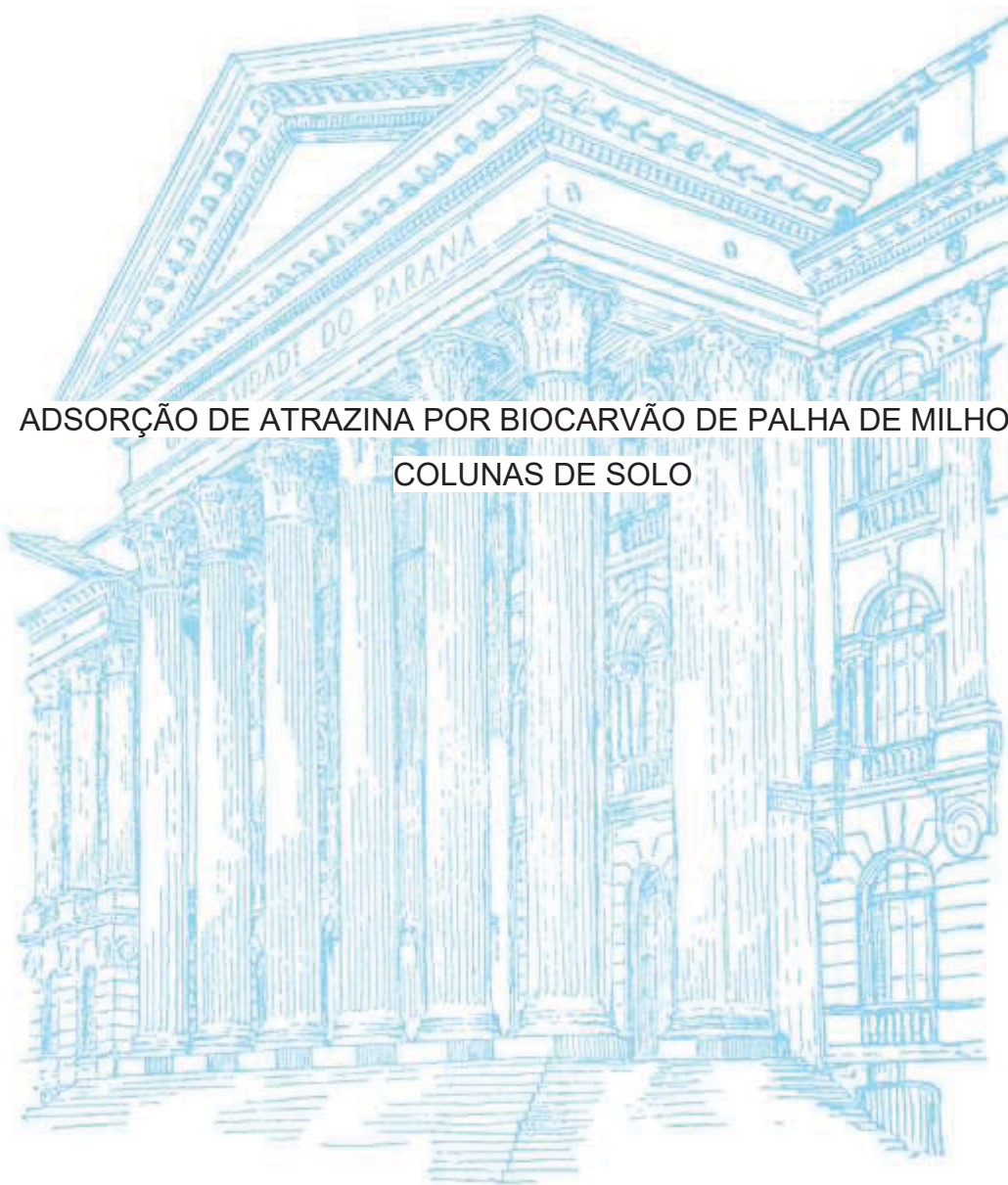


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – SETOR PALOTINA

CAMILA JUSSARA SCHMIDT

ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÃO DE PALHA DE MILHO EM
COLUNAS DE SOLO



PALOTINA

2019

CAMILA JUSSARA SCHMIDT

ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÃO DE PALHA DE MILHO EM
COLUNAS DE SOLO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Biotecnologia, no Curso de Pós-Graduação em Biotecnologia, Setor Palotina, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Jonathan Dieter
Coorientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio
Coorientadora: Dra. Danielle Medina Rosa

PALOTINA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S349 Schmidt, Camila Jussara
Adsorção de atrazina por biocarvão de palha de milho em
colunas de solo / Camila Jussara Schmidt – Palotina, 2019.
49f.

Orientador: Jonathan Dieter
Coorientador: Silvio Cesar Sampaio
Coorientadora: Danielle Medina Rosa
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia.

