientes de sorção (Kf e 1/n) e coeficientes de determinação (R²) das isotermas de sorção do diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar na presença e ausência de fertilização química.

Coeficiente	Latossolo Vermelho-Amarelo							
	0 kg·ha ⁻¹ NPK (00-20-20)				400 kg·ha ⁻¹ NPK (00-20-20)			
	Biochar (Mg·ha ⁻¹)			Média	Biochar (Mg·ha ⁻¹)			Média
	0	8	16		0	8	16	
Kf	7,38c	8,53b	12,82a	9,57A	7,78b	11,30a	11,91a	10,33A
1/n	0,80	0,85	0,73	0,79 ^{ns}	0,78	0,73	0,78	0,76 ^{ns}
R ²	0,99	0,99	0,99	-	0,99	0,99	0,99	-

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade; ^{ns}Não significativo.

Tabela 3. Estimativas das correlações de Pearson entre os coeficientes de sorção do diuron e biochar com as características químicas dos tratamentos no Latossolo Vermelho-Amarelo.

Coefficiente/ biochar	Carbono orgânico total	Ácido fúlvico	Ácido húmico	Humina	pH	Coefficiente de partição ao carbono orgânico
Kf	0,76**	0,19 ^{ns}	0,75*	0,76*	0,52 ^{ns}	0,91*
Biochar	0,94*	0,24 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,73*	0,96*	0,31 ^{ns}

^{ns}Não significativo; **e*Significativo ao nível $p < 0,01$ e $p < 0,05$, respectivamente.

o carbono-HUM pode estar relacionada ao intemperismo ou à despolimerização oxidativa natural do biochar (Kramer et al. 2004) e à sua elevada aromaticidade, que, em síntese, apresentam estreita relação entre si (Rumpel et al. 2006). Mesmo não havendo correlação direta entre biochar e teores de carbono na fração AH, pode haver interações físico-químicas entre os mesmos como verificado por Fei et al. (2015). Para Wang et al. (2014), a capacidade catalítica do biochar parece ser um importante contribuinte para a formação de estruturas aromáticas carboxiladas e condensadas de ácidos húmicos.

Assim, a maior capacidade sortiva do solo com a aplicação de biochar pode ser atribuída a 2 efeitos principais: um seria o efeito direto do biochar sobre os componentes da matéria orgânica (COT e HUM) e destes com o Kf; o outro seria o efeito direto na retenção do diuron através de cargas geradas pela oxidação das estruturas aromáticas policondensadas do biochar. Alguns estudos verificaram, através de análises espectroscópicas de FTIR e RMN, que houve oxidação das estruturas aromáticas do biochar associado a AH e HUM, aumentando a reatividade (grupos carboxílicos C=O) (Kramer et al. 2004; Prost et al. 2013; Wang et al. 2014).

A formação de grupos C=O resultantes da interação biochar-AH é atribuída ao mecanismo de ligação-H, e esta se dá nas superfícies mais polares do biochar (Fei et al. 2015). Portanto, o aumento de grupos carboxílicos (C=O) nas frações AH e HUM com aplicação de biochar contribuiria com interações sortivas do diuron por meio de pontes de H, enquanto que a maior aromaticidade do biochar-HUM estimularia a maior retenção por meio de partição hidrofóbica. Estudos evidenciam (Kasozzi et al. 2010; Armanious et al. 2014) que as interações entre substâncias húmicas e outros compostos se dão principalmente por mecanismos de adsorção hidrofóbica e interações eletrostáticas.

Assim, mesmo sendo um herbicida não ionizável na solução do solo, a presença de polaridade do diuron justificaria o mecanismo de sorção via pontes de H. Já a baixa solubilidade e hidrofobicidade do diuron explicariam o mecanismo de sorção via partição hidrofóbica através do particionamento físico com as superfícies hidrofóbicas. Os mecanismos de

interação sortiva via partição hidrofóbica e pontes de H têm sido apontados como os principais mecanismos de sorção de diuron no solo (Wauchope et al. 2002; Fontecha-Cámara et al. 2008; Araujo et al. 2012). Nesse sentido, Ferri et al. (2005) verificaram elevada contribuição da fração HUM na sorção de acetochlor, que, assim como o diuron, é um herbicida não iônico, atestando a importância da fração HUM na retenção de herbicidas.

