

Efeito do biochar de resíduo do fruto do cafeeiro na sorção de atrazina no solo

¹ Luís Fernando Vieira da Silva, ² Antônio Alves Pinto, ³ João Carlos Ferreira Mendonça, ³ Jair Rocha do Prado, ³ Edmar Isaias de Melo, ³ Gustavo Henrique de Paula, ³ Pedro Joel dos Santos Junior

¹ Universidade Estadual Paulista, Luiz de Queiroz, Avenida Pádua Dias, n. 235, Agronomia, CEP 13418-900 Piracicaba, SP, Brasil. E-mail: vieira.silva@usp.br

² Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Jaboticabal, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n,- Vila Industrial, Jaboticabal, SP, Brasil. E-mail: antonioufca@gmail.com

³ Universidade Federal de Uberlândia, Avenida João Naves de Ávila, n. 2121, Santa Mônica, CEP 38408-100, Uberlândia, MG, Brasil. E-mails: joaomendonca1805@gmail.com, jairrp@ufu.br, emeloiqufu@gmail.com, gustavo_h.depaula@hotmail.com, pedro.pjsj@gmail.com

Resumo: A retenção e mobilidade dos herbicidas no solo são governados pelos processos de adsorção e dessorção, cuja presença de biochar é capaz de aumentar a adsorvidade de herbicidas no solo. Este trabalho objetivou avaliar o potencial de sorção do biochar produzido a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro em função das doses de atrazina. O experimento foi conduzido em casa de vegetação da Universidade Federal de Uberlândia. O delineamento experimental aplicado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 × 8, totalizando 32 tratamentos, com três repetições cada. Os fatores avaliados foram quatro concentrações de biochar, aplicados na superfície do substrato e oito concentrações de herbicida atrazina. O potencial de sorção do biochar pelo herbicida atrazina foi avaliado pela técnica de bioensaio, utilizando o pepino da cultivar Safira (*Cucumis sativus* L.) como planta bioindicadora. Aos 28 dias da instalação do experimento, foram avaliados o comprimento da parte aérea (CPA) e o teor relativo de clorofila (CL). A aplicação de atrazina em solo com biochar na concentração de 1,8 % m m⁻¹ proporcionaram maior sorção (1,4 e 2,2) em relação ao solo sem adição de biochar, conforme redução de 50% de CL e CPA, respectivamente. Os resultados do bioensaio, demonstram a redução da disponibilidade de atrazina no solo, e conseqüentemente, menor absorção do herbicida pelas plantas, indicando que o biochar produzido a partir do resíduo de beneficiamento do fruto do cafeeiro apresenta potencial de ser aplicado na sorção de atrazina no solo.

Palavras chave: Pirólise, Retenção de herbicida, Resíduo lignocelulósico.

Biochar effect of coffee tree fruit residues in the atrazine sorption in soil

Abstract: The retention and mobility of herbicides in the soil are governed by the adsorption and desorption processes, whose presence of biochar is capable of increasing the adsorption of herbicides in the soil. This work aims to evaluate the sorption potential of the biochar produced from the residue of the coffee fruit processing as a function of the doses of atrazine. The experiment was conducted in a greenhouse by the Federal University of Uberlândia. The experimental design applied was randomized, in a 4 × 8 factorial scheme, totaling 32 sessions, with three repetitions each. The reduction factors were four applied to biochar, application to the substrate surface and eight effects of atrazine herbicide. The sorption potential of the biochar by the herbicide atrazine was evaluated by the bioassay technique, using the cucumber from the cultivar Safira (*Cucumis sativus* L.) as a plant bioindicator. At 28 days after installation of the experiment, the shoot length (CPA) and the relative chlorophyll content (CL) were applied. The application of attractiveness in soil with biochar, with a concentration of 1,8% m⁻¹, provided greater sorption (1,4 and 2,2) in relation to the soil without the addition of biochar, 50% reduction in CL and CPA, respectively. The results of the bioassay, demonstrate a reduction in the availability of attractions in the soil and, consequently, less absorption of herbicides by the plants, indicate that the biochar produced from the coffee processing residue in the coffee has the potential to be used in the attractiveness in the only.

Key words: Pyrolysis, Herbicide retention, Lignocellulosic residue.

Introdução

No Brasil foram comercializadas 549 mil toneladas de produtos fitossanitários no ano de 2018, sendo que 338 mil toneladas são de herbicidas, correspondendo a 61,5 % do mercado de agroquímicos. Dentre esses herbicidas, a atrazina {2-cloro-4(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazine} é o terceiro princípio ativo mais comercializado no Brasil, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais [IBAMA] (2020), mostrando a importante participação na agricultura brasileira.

A atrazina é um dos ingredientes ativos utilizados em práticas agrícolas de maneira extensiva no controle de plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo (Reis et al., 2019). Geralmente não é persistente no solo (tempo de degradação de 75 dias), no entanto sua degradação gera metabólitos de maior relevância para a contaminação ambiental, sendo considerado como micropoluinte segundo a International union of pure and applied chemistry [Iupac] (2020).