1. Poluição do solo. 2. Elution curves. 3. Herbicide. 4.
Triazines. I. Dieter, Jonathan. II. Sampaio, Silvio Cesar. III.
Rosa, Danielle Medina. IV. Universidade Federal do Paraná.
V. Título.

CDU 631.4



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOTECNOLOGIA -
40001010003P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOTECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição de dissertação do Mestrado de **CAMILA JUSSARA SCHMIDT** intitulada: **Adsorção de atrazina por biocharvão de palha de milho em colunas de solo**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, isto de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

PALOTINA, 13 de Junho de 2019.

JONATHAN DIETER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (Unioeste)

RALPHO RONALDO DOS REIS

Avaliador Externo (Unioeste)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, pela família e amigos que sempre estiveram ao meu lado, pelas oportunidades que tive durante a graduação e ao sucesso alcançado em todas atividades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jonathan Dieter e aos meus coorientadores, Prof. Dr. Silvio César Sampaio e Dra. Danielle Medina Rosa, pelo incentivo, orientação e por todos os conhecimentos transmitidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, da UFPR, setor Palotina, juntamente com seu corpo docente, especialmente a coordenadora Prof. Dra. Ivonete Rossi Bautitz, que transmitiram a mim todo o conhecimento, prestatividade nas mais diversas horas e apoio para que hoje eu vislumbrasse um horizonte superior.

À UNIOESTE, campus de Cascavel, pela parceria e disponibilidade de infraestrutura, equipamentos e laboratórios utilizados nesta pesquisa.

À minha família, meus pais Adir e Vanderléia, meu irmão Eduardo, e meu filho Gabriel, que tanto me incentivaram e apoiaram, suportando todas as crises de nervos, pelas preocupações e ajudas durante todo o tempo de estudo.

Aos amigos do PGB e PGEAGRI, pelos momentos juntos e pela convivência diária, sempre me apoiando para enfrentar os obstáculos. Em especial aos meus amigos Juliano Lorenzetti e Maikon Danilussi, pelo convívio e pelas inúmeras vezes as quais me ajudaram no campo ou em sala de aula enquanto estive em Palotina. Ao meu amigo Floriano Suszek, pelo apoio e tempo disponibilizado para realização deste trabalho. E às minhas amigas Mariana Sbizzaro e Ariane Spiassi, que colaboraram tanto para que minha temporada na Unioeste fosse mais familiar.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão de bolsa e auxílio financeiro.

E a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta formação, o meu muito obrigado.

*“O sucesso é a soma de pequenos
esforços repetidos dia após dia.”*

Robert Collier

RESUMO

A necessidade em aumentar a produção de alimentos motivou a busca de tecnologias capazes de proporcionar maior rendimento por área. Como consequência, essa demanda difundiu o uso de defensivos agrícolas no Brasil, o que pode acarretar no aumento dos impactos sobre os ecossistemas. A atrazina é um herbicida amplamente utilizado em controle de infestações predominantes de folhas largas e presença de gramíneas sensíveis em culturas agrícolas como milho, sorgo e cana de açúcar. Possui alta mobilidade no solo, sendo tóxico para os organismos aquáticos, plantas e seres humanos. Portanto, técnicas de remoção do solo para atender requisitos de qualidade ambiental devem ser empregadas. Assim, a adsorção de pesticidas por biocarvões se torna opção viável, já que sua utilização pode mitigar os impactos ambientais causados. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo verificar o potencial de adsorção de atrazina por biocarvão sintetizado de palha de milho em coluna de solo indeformado e deformado. Para isto, o experimento foi conduzido em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), totalizando 16 ensaios (coluna deformada com biocarvão, coluna deformada sem biocarvão, coluna indeformada com biocarvão e coluna indeformada sem biocarvão). Os tratamentos com biocarvão receberam uma quantidade de 5 ton ha⁻¹ e todos receberam a mesma quantidade de atrazina (6,5 L ha⁻¹). O biocarvão foi caracterizado quanto as propriedades físicas e químicas, por meio de avaliação da morfologia das superfícies (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV), área superficial específica (ASEBET) e porosidade. As concentrações de atrazina foram medidas por Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC). Verificou-se que no solo indeformado houve diferença significativa na adsorção de atrazina após a aplicação do biocarvão, uma vez que reduziu a mobilidade do pesticida no solo. Porém, o método utilizado na coluna do solo deformado não se mostrou eficiente, fazendo-se necessário mais estudos voltados à essa perspectiva.

Palavras-chave: poluição do solo, curvas de eluição, herbicida, triazinas.