A análise do Koc, que é considerado um importante parâmetro para predizer a afinidade de uma molécula com a fração orgânica do solo, confirmou a importância da MOS para sorção de diuron no solo, pois demonstrou correlação direta entre Kf e os teores de carbono orgânico (CO). Para os valores médios de Kf nas doses de 0 (Kf = 7,58); 8 (Kf = 9,91) e 16 (Kf = 12,36) Mg·ha⁻¹ de biochar, os valores de Koc foram de 361; 388 e 430, respectivamente. A proporcionalidade dos valores de Kf/CO comprova que, de fato, a MOS é a principal responsável pela sorção de diuron em solos tropicais. Entretanto, essas afirmações não devem, via de regra, ser estendidas a outros pesticidas com características físico-químicas diferenciadas, pois a alta variabilidade química da MOS pode não apresentar correlação direta com a sorção. Essa situação foi verificada por Weber et al. (2009) ao estudarem a sorção do inseticida tiametoxam em solo com e sem matéria orgânica. Esses autores sugerem o uso de Kf como coeficiente de sorção, dada a não proporcionalidade entre a sorção e os teores de CO.

Inversamente ao comportamento dos dados de sorção, a dessorção de diuron foi significativamente reduzida com a aplicação de biochar (Figura 4). A redução das taxas de dessorção de diuron na dose de 16 Mg·ha⁻¹, em comparação com o controle sem biochar, foi de 30 e 57% na ausência e presença de NPK, respectivamente. A intensidade de dessorção também foi reduzida com o aumento das doses de biochar, valores estes verificados pela redução dos coeficientes angulares das equações de regressão. Esses resultados são importantes do ponto de vista agrônomo e ambiental, pois a dessorção determina a magnitude de resposta quanto à liberação do diuron na solução e, conseqüentemente, o potencial de mobilidade no perfil do solo.

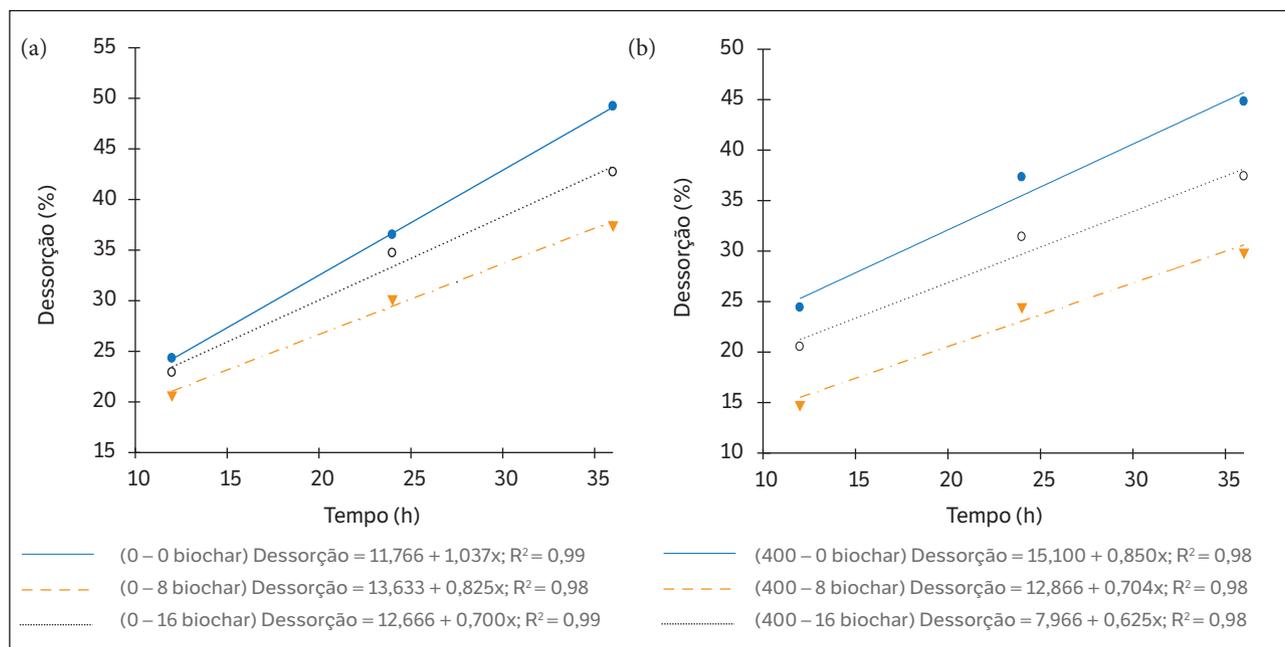


Figura 4. Porcentagem de dessorção do diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo sob aplicação de biochar (0, 8 e 16 Mg·ha⁻¹) (a) na ausência e (b) na presença de 400 kg·ha⁻¹ de fertilização química (NPK).