Os principais efeitos negativos dos agrotóxicos, em específico dos herbicidas, são a contaminação de águas superficiais e subterrâneas promovida pela sua movimentação no solo por lixiviação ou escoamento superficial, podendo gerar graves problemas ambientais (Carpio et al., 2020). Diversos estudos buscam compreender a diminuição da qualidade de águas subterrâneas, em função da contaminação por herbicidas (Correia et al., 2020). Desta forma, é de extrema importância estudar o risco de contaminação por esses insumos, bem como entender a dinâmica no ambiente, permitindo que medidas de controle sejam adotadas, garantindo o equilíbrio do ecossistema (Cortez et al., 2019).

O comportamento de retenção e mobilidade dos herbicidas no solo são governados pelos processos de sorção e dessorção cuja extensão depende das propriedades do solo, principalmente da mineralogia do solo, óxidos e hidróxidos de argila (Agbaogun et al., 2020), matéria orgânica e das características físico-químicas das moléculas. Desta forma, o uso de estratégias tecnológicas para reduzir o risco ambiental da aplicação de herbicidas tornou-se indispensável. Fundamentado no impacto ambiental desses contaminantes e na melhoria da eficiência de controle, é crescente a tendência de adicionar ao

solo resíduos que possam promover a sorção ou auxiliar na sua degradação (Benito et al., 2018).

O biochar é um material rico em carbono produzido pelo processo de pirólise (em ambientes com pouco ou nenhum suprimento de oxigênio), semelhante ao processo de produção de carvão vegetal (Lehmann & Stephen, 2009). Além de promover melhorias na qualidade do solo, esse material é capaz de aumentar a adsorvidade de herbicidas no solo, devido à grande área superficial específica, alta porosidade e elevada capacidade de troca iônica. Estudos têm demonstrado que a adição de biochar no solo pode ser considerada uma solução com potencial para reduzir problemas de contaminação de solos e água por herbicidas, além de proporcionar a adição direta de nutrientes ao solo (Aahmad et al., 2014).

A eficiência de sorção do biochar depende da biomassa utilizada e das condições do processo de pirólise. Embora existam publicações científicas com resultados que permitem concluir que o biochar pode ajudar a mitigar a contaminação por herbicidas no solo, é necessário maior entendimento de suas propriedades em termos de capacidade de adsorção e dos mecanismos de adsorção de produtos químicos no solo (Silva et al., 2018). Neste sentido, objetivou-se avaliar o potencial de sorção do biochar produzido a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro em função das doses de atrazina.

Material e métodos

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação, localizada na Universidade Federal de Uberlândia, estado de Minas Gerais, no município de Monte Carmelo. As coordenadas geográficas são 48° 43' 37" S e 47° 31' 28" W e possui altitude média de 900 metros. O solo utilizado no ensaio foi coletado na profundidade 0,0 – 0,20 m, cujas propriedades apresentaram os seguintes resultados: pH em água: 6,4; CO: 9,0 g kg⁻¹; e H⁺ Al³⁺, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SB, CTC efetiva: 20,2 mmol_c dm⁻³; 1,2 mg dm⁻³; 5,3 mmol_c dm⁻³; 12,0 mmol_c dm⁻³; 2,0 mmol_c dm⁻³; 19,7 mmol_c dm⁻³; 20,20 mmol_c dm⁻³, respectivamente e V%: 32, sendo classificado como LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (Santos et al., 2018), onde não houve nenhum tipo de correção do solo.

O biochar utilizado na composição dos tratamentos foi produzido a partir dos resíduos do beneficiamento do fruto do cafeeiro (exocarpo e endocarpo), obtidos da cafeicultura do município de Monte Carmelo – MG. A produção partiu da pirólise de 9,500 kg de resíduos submetido a uma temperatura de 500 °C, pelo processo de pirólise lenta, em forno térmico com dois cilindros, o qual foi baseado num modelo utilizado pelos agricultores tailandeses (Prakongkep et al., 2015).

O delineamento experimental aplicado foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 x 8 com três repetições, totalizando 96 observações. O primeiro fator avaliado foi a concentração de biochar da palha do fruto do cafeeiro (0,0; 0,9; 1,8 e 2,7 % m⁻¹), aplicados na superfície do substrato e o segundo fator a concentração do ingrediente ativo de herbicida atrazina (0; 250; 500; 750; 1000; 1500; 3000 e 4000 g ha⁻¹).

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado utilizando 20 mg dos materiais adsorventes sendo a casca e palha do cafeeiro (*in natura*) e biochar em 20 mL de solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH inicial (1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 8,00; 9,00 10,00; 11,00; 12,00), ajustado com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. As soluções foram mantidas por 24 horas de agitação, depois os valores finais de pH das soluções foram medidos (Oh et al., 2012).

O espectro na região do infravermelho do resíduo *in natura* e do biochar (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm), foi obtido empregando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada Fourier, Marca Shimadzu, Modelo FTIR Prestige-21. As amostras foram prensadas (pressão 20 kN) na forma de pastilha de KBr na proporção de 100:1 (m/m) KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de números de onda entre 4000 e 500 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra.

A determinação da sorção do herbicida atrazina foi realizada conforme metodologia descrita por Vivian et al. (2007). Os vasos foram preenchidos com terra fina seca ao ar (TFSA), coletados na profundidade 0,0 – 0,20 m. Foram semeadas três sementes de pepino (*Cucumis sativus* L.) por vaso, utilizado como planta bioindicadora. Os vasos foram irrigados diariamente, considerando a capacidade máxima de retenção de água do solo, sendo a mesma mantida em 75% durante todo o experimento. Aos

12 dias após a emergência, foi realizado o desbaste e em seguida o biochar foi aplicado na superfície. Aos 15 dias após a emergência foi aplicado o herbicida atrazina nas diferentes concentrações, diluídas em água com volume final de 50 mL, utilizando uma proveta graduada de 250 mL.