ABSTRACT

The need to increase food production motivated the search for technologies capable of providing greater yield per area. As a result, this demand spread the use of agricultural pesticides in Brazil, which can result in increased impacts on ecosystems. Atrazine is an herbicide widely used in pest control and prevalent presence of susceptible grasses in crops like corn, sorghum and sugar cane. Has high mobility in soil, being toxic to aquatic organisms, plants and humans Therefore, soil removal techniques to meet environmental quality requirements must be employed. Thus, the adsorption of pesticides for biochar becomes viable option, since its use can mitigate environmental impacts caused. Thus, the present study aims to verify the adsorption potential of atrazine by biochar synthesized from corn straw in an undefined and deformed soil column. For this, the experiment was conducted in a completely randomized design, totaling 16 tests (deformed column with biochar, deformed column without biochar, undisturbed column with biochar and undisturbed column without biochar). The treatments with bio-carbon received an amount of 5 ton ha⁻¹ and all received the same amount of atrazine (6,5 L ha⁻¹). The biochar was characterized based on their physical and chemical properties, by surface morphology evaluation (Scanning Electron Microscopy - SEM), specific surface area (ASEBET) and porosity. Atrazine concentrations were measured by High Performance liquid chromatography (HPLC). In the undisturbed soil, it was found that significant differences in adsorption of atrazine after application of the biochar, once reduced pesticide mobility in soil. However, the method used in soil column deformed was not efficient, making necessary more studies to this perspective.

Keywords: soil pollution, elution curves, herbicide, triazines.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA.	16
FIGURA 2. TIPO DE TRANSPORTE DOMINANTE DE ACORDO COM O NÚMERO DE PECLLET.	19
FIGURA 3. FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO	23
FIGURA 4. PROJETO DA BANCADA DE SUPORTE PARA COLUNAS DE SOLO.	25
FIGURA 5. PRÉ-MOLHAMENTO E SATURAÇÃO DO SOLO (A), INTRODUÇÃO DOS TUBOS DE PVC COM MARRETA (B) E UTILIZAÇÃO DO MACACO HIDRÁULICO SOB TRATOR (C).....	26
FIGURA 6. DESTORROAMENTO E SECAGEM DO SOLO (A), PREENCHIMENTO DA COLUNA COM SOLO (B), MEDIDA DA ALTURA DA COLUNA (C) E PESAGEM DA COLUNA (D)	27
FIGURA 7. BIOCÁRVÃO DE PALHA DE MILHO.....	28
FIGURA 8. SATURAÇÃO DA COLUNA POR GOTEJAMENTO (A) E ACONDICIONAMENTO DA COLUNA NA BANCADA (B)	30
FIGURA 9. COLETOR DE FRAÇÕES AUTOMÁTICO	30
FIGURA 10. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	34
FIGURA 11. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ATRAZINA.....	35
FIGURA 12. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO INDEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS	36
FIGURA 13. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO DEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS	37
FIGURA 14. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO INDEFORMADA E DEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS. COLUNAS DE SOLO COM BIOCÁRVÃO (A) E COLUNAS DE SOLO SEM BIOCÁRVÃO (B)..	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO SOLO UTILIZADO NO EXPERIMENTO À PROFUNDIDADES DE 0 A 10; 10 A 20; E 20 A 30 CM	24
TABELA 2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIOCÁRVÃO DE PALHA DE MILHO.....	33
TABELA 3 - PARÂMETROS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO FORNECIDOS PELO DISP. PE (NÚMERO DE PÉCLET); R (FATOR DE RETARDAMENTO); D (DISPERSIVIDADE MOLECULAR); DW (DIFUSIVIDADE DO SOLUTO EM ÁGUA); R2 (COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO)	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 DEFENSIVOS AGRÍCOLAS	15
3.1.1 Atrazina	15
3.1.2 Transporte de defensivos agrícolas no solo	16
3.2 DINÂMICA DE ÁGUA E SOLUTOS NO SOLO	16
3.2.1 Modelos de simulação de água e solutos no solo	18
3.3 REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO	20
3.3.1 Biocarvão	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	23
4.2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL	24
4.2.1 Caracterização do solo	24
4.3 CONFECÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL	25
4.4 CONSTRUÇÃO DAS PARCELAS EXPERIMENTAIS	25
4.4.1 Construção das colunas de solo indeformadas	25
4.4.2 Construção das colunas de solo deformadas	26
4.5 BIOCARVÃO	27
4.6 MONTAGEM DO EXPERIMENTO	29
4.7 ANÁLISES	31
4.7.1 Método analítico	31
4.8 DISP v1.1d	31
5 ANÁLISE DE RESULTADOS	33
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO	33
5.1.1 Propriedades físico-químicas	33
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ATRAZINA	35
5.3 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM COLUNAS DE SOLO INDEFORMADAS E DEFORMADAS	35