A persistência do diuron no solo pode, em muitos casos, chegar a aproximadamente 360 dias (Giacomazzi e Cochet 2004), o que, para os padrões internacionais, é um tempo considerado longo. Portanto, o aumento da sorção e a redução da dessorção do diuron em solos com aplicação de biochar reduzem o potencial de lixiviação e, conseqüentemente, o risco de contaminação de águas subsuperficiais. A redução da lixiviação em função da maior permanência do diuron em camadas superficiais o torna mais propenso à degradação microbológica, que é o principal mecanismo de dissipação de pesticidas, uma vez que a atividade microbiana é mais intensa nessa camada. Ainda há o fato de que o biochar pode potencializar esse processo por meio do aumento da atividade microbiana, que é favorecida pela formação de micro-habitat nas estruturas porosas do biochar (Jindo et al. 2012). Essas características são importantes à medida que contribuem para a redução da persistência do diuron no solo.

Os resultados do presente estudo são de interesse para o entendimento dos processos físico-químicos de interação dessa molécula com a MOS e de que forma a aplicação de

biochar pode contribuir para a mitigação dos processos de lixiviação do diuron, sobretudo, em solos arenosos e com baixos teores de matéria orgânica.

CONCLUSÃO

A aplicação de biochar proporcionou aumento da sorção e redução da dessorção do diuron em Latossolo Vermelho-Amarelo, confirmando a hipótese sugerida no presente trabalho. A contribuição do biochar se dá pelo aumento dos teores de carbono orgânico total, de ácido húmico e de humina. As frações ácido húmico e humina da matéria orgânica são as principais responsáveis pelo aumento da sorção e redução da dessorção do diuron no solo. Pontes de hidrogênio (diuron-ácido húmico) e partição hidrofóbica (diuron-humina) são sugeridas como os principais mecanismos de sorção de diuron, sendo esta correlacionada positivamente com os teores de carbono orgânico.

REFERÊNCIAS

Araujo, I. C. L., Melo, V. F., Abate, G. e Dolatto, R. G. (2012). Sorção de diuron em minerais da fração argila. Química Nova,

35, 1312-1317. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700006>.