Aos 28 dias após a aplicação do herbicida atrazina, foram realizadas as leituras de clorofila (CL) com clorofilômetro (SPAD-502) e comprimento da parte aérea (CPA) (determinado a partir da base do coleto até o ápice da folha mais velha). Os valores de CPA e CL foram transformados em porcentagem relativa em relação a testemunha (tratamento sem herbicida atrazina). Sendo submetidos à análise estatística, utilizando-se o modelo log-logístico não linear proposto por Freitas et al. (2014) (Equação 1). O software da Foundation for Statistical Computing (R Core Team, 2016) foi utilizado nas análises estatísticas.

$$\text{Equação (1)} \quad Y = C + \frac{D - C}{1 + \frac{(X)^b}{C_{50}}}$$

Em que C e D correspondem ao nível máximo e mínimo da curva de dose-resposta; b , a declividade da curva em torno do C_{50} ; e C_{50} , à dose resposta referente à redução de 50% de clorofila e comprimento da parte aérea da planta bioindicadora (Souza, 1994).

A partir dos valores obtidos de C_{50} para cada dose de biochar, calculou-se a relação sorção (RS) do solo contendo biochar em relação à resposta obtida pelo solo sem adição de biochar (Equação 2).

$$RS = \frac{C_{50 \text{ solo com biochar}} - C_{50 \text{ solo sem biochar}}}{C_{50 \text{ solo sem biochar}}}$$

Resultados e discussão

Segundo Jia et al. (2013), os valores de pH modificam as propriedades da superfície do biochar e as formas moleculares de herbicida em solos, portanto, este é um fator importante que afeta o processo de sorção de herbicida. Assim, o estudo das cargas elétricas, em específico a determinação do pH ponto de carga zero (PCZ) é de fundamental importância para o entendimento

do processo de sorção do herbicida no solo com aplicação de biochar. O valor do pH_{PCZ} do biochar e do resíduo *in natura* do fruto do cafeeiro (Figura

1 e 2), obtidos no ponto de interseção ($pH_{final} - pH_{inicial} = 0$) foram 7,17 e 6,64, respectivamente.

Figura 1- Variação do pH_{final} em função do $pH_{inicial}$. Resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (A); biochar (B).

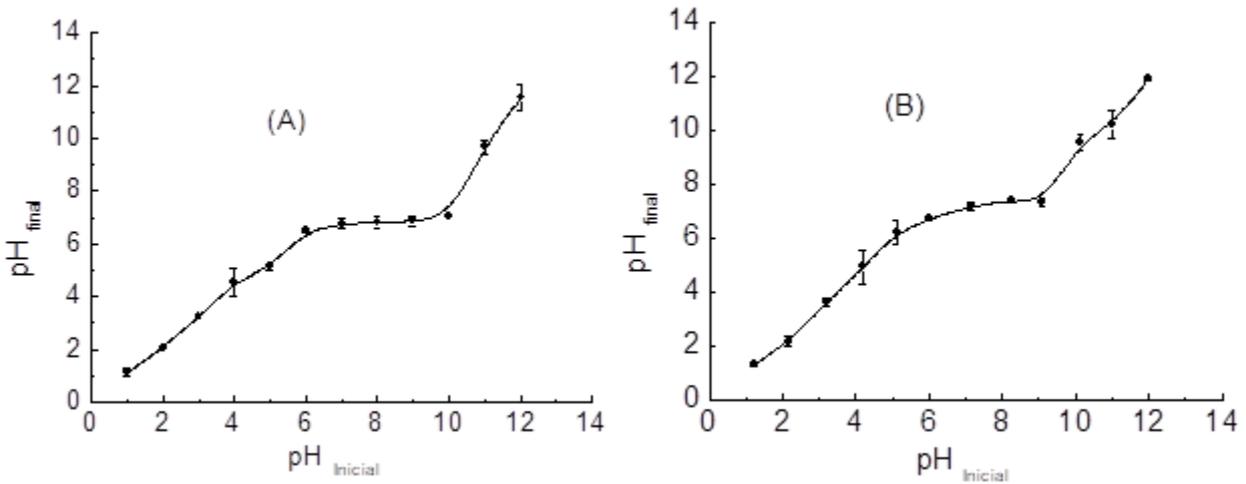
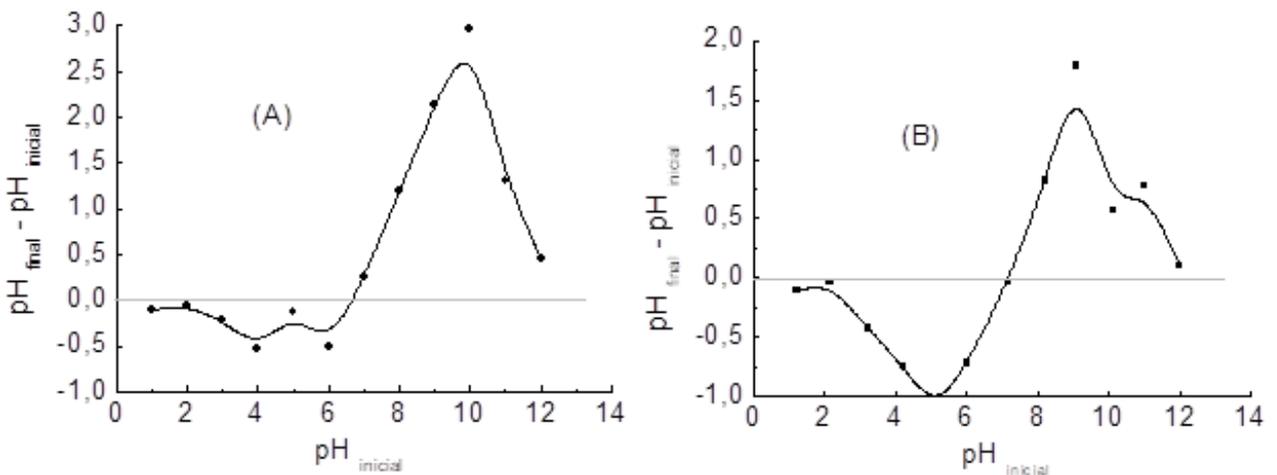