5.4 TRANSPORTE DE ATRAZINA ESTIMADO PELO DISP V1.1D.....	39
6 CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A atrazina é um herbicida de ação seletiva pré e pós-emergente, utilizado em controle de infestações predominantes de folhas largas e presença de gramíneas sensíveis, em culturas agrícolas de folhas estreitas, como milho, sorgo e cana de açúcar (BORRAS et al., 2010). Considerado um herbicida com alta mobilidade no solo, sendo tóxico para os organismos aquáticos, plantas e seres humanos, necessita de técnicas de remoção do solo para atender requisitos de qualidade ambiental (ROJAS et al., 2015). Pesquisas realizadas apontam que biocarvão adsorve efetivamente a atrazina, uma vez que esta é particionada em sua fase orgânica, assim como mostram que o pesticida foi hidrolisado mais rapidamente na presença de biocarvão (CAO et al., 2009; 2011). Além disso, a afinidade do biocarvão pela atrazina aumenta com a diminuição da relação sólido/solução, assim como a sorção do biocarvão para o herbicida foi favorecida pelo baixo pH (ZHANG et al., 2013).

A adsorção de agroquímicos por biocarvões se torna viável tanto do ponto de vista econômico, como do ponto de vista ambiental e social. Isso porque sua utilização pode mitigar impactos ambientais causados por contaminações com defensivos agrícolas e outros poluentes orgânicos. Além disso, os custos de produção são baixos e as técnicas envolvidas no processo são simples. O comportamento de herbicidas no solo é governado pelos processos sortivos que afetam a eficácia destes produtos, e a presença de materiais orgânicos como biocarvão é capaz de aumentar a adsorvidade de pesticidas no solo, devido à sua elevada área superficial específica e alta microporosidade (OLIVEIRA Jr., 2002; ALONSO et al., 2011; FARIAS et al., 2016).

O biocarvão é um produto proveniente do processo de pirólise da matéria orgânica em condições de pouca ou nenhuma presença de oxigênio, resultando em um produto rico em carbono (STOCKMANN, 2011). Segundo a EMBRAPA (2017), o biocarvão é um condicionador que, agregado ao solo, ajuda a melhorar suas características químicas, físicas e biológicas. Além disso, pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, tais como resíduos agroindustriais, de modo a destinar o passivo ambiental de forma correta. Para que seja considerado bom como adsorvente e condicionante de solo, o biocarvão deve apresentar estrutura interna inerte, semelhante ao grafite, que faz preservar o carbono no solo por muitos anos, e

estrutura periférica reativa, para atuar como a matéria orgânica natural do ambiente (REZENDE et al., 2011). Pesquisadores concluíram que o biocarvão pode ainda ser utilizado como um mecanismo para a mitigação das mudanças climáticas, melhorando a produção de alimentos, a reabilitação de terras degradadas e a gestão de resíduos (LEACH et al., 2012).

O biocarvão pode reduzir a lixiviação de alguns pesticidas em colunas de solo deformadas (TATARKOVÁ et al., 2013), porém, o impacto potencial na lixiviação de agrotóxicos em condições de campo é menos claro, uma vez que há interferência de fatores como a estrutura de macroporos do solo e o transporte facilitado por colóides que podem influenciar a lixiviação (CABRERA et al., 2011). Entretanto, em solos indeformados, alguns autores observaram que o impacto do biocarvão na lixiviação de vários agroquímicos depende do tipo de solo (LARSBO et al., 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção de atrazina por biocarvão de palha de milho em colunas contendo solo deformado e indeformado, utilizando metodologia experimental e obtendo os parâmetros de transporte do movimento da atrazina no perfil do solo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Desenvolver uma estrutura adequada e automatizada para o auxílio na aplicação da solução de atrazina nas colunas de solo;
- 2 Criar e avaliar as curvas de eluição em função da concentração de atrazina lixiviada das colunas de solo, comparando os resultados das colunas com solo deformado e indeformado; e
- 3 Simular os parâmetros de transporte do movimento de atrazina no solo utilizando o programa DISP v1.1d, comparando com os resultados avaliados das amostras de lixiviado das colunas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

A necessidade de maior produção de alimentos em espaços cada vez menores levou à busca de tecnologias capazes de proporcionar maior rendimento por área, o que disseminou o uso de defensivos agrícolas no Brasil, sem um controle efetivo do seu consumo. Isso pode implicar em aumento dos impactos sobre os ecossistemas aquáticos e a biota do solo (CHRISMAN, 2009). A expansão do uso de agrotóxicos no Brasil se deu nos últimos 30 anos, sendo mais expressiva na última década, quando aumentou em quase 190%, mais que o dobro referenciado pelo mercado global (CASSAL et al., 2014).

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2018), em 2008 o Brasil ocupou a primeira colocação no mercado mundial de consumidores de pesticidas. Em 2016, a comercialização de agroquímicos no país correspondeu a cerca de 550.000 toneladas de ingrediente ativo. Atualmente, existem 492 ingredientes ativos registrados no Brasil, totalizando 2110 produtos formulados para uso em atividades agrícolas, nos quais os herbicidas representam aproximadamente 35% (MAPA, 2019).