- Armanious, A., Aeppli, M. e Sander, M. (2014). Dissolved organic matter adsorption to model surfaces: adlayer formation, properties, and dynamics at the nanoscale. *Environmental Science and Technology*, 48, 9420-9429. <http://dx.doi.org/10.1021/es5026917>.
- Benites, V. M., Madari, B. E. e Machado, P. L. O. A. (2003). Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Comunicado técnico 16. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
- Britto, F. B., Vasco, A. N., Pereira, A. P. S., Mélo Júnior, A. V. e Nogueira, L. C. (2012). Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista Ciência Agronômica*, 43, 390-398. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902012000200024>.
- Chaplain, V., Brault, A., Tessier, D. e Défossez, P. (2008). Soil hydrophobicity: a contribution of diuron sorption experiments. *European Journal of Soil Science*, 59, 1202-1208. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01080.x>.
- El-Nahhal, Y., Abadsa, M. e Affifi, S. (2013). Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 94-99. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.47A013>.
- Fei, L., Sun, B., Chen, X., Zhu, L., Liu, Z. e Xing, B. (2015). Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars. *Environmental Pollution*, 204, 306-312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.030>.
- Ferri, M. V. W. Gomes, J., Dick, D. P., Souza, R. F. e Vidal, R. A. (2005). Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de argissolo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29, 705-714. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000500006>.
- Fontecha-Cámara, M. A., López-Ramón, M. V., Pastrana-Martínez, L. M. e Moreno-Castilla, C. (2008). Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 472-477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.043>.
- Giacomazzi, S. e Cochet, N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, 56, 1021-1032.
- Inoue, M. H., Oliveira Júnior, R. S., Constantin, J., Alonso, D. G. e Santana, D. C. (2008). Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. *Acta Scientiarum Agronomy*, 30, 631-638. <http://dx.doi.org/10.4025/actasciagron.v30i5.5963>.
- Inoue, M. H., Oliveira Júnior, R. S., Regitano, J. B., Tormena, C. A., Constantin, J., e Tornisielo, V. L. (2004). Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. *Journal of Environmental Science Health*, 39, 589-601. <http://dx.doi.org/10.1081/PFC-200026818>.
- Jindo K., Sánchez-Monedero, M. A., Hernández T., García C., Furukawa T. e Matsumoto K. (2012). Biochar influences microbial community structure during manure composting with agricultural wastes. *Science Total Environmental*, 81, 416-476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.009>.
- Kasozzi, G. N., Zimmerman, A. R., Nkedi-Kizza, P. e Gao, B. (2010). Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environmental Science and Technology*, 44, 6189-6195. <http://dx.doi.org/10.1021/es1014423>.
- Kramer, R. W., Kujawinski, E. B. e Hatcher, P. G. (2004). Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 38, 3387-3395. <http://dx.doi.org/10.1021/es030124m>.
- Lavorenti, A., Prata, F. e Regitano, J. B. (2003). Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In N. Curi, J. J. Marques, L. R. G. Guilherme, J. M. Lima, A. S. Lopes e V. V. H. Alvarez (Eds.), *Tópicos especiais em ciência do solo* (p. 335-400, v. 3). Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Liu, Y. H., Xu, Z. Z., Wu, X. G., Gui, W. J. e Zhu, G. N. (2010). Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Hazardous Materials*, 178, 462-468. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.105>.
- Organisation for Economic Co-operation and Development (2000). *Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method*. v. 106. Paris: OECD.
- Pereira, P. H. F. e Silva, M. L. C. P. (2009). Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio. *Química Nova*, 32, 7-11. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132009000300011>.
- Petter, F. A., Lima, L. B., Marimon Junior, B. H., Morais, L. A. e Marimon, B. S. (2016). Impact of biochar on nitrous oxide emissions from upland rice. *Journal of Environmental Management*, 169, 27-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.020>.
- Petter, F. A. e Madari, B. E. (2012). Biochar: agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16, 761-768. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009>.

- Petter, F. A., Madari, B. E., Carneiro, M. A. C., Marimon Junior, B. H., Carvalho, M. T. M. e Pacheco, L. P. (2012). Soil fertility and agronomic response of rice to biochar application in the Brazilian savannah. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47, 699-706. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009>.
- Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Séquaris, J. M., Möller, A. e Amelung, W. (2013). Biochar affected by composting with farmyard manure. *Journal of Environmental Quality*, 42, 164-172. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2012.0064>.
- Rocha, P. R. R., Faria, A. T., Borges, L. G. F. C., Silva, L. O. C., Silva, A. A. e Ferreira, E. A. (2013a). Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, 31, 231-238. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582013000100025>.
- Rocha, P. R. R., Faria, A. T., Silva, G. S., Queiroz, M. E. L. R., Guimarães, F. C. N., Tironi, S. P., Galon, L. e Silva, A. A. (2013b). Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, 43, 1961-1966. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782013001100007>.
- Rodrigues, B. N. e Almeida, F. S. (2011). *Guia de herbicidas*. 6. ed. Londrina: s.n.
- Rumpel, C., Alexis, M., Chabbi, A., Chaplot, V., Rasse, D. P., Valentin, C. e Mariotti, A. (2006). Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture. *Geoderma*, 10, 35-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.01.007>.
- Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola (2014). *O setor de defensivos agrícolas no Brasil*; [acessado 13 nov. 2014]. <http://www.sindag.com.br/>
- Stork, P. R., Benett, F. R. e Bell, M. J. (2008). The environmental fate of diuron under a conventional production regime in a sugarcane farm during the plant cane phase. *Pest Management Science*, 64, 954-963. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1593>.
- Wang, C., Qiaoping, T., Da, D., Strong, P. J., Wang, H., Bin Sun, B. e Weixiang Wu, W. (2014). Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 409-416. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.030>.
- Wang, P. e Keller, A. A. (2009). Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. *Water Research*, 43, 1448-1456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.031>.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M. e Unsworth, J. B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58, 419-445. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.489>.
- Weber, O. L. S., Martins, E. L., Dores, E. F. G. C. e Curado, L. D. A. (2009). Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um Latossolo amarelo. *Química Nova*, 32, 2259-2262. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000900003>.