Figura 2 - Comportamento dos valores de $pH_{final} - pH_{inicial}$ em função do $pH_{inicial}$ do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (A); biochar (B).



Os dois materiais, resíduo *in natura* e biochar, quando colocados em ambientes onde o pH seja superior ao pH_{PCZ} , o material apresentará na sua superfície acúmulo de carga negativa, e

em ambiente onde o pH for menor que o valor do pH_{PCZ} , por exemplo, quando adicionado ao solo, com valor de pH 6,40, haverá predominância de carga superficial líquida positiva, o que pode

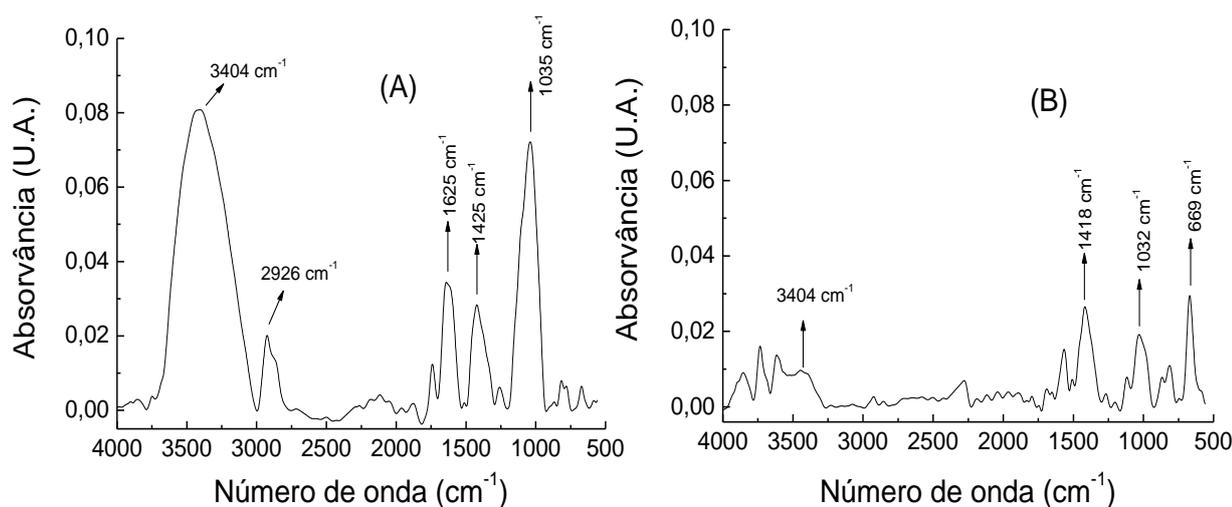
favorecer a sorção de espécies químicas com densidade de carga negativa.

O efeito do pH do solo na sorção da atrazina pelo biochar depende da repulsão eletrostática e da atração entre ambos que ocorrem devido à protonação e desprotonação de grupos funcionais na superfície do biochar (De & Satyavathi, 2019). Assim, o pH desempenha um papel significativo na sorção da atrazina no biochar. Em solução aquosa, triazinas como a atrazina existem na forma neutra ou protonada, dependendo do pKa do composto (o pKa da atrazina é 1,70) e do pH do sistema (Addorisio et al., 2011). O pH de 6,40 da solução do solo utilizado no experimento é maior que o pKa da atrazina, resultando na sua protonação. Como a atrazina é uma base fraca, essas moléculas são adsorvidas como espécies neutras e protonadas,

geralmente na faixa de pH de 5 a 9, ou em pH baixo pode levar à formação de seus cátions de triazina (Oliveira et al., 2001). Portanto, a formação de cátions triazina em meios ácidos, como por exemplo o pH do solo utilizado no experimento, aumenta a interação da atrazina com a superfície carregada negativamente do biochar por atração eletrostática, o que melhora a afinidade de sorção do biochar pela Atrazina (Zheng et al., 2010).

Os grupos funcionais predominantes no material adsorvente, identificados por infravermelho por transformada Fourier, desempenham um papel fundamental na avaliação do processo de sorção. A análise FTIR do resíduo *in natura* e biochar (Figura 3) foram obtidos em KBr e observados de 4000 e 500 cm^{-1} .