Essas substâncias são utilizadas em larga escala para prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que possam interferir na produção, processamento, armazenamento e transporte de alimentos, produtos agrícolas e seus derivados (BEDOS et al., 2002). O uso de pesticidas é influenciado por vários fatores, naturais ou não naturais, como variações climáticas, tipo e intensidade da infestação de pragas, qualidade do solo e comportamento da área plantada com as culturas (VELASCO e CAPANEMA, 2006).

3.1.1 Atrazina

A atrazina (6-chloro-4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (FIGURA 1), é pertencente ao grupo das triazinas, tem densidade $1,187 \text{ g cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ponto de fusão entre 175 e $177 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de ebulição de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e solubilidade em água é de 33 mg L^{-1} a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ (PUBCHEM, 2016). A permanência no solo varia, com valores de meia-vida entre 90 e 180 dias (QUEIROZ e MONTEIRO,

2000) e é comercializada por diferentes marcas comerciais (SILVA et al., 2007). É um herbicida derivado de uma base fraca, registrado para aplicações nas culturas como cana-de-açúcar, milho e sorgo (ANVISA, 2016), sendo absorvido mais facilmente pelas raízes das plantas daninhas, sendo transportado exclusivamente via xilema para a parte aérea. Para a maioria das culturas, a atrazina é recomendada para aplicações em pré e pós-emergência, e quando aplicado em pré-emergência, deve-se atentar para as características físico-químicas do solo, enquanto em pós-emergência deve ser aplicado em plantas daninhas recém emergidas (SILVA et al., 2007).

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA.



FONTE: PUBCHEM (2016).

3.1.2 Transporte de defensivos agrícolas no solo

A principal forma de transporte dos pesticidas pelo movimento descendente na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo, é a lixiviação (ANDRADE et al., 2011). Quando transportado para camadas inferiores, o herbicida perde a eficiência agrônômica e pode se tornar um problema ambiental, contaminando o solo e as águas subterrâneas (NETO et al., 2016). Estes produtos são responsáveis pela contaminação de diferentes compartimentos ambientais e recebem atenção especial devido à sua persistência, toxicidade e bioacumulação no solo (WANG et al., 2015), já que são constituídos por várias substâncias químicas, com diferentes grupos funcionais e mecanismos de ação, que definem seu efeito sobre alvos biológicos e sua ação danosa sobre outros organismos e ambiente (COLBOM, 2006; LAUTON-SANTOS, 2006).

3.2 DINÂMICA DE ÁGUA E SOLUTOS NO SOLO

A água presente no solo não é considerada quimicamente pura, já que a água da chuva dissolve vários solutos e pode atingir significativas concentrações ao se infiltrar e se mobilizar no perfil do solo (MARTINEZ et al., 2010). O movimento da água no solo pode ocorrer tanto em condições insaturadas, em que parte dos poros é preenchida com ar e a quantificação do movimento de água no solo é realizada pelas equações de fluxo para regime estacionário e transiente, ou em condições saturadas, quando todos os poros do solo estão preenchidos com água (LIBARDI, 2005).

O estado hidráulico de um solo pode ser definido pela quantidade de água armazenada nos poros dele e pela a energia potencial da água. Na modelagem hídrica do solo, a quantidade de água é representada com uma relação volumétrica, isto é, a fração do volume total do solo ocupada pela água contida no solo. Já a energia potencial fornece a força motriz do movimento da água, que se move a partir de pontos de maior para os de menor energia potencial (LIBARDI, 2005; ARRAES, 2014).

A facilidade que o solo tem de transportar água, quando seu valor máximo é atingido com o solo saturado é denominada condutividade hidráulica (REICHARDT, 1990). Essa propriedade pode ser alterada conforme o manejo do solo, como em solos que foram compactados por máquinas de plantio ou criação intensiva de animais, por exemplo, o que reduz tanto a capacidade de infiltração como a disponibilidade de água para as plantas. Outras características que afetam sua condutividade são a sua porosidade total, a distribuição dos espaços porosos e a sua tortuosidade. Além disso, a geometria dos poros no solo, os atributos do fluido, a densidade e a viscosidade também afetam esta condutividade (HILLEL, 1971). Quanto maior o grau de agregação do solo, menos variável torna-se a condutividade hidráulica (ELLIES et al., 1997).