Figura 3 - Espectro de infravermelho. Resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (A); biochar (B).



O espectro de biochar (Figura 3 B) foi diferente do espectro do resíduo *in natura* (Figura 3 A), onde observa-se vários grupos funcionais nas superfícies envolvidos na sorção de atrazine. A banda em 3404 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento da hidroxila (OH) presentes no resíduo e não identificada no biochar. A não identificação dessa banda no biochar pode ser atribuída ao fato da desidratação do resíduo pelo aumento da temperatura, durante o processo de pirólise, bem como pode ser atribuída à decomposição do material lignocelulósicos pelo mesmo processo,

principalmente de celulose e hemicelulose que possuem, em suas estruturas, grande quantidade de grupos OH. As bandas em aproximadamente 2926 cm^{-1} , C-H, pode ser atribuídas ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos $-\text{CH}_2$ presentes na celulose e hemicelulose (Cantrell et al., 2012).

Conforme descrito por Li e Chen (2018), a presença da banda em 1625 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento, C=C, de grupos aromáticos, e o fato da mesma não ser identificada no espectro do biochar foi devido a temperatura do processo de pirólise. A presença

de 1425 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos (C=C) de grupos aromáticos isolados da lignina (Alves, 2011). A banda em 1035 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , segundo Chellappan et al. (2018) refere-se a estiramentos de grupos funcionais específicos da celulose e a diminuição da intensidade desta banda é um indício da diminuição de celulose ocasionada pelo processo de pirólise. A banda em 669 cm^{-1} que não é identificada no espectro do resíduo e está presente no espectro do biochar, pode ser atribuída a ligações Fe-O, confirmando a presença de ferro na forma de óxido no biochar (Mohan et al., 2011 & Yang et al., 2018).

Os resultados da análise de variância apresentaram interação significativa ($p > 0,05$) entre os fatores doses de biochar e de atrazina,

portanto influenciam de forma conjunta a sorção do herbicida no solo (Tabela 1). Essa interação entre fatores também foi observada nos resultados de Graber et al. (2012), ao avaliarem a adição de biochar no solo visando o aumento na sorção de herbicidas. Segundo Gomes (2009), os valores do coeficiente de variação obtidos para as variáveis comprimento da parte aérea (CPA) e clorofila (CL) podem ser classificados como médio (10 e 20%) e alto (20 e 30%), respectivamente. Conforme relatado por Leite et al. (2016), esses valores de coeficiente de variação mais elevados podem ser atribuídos às situações não controladas, pelo fato de os fatores avaliados possuírem característica quantitativa, sendo bastante influenciadas pelo ambiente.

Tabela 1 - Síntese da análise de variância para as variáveis clorofila (CL) e comprimento da parte aérea (CPA).

Fontes de Variação	Valores de F	
	CL	CPA
Biochar (B)	79.52*	5,48*
Atrazina (A)	833.39*	15,76*
Interação BxA	56.77*	1,52*
CV (%)	23.32	17,84

*Significativo ou ns não significativo a 5 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.

Os valores médios para as variáveis teor relativo de clorofila (CL) e comprimento da parte aérea (CPA) para os diferentes tratamentos em função das doses de biochar e herbicida atrazina, foram apresentados na (Tabela 2). A concentração de biochar, promoveu alterações no teor relativo de clorofila (CL) apenas para 500 g ha^{-1} de atrazina, enquanto que para a variável, comprimento da parte aérea, verificou-se diferenças a partir de 1000 g ha^{-1} de atrazina. Resultados semelhantes foram encontrados por Lei et al. (2019) ao estudar a influência de biochar sobre a migração do produto de degradação de pesticidas tricloro piridional no solo.

As curvas de porcentagens de CL e CPA da planta bioindicadora após 28 dias de cultivo em função das doses de atrazina aplicadas ao solo com diferentes concentrações de biochar,

em relação à testemunha sem aplicação de herbicida, estão apresentadas nas Figuras 4 e 5, e as equações ajustadas para as curvas de sorção do herbicida nas diferentes concentrações de biochar são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. As concentrações de atrazina capazes de reduzir 50% de CL das plantas de pepino (C_{50}) e, também as relações de sorção do herbicida entre as diferentes concentrações de biochar e a testemunha, foram diferentes entre as concentrações de biochar (Figura 4 A-D). Segundo Wang et al. (2020), esse comportamento está relacionado com as interações do herbicida atrazina com as características físicas e químicas do biochar, apresentando o valor da capacidade máxima de adsorção.

Tabela 2 - Valores médios para variável clorofila (CL) e comprimento da parte aérea (CPA) em função de doses de biochar e atrazina.

Clorofila				
Atrazina (g ha ⁻¹)	Biochar (% m m ⁻¹)			
	0,0	0,9	1,8	2,7
0	35,2 Aa	37,8 Aa	36,0 Aa	32,5 Aa
250	25,0 Aabc	24,4 Ab	29,1 Aab	28,7 Aab
500	13,7 Cbcd	19,7 BCbc	26,3 ABabc	32,0 Aab
750	26,1 Aab	26,3 Aab	20,1 Abc	27,0 Aab
1000	13,0 Acd	19,2 Abc	22,4 Abc	22,9 Aab
1500	16,5 Abcd	21,6 Ab	14,1 Ac	19,8 Abc
3000	13,4 Acd	17,8 Abc	18,1 Abc	8,7 Acd
4000	5,3 ABd	8,26 ABc	14,4 Ac	3,4 Bd

Comprimento da parte aérea				
Atrazina (g ha ⁻¹)	Biochar (% m m ⁻¹)			
	0,0	0,9	1,8	2,7
0	5,3 Aa	4,5 Aab	5,4 Aa	4,5 Aa
250	5,1 Aa	6,0 Aa	4,6 Aab	5,0 Aa
500	4,8 Aab	5,9 Aa	4,7 Aab	4,4 Aa
750	4,7 Aab	4,8 Aa	4,9 Aab	3,7 Aa
1000	3,1 Bbc	4,7 Aa	4,3 ABabc	3,7 ABa
1500	2,4 Bc	4,5 Aab	3,9 ABabc	3,6 ABa
3000	3,9 Aabc	2,0 BCc	3,2 ABbc	1,1 Cb
4000	2,7 Ac	2,8 Abc	2,6 Ac	0,5 Bb

Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade para variável atrazina e médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade para a variável biochar.

Tabela 3 - Equações de regressão log-logísticas ajustadas e coeficientes de determinação de CL do pepino (*Cucumis sativus* L.) aos 28 dias após a emergência, em diferentes concentrações de biochar: 0,0 % (A); 0,9 % (B); 1,8% (C) e 2,7% (D), tratados com doses crescentes de herbicida Atrazina.

Biochar (% m/m)	Equação de regressão	r	C ₅₀	RS
0,0	$Y = 17,06 + ((97,79 - 17,06)/1 + (x/570,92))^{1,000}$	0,78	830,2	---
0,9	$Y = 29,13 + ((96,33 - 29,13)/1 + (x/486,75))^{1,000}$	0,78	1082,1	0,303
1,8	$Y = 36,05 + ((100,39 - 36,05)/1 + (x/577,69))^{1,000}$	0,96	1967,3	1,370
2,7	$Y = 31,49 + ((98,26 + 31,49)/1 + (x/2591,93))^{1,611}$	0,98	1871,9	1,255

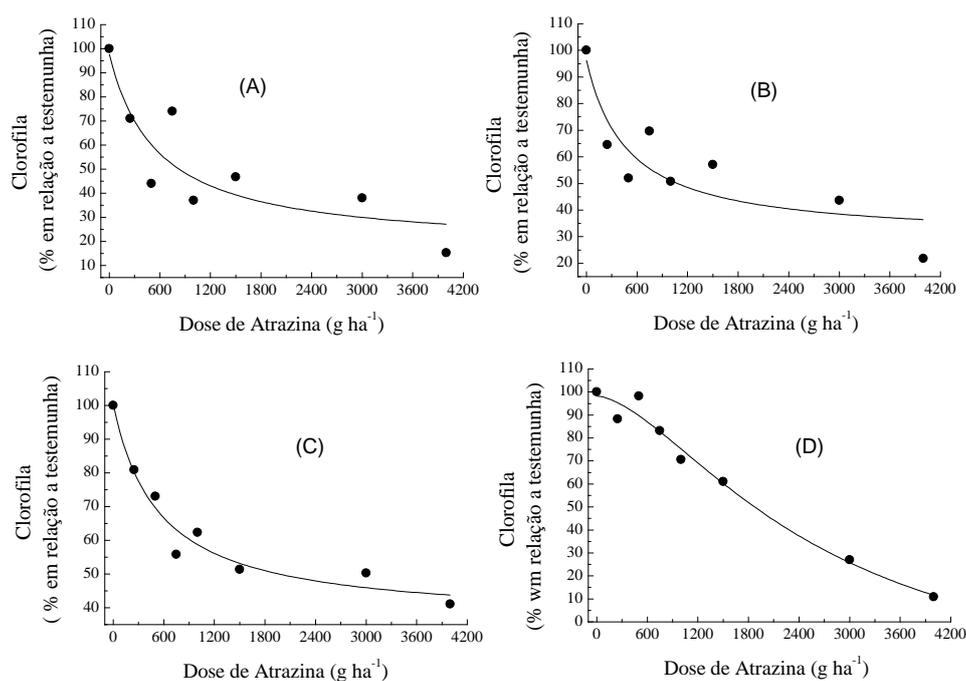
X= Dose de Atrazina (g ha⁻¹), Y= Clorofila (% em relação a testemunha), C₅₀= Dose necessária para redução de 50% da característica avaliada, RS= Relação de Sorção.

Tabela 4 - Equações de regressão ajustadas e coeficientes de determinação do CPA do pepino (*Cucumis sativus* L.) aos 28 dias após a emergência, em diferentes concentrações de biochar: 0,0 % (A); 0,9 % (B); 1,8% (C) e 2,7% (D), tratados com doses crescentes de herbicida Atrazina.

Biochar (% m/m)	Equação de regressão	r	C ₅₀	RS
0,0	$Y = 48,69 + ((95,91 - 48,69)/1 + (x/882,18))^{10,49}$	0,98	1239,4	---
0,9	$Y = 46,34 + ((117,92 - 46,34)/1 + (x/1790,06))^{4,465}$	0,85	3452,3	1,785
1,8	$Y = -14,07 + ((96,00 + 14,07)/1 + (x/5461,90))^{1,000}$	0,96	3921,7	2,164
2,7	$Y = -67,00 + ((104,40 + 67,00)/1 + (x/3526,79))^{1,59}$	0,96	2178,3	0,758

X= Dose de Atrazina (g ha⁻¹), Y= Clorofila (% em relação a testemunha), C₅₀= Dose necessária para redução de 50% da característica avaliada, RS= Relação de Sorção.