O método do permeâmetro de carga constante reproduz a experiência de Darcy, que introduziu uma equação que quantificava o movimento de água no solo a partir do uso de colunas de areia saturadas com água. Este método estabelece que a quantidade de água que passa por uma unidade de tempo e de área, pelo meio poroso saturado, é proporcional ao gradiente de potencial total da água no meio. Assim, a constante de proporcionalidade foi nomeada de condutividade hidráulica do solo saturado (BERNARDES, 2005; GONÇALVES e LIBARDI, 2013). Desta forma, a infiltração vertical de solução em filtros de areia, sob condição de saturação, pode

ser simulada com a utilização de um frasco de Mariotte para manter a carga hidráulica constante.

O fluxo preferencial através de macroporos é um fator importante no controle da lixiviação de pesticidas (JARVIS, 2007), e aumenta o movimento de contaminantes pelo perfil do solo em consequência da estrutura macroporosa, que tem o potencial de influenciar o impacto do biocarvão na lixiviação de atrazina (AKHTAR et al., 2003). Desta forma, o transporte facilitado por colóides do solo pode aprimorar a mobilidade da atrazina na presença de biocarvão, já que o biocarvão apresenta partículas de tamanho coloidal capazes de se mover através dos fluxos hídricos dos poros do solo (ABIVEN et al., 2011).

Experimentos em coluna de solo demonstraram que o impacto do biocarvão na lixiviação de atrazina é limitado, muitas vezes, à eventos de pico de lixiviação, ocorrendo logo após a saturação do solo, e as maiores diferenças na lixiviação de atrazina são observadas durante este pico, com diferenças diminuindo à medida que a lixiviação continua. Isto indica que as reduções a longo prazo na lixiviação de atrazina em água subterrânea são incertas (DELWICHE et al., 2014). O fluxo preferencial apresentou altas concentrações de solutos percolados logo no início, que posteriormente foram diluídos pelo fluxo da matriz supostamente menos concentrado (DIESS et al., 2004).

Dados experimentais oriundos de ensaios de lixiviação de íons em coluna de solo, possibilitam a caracterização da mobilidade dos solutos. Utilizados em modelos físico-matemáticos, esses dados apresentam soluções de equação diferencial de transporte de solutos no solo. Os experimentos podem ser realizados em condições de laboratório ou de campo, e os resultados obtidos com base nos processos de dispersão-difusão e no retardamento do avanço dos solutos em relação ao avanço da interface entre o líquido deslocador e o deslocado (FERREIRA, 2007). A economia de tempo e de capital investido, uma vez que, experimentos de campo e laboratórios são difíceis e caros, é a principal vantagem do uso de modelos de simulação (MEDEIROS et al., 2010).

3.2.1 Modelos de simulação de água e solutos no solo

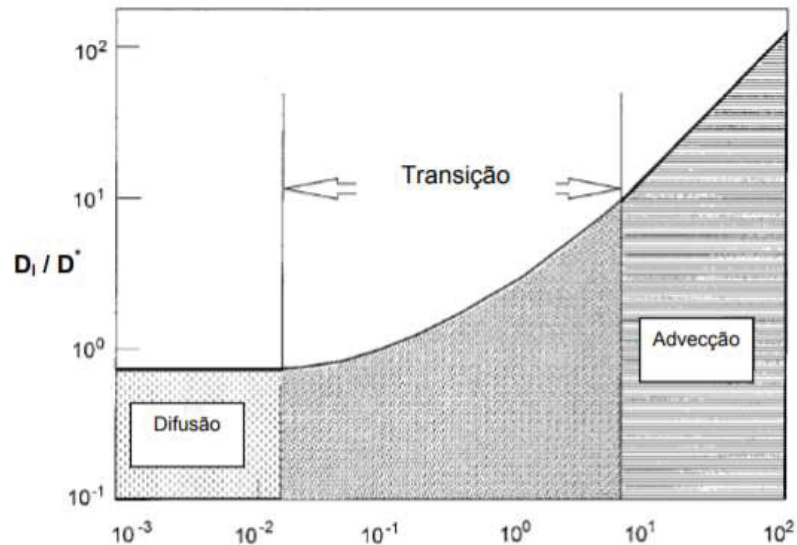
A determinação do transporte de solutos nos solos é equacionada de acordo com modelos desenvolvidos para diferentes condições de transporte. O DISP é um

dos programas computacionais aplicáveis ao cálculo dos parâmetros de transporte. Este programa gratuito que auxilia na obtenção de parâmetros de transporte de solutos no solo, a partir das curvas de efluente ou para simular, durante um processo de deslocamento de fluidos miscíveis, a variação espacial e temporal da concentração de solutos no perfil do solo e o balanço de massa a determinada profundidade no perfil (BORGES JR e FERREIRA, 2006). Estes parâmetros são o número de Peclet (Pe), que engloba o coeficiente de dispersividade (D) e o fator de retardamento (R).

Usualmente, os parâmetros dos modelos são estimados pelo ajuste dos resultados experimentais, sob determinada condição específica de fluxo (ÁLVAREZ-BENEDÍ et al., 1999). A determinação do transporte dos solutos nos solos é equacionada de acordo com modelos desenvolvidos para diferentes condições de transporte, e deve haver elevado grau de confiabilidade das variáveis de transporte envolvidas para o bom desenvolvimento dos modelos matemáticos (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

O número de Peclet é um número adimensional utilizado para identificar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transferência de solutos. Ele representa a relação entre a velocidade de transporte por advecção e por difusão molecular (GONÇALVES, 2007). Quanto à natureza dos processos físicos, pode-se dizer que quando o número de Peclet é menor que 0,01, há o domínio de fluxo difusivo; entre 0,01 e 50, há domínio do fluxo difusivo e advectivo e para Peclet maior que 50, há predomínio do fluxo advectivo de transporte de poluentes (MONCADA, 2004), conforme a FIGURA 1.

FIGURA 2. TIPO DE TRANSPORTE DOMINANTE DE ACORDO COM O NÚMERO DE PECLET.



FONTE: MONCADA (2004) adaptado YONG (2011).

O coeficiente de dispersividade é um parâmetro físico da equação de transporte de solutos no solo, e expressa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica. A dispersão é um movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução, através de poros individuais e entre poros de diferentes tamanhos, formas e direções, enquanto a difusão origina-se em resposta à existência de gradientes de concentração (NIELSEN et al., 1986), e representa a capacidade de retenção ou efeito tampão do solo para o deslocamento de determinado elemento ou composto existente (MATOS, 1995). Representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante (VALOCCHI, 1984). Tais determinações são fundamentais na descrição do deslocamento de solutos no solo por estarem intimamente relacionadas à interação solo-soluto.

As curvas de eluição têm proximidade entre os valores estimados e os obtidos experimentalmente em toda a faixa de variação e mostram a eficiência do modelo dispersivo-convectivo ao descrever a mobilidade de soluto nos solos, e a relevância de se analisar seu formato e desenvolvimento (KORF et al., 2008).

3.3 REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Para remediar o efeito de contaminação do solo por defensivos agrícolas, diversas técnicas foram desenvolvidas, tais como lavagem do solo, extração de vapor do solo e biorremediação. No entanto, estes métodos não são aplicáveis à

campos, uma vez que o solo apresenta novos problemas que surgem após sua aplicação, como altos custos de manutenção, perda de fertilidade, lixiviação de nutrientes e erosão do solo (KONG et al., 2014). A seleção da técnica, por sua vez, depende da extensão da contaminação (poluição pontual ou difusa), do tipo e concentração do pesticida a ser removido, assim como do tipo de solo, das condições climáticas e a presença de outros pesticidas e contaminantes potenciais no meio. A lavagem do solo é uma tecnologia muito eficaz para extrair pesticidas do solo, mas como uma técnica de remediação ex-situ, é altamente dispendiosa. Por isso, o uso de extratores tem aumentado no decorrer dos anos, uma vez que são ecologicamente mais aceitáveis, permitindo a manutenção das propriedades do solo (MORILLO e VILAVERDE, 2017).

3.3.1 Biocarvão

Uma maneira de reduzir a lixiviação de atrazina para a água subterrânea é aumentar a retenção deste pesticida no perfil do solo por meio do aumento da sorção. Lohmann et al. (2005) verificaram que carbono negro tem alta afinidade em sorver contaminantes orgânicos do solo, em particular a forma deste composto denominado como biocarvão, que absorve a atrazina (CAO et al., 2009; ZHENG et al., 2010). A adição de biocarvão a solos aumenta a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos, desempenhando um papel importante no controle do transporte e biodisponibilidade de contaminantes orgânicos (KHORRAM et al., 2016).

Embora tenha sido primeiramente introduzido como uma alteração do solo devido ao seu papel no sequestro de carbono, reduções de emissões de gases de efeito estufa e melhoria da fertilidade do solo, o biocarvão tem atraído atenção por sua capacidade de reduzir a biodisponibilidade de fitossanitários (ZHANG et al., 2010; CABRERA et al., 2011). Estudos comprovam que o biocarvão pode reduzir a lixiviação de atrazina em coluna de solo, mas em coluna de solo indeformadas os resultados não mostraram diferença significativa entre os tratamentos com biocarvão e sem, mostrando que a estrutura de macroporos do solo pode ter um papel significativo no controle da lixiviação de atrazina (DELWICHE et al., 2014). Além disso, a aplicação de biocarvão em solos agrícolas próximos a lagos ou corpos de

água pode reduzir a contaminação de águas subterrâneas, diminuindo assim a lixiviação de pesticidas aplicados (AHMAD et al., 2014).

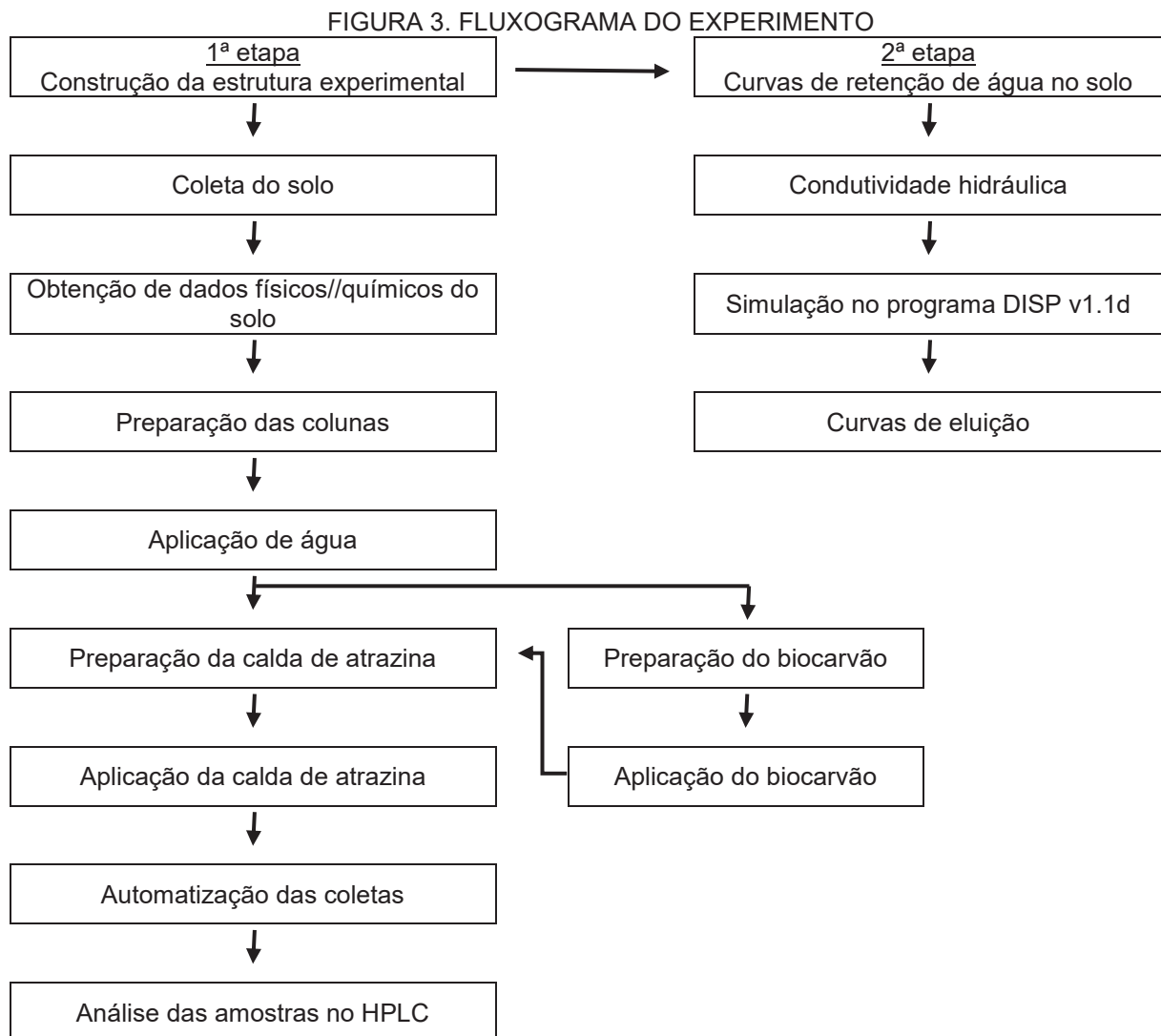
Produzido a partir da pirólise de biomassa submetida a elevadas temperaturas, em condições de baixos teores de oxigênio, o biocarvão é um material rico em carbono poroso (KOOKANA et al., 2011; LEHMANN e STEPHEN, 2015), que além de aumentar a adsorção de pesticidas no solo, promove melhorias na qualidade do solo (PAZ- FERREIRO et al., 2012), devido à sua área de superfície elevada, alta microporosidade e outras propriedades físico-químicas (YANG et al., 2010). É um material sólido que quando aplicado ao solo, pode aumentar a fertilidade do solo e o estoque de carbono no mesmo. Pesquisas apontam que seu uso aumenta o sequestro de carbono, melhorando a fertilidade do solo, fornecendo uma alternativa para o manejo de resíduos e auxiliando na remediação de poluição, utilizado assim, para resolver problemas específicos de políticas ambientais, tais como mudança climática, uso sustentável da terra, manejo de resíduos agrícolas e remediação da poluição (KWAPINSKI et