Figura 4 - Porcentagem relativa de clorofila (CL), em relação a testemunha, em diferentes concentrações de biochar: 0,0 % (A); 0,9 % (B); 1,8% (C) e 2,7% (D), tratados com doses crescentes de herbicida atrazina.



Esse comportamento fica mais evidente quando se analisa os dados da Tabela 3, que expressam a relação de sorção encontrada para as diferentes concentrações de biochar.

As concentrações que apresentaram a maior capacidade de sorver a atrazina foram de 1,8 % e 2,7 % m m⁻¹, indicando que o biochar apresenta forte efeito sobre a adsorção da atrazina, que apresentou uma relação de sorção de 1,370 e 1,255 g ha⁻¹ respectivamente. Por

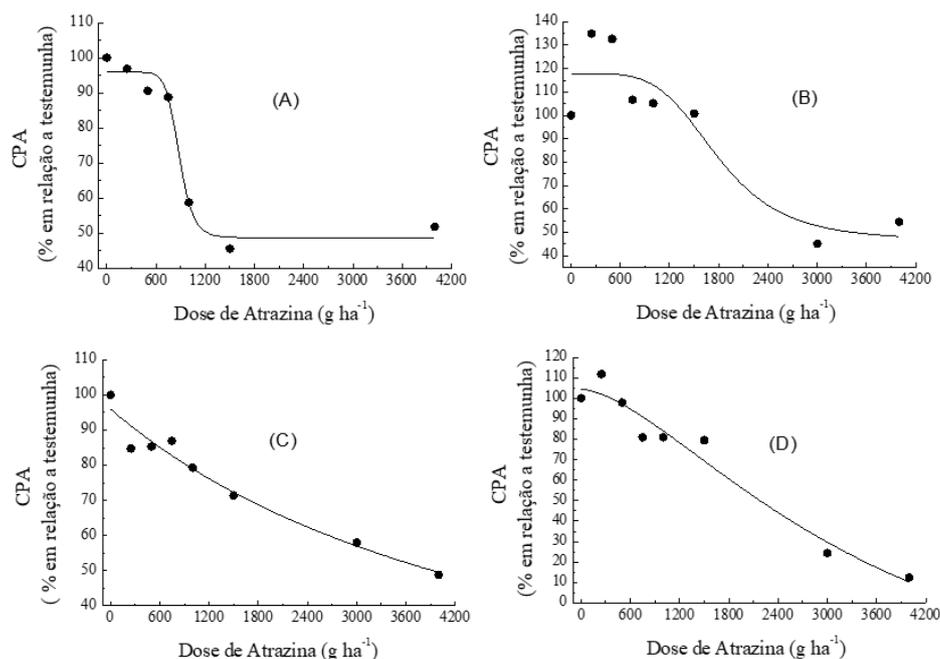
outro lado, a menor relação de sorção foi observada para biochar na concentração de 0,9 % m m⁻¹, com menor eficiência de adsorção.

A aplicação de atrazina em solo com biochar nas doses 0,9 e 1,8% proporcionaram maiores valores de CPA, em relação aos demais tratamentos (Figura 5 B-C). Esses materiais carbonáceos, possuem elevada capacidade de sorção, por possuir grande área superficial específica, promovendo ainda aumento da

adsorção de herbicidas e retenção de nutrientes a serem disponibilizados às plantas (Laird et al., 2010). Esses resultados corroboram com aqueles descrito por Romero et al. (2018) ao observar

aumento da parte aérea das plantas bioindicadoras com o aumento das concentrações de biochar (solo + 1,5% biochar) nos solos tratados.

Figura 5 - Porcentagem relativa do comprimento da parte aérea (CPA), em relação a testemunha, em diferentes concentrações de biochar: 0,0 % (A); 0,9 % (B); 1,8% (C) e 2,7% (D), tratados com doses crescentes de herbicida atrazina.



Ao analisar as equações de regressão da (Tabela 4), observamos melhor desenvolvimento de planta na concentração de 1,8% m m⁻¹, relacionando-se com a redução da disponibilidade do herbicida neste tratamento. Corroborando com os dados encontrado por Mendes et al. (2019), ao estudar o efeito do biochar na sorção e mobilidade do diclosulam e pendimetalina em Latossolo.

Os valores das constantes da relação de sorção (RS), demonstram que o biochar tem capacidade de sorver o herbicida atrazina, sendo que a máxima sorção foi obtida para 1,8% de biochar de palha do fruto do cafeeiro, onde os valores de RS foram de 1,370 e 2,164 g ha⁻¹, para as variáveis, CL e CPA, respectivamente, indicando que o biochar apresenta potencial para ser utilizado em áreas com contaminação por herbicida atrazina, apresentando características

para remoção de contaminantes de água e solo (Wang et al., 2020).

Conclusões

O biochar apresentou características de pH_{PCZ} e presença de grupos funcionais que contribuíram para o processo de sorção do herbicida atrazina no solo, onde para as variáveis CL e CPA para a concentração de 1,8% m/m de biochar, observou maiores valores sorção, 1,4 (r²=0,96) e 2,2 (r²=0,96), respectivamente. Portanto, o biochar produzido a partir do resíduo de beneficiamento do fruto do cafeeiro apresenta potencial de ser aplicado na sorção de atrazina no solo.

Referências

- Addoriso, V., et al. (2011). Decontamination of waters polluted with simazine by sorption on mesoporous metal oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 196 (1), 242-247.
- Agbaogun, B. K., & Fischer, K. (2020). Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192 (212), 192-212.
- Aahmand, M., et al. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99 (1), 19-33.
- Alves, R. E. (2011). *Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução* (115f). Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- Benito, J. M. M., et al. (2018). Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. modelling of the leaching process. *Geoderma*, 313 (1), 205-216.
- Cantrell, K. B., et al. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Carpio, M. J., et al. (2020). Mobility monitoring of two herbicides in amended soils: a field study for modeling applications. *Journal of Environmental Management*, 260 (1), 1-12.
- Chellappan, S., et al. (2018). Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26 (12), 2654-2663.
- Correia, N. M., Carbonari, C. A., & Velini, E. D. (2020). Detection of herbicides in water bodies of the samambaia river sub-basin in the federal district and eastern Goiás. *Journal of Environmental Science and Health, Part b*, 55 (6), 1-9.
- Cortez, A. O., et al. (2019). Sorption and desorption of ametryn in diferente types of soils. *Bioscience Journal*, 35 (6), 1718-1727.
- De, D., Aniya, V., & Satyavathi, B. (2019). Application of an agro-industrial waste for the removal of as (iii) in a counter-current multiphase fluidized bed. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (1), 279-294.
- Freitas, M. A. M., et al. (2014). Sulfentrazone sorption in diferente types of soil by bioassays. *Planta Daninha*, 32 (2), 385-392.
- Foundation for Statistical Computing. (2016). *R Core Team: A language and environment for statistical computing*. Recuperado de <https://www.r-project.org/>.
- Gomes, F. G. (2009). *Curso de estatística experimental* (451p). Piracicaba: FEALQ.
- Graber, E. R., et al.. (2012). High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. *Plant Soil*, 353, 95-106.
- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais. (2020). *Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins*. Recuperado em 14 ,julho, 2020, de <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>.
- International union of pure and applied chemistry. (2020). *Global availability of information on agrichemicals*. Recuperado em 14 ,Julho, 2020, de <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/reports/614.htm>.
- Jia, M., et al. (2013). Effects of ph and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, 136, 87-93.
- Laird, D., et al. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158 (3-4), 436-442.
- Lehmann, J., & Stephen, J. (Edited) (2009). *Biochar for environmental management: science,*

- technology and implementation* (944p). London: Earthscan.
- Lei, W., & Zhou, X. (2019). Influence of biochar on migration of pesticide degradation product trichloro pyridinol in soil. *Nongye Gongcheng Xuebao*, 35 (10), 173-180.
- Leite, W. S., et al. (2016). Estimativas de parâmetros genéticos, correlações e índices de seleção para seis caracteres agrônômicos em linhagens f8 de soja. *Comunicata Scientiae*, 7 (3), 302-310.
- Li, S., & Chen, G. (2018). Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. *Waste Management*, 78, 198-207.
- Mendes, K. F., et al. (2019). Natural biochar effect on sorption-desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. *Geoderma*, 347, 118-128.
- Mohan, D., et al. (2011). Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 172 (2-3), 1111-1125.
- Oh, T. K., et al. (2012). Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase. *Water, Air & Soil Pollution*, 223 (7), 3729-3738.
- Oliveira Jr., R. S., Koskinen, W. C., & Ferreira, F. A. (2001). Sorption and leaching potential of herbicides on brazilian soils. *Weed Research*, 41(1), 97-110.
- Prakongkep, N., Gilkes, R. J., & Wiriyakitnateekul, W. (2015). Forms and solubility of plant nutrient elements in tropical plant waste biochars. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 178 (5), 732-740.
- Reis, R. M., et al. (2019). Effects of weed management and plant arrangements on yield index of sweet sorghum. *Bioscience Journal*, 35 (4), 983-991.
- Romero, A. C., et al. (2018). Potential of sugar cane biochar to reduces contaminated soils by pesticides. *Cadernos de Agroecologia*, 13 (1), 1-6.
- Santos, H. G., et al. (2018). *Sistema brasileiro de classificação de solos* (353p). Brasília: Embrapa Solos.
- Silva, M. R. F., et al. (2018). Impact of percentage and particle size of sugarcane biochar on the sorption behavior of clomazone in red latosol. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 90 (4), 3745-3759.
- Souza, A. P. (1994). *Atividade de oxyfluorfen, 2,4-d e glyphosate em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico*. (71f). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.
- Vivian, R., et al. (2007). Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 25 (1), 111-124.
- Wang, P., et al. (2020). Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 702, 134767.
- Yang, F., et al. (2018). Corn straw-derived biochar impregnated with α -feooH nanorods for highly effective copper removal. *Chemical Engineering Journal*, 348, 191-201.
- Zheng, W., et al. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal Hazard Mater*, 181(1-3), 121-126.

Recebido em: 22/07/2020

Aceito em: 21/09/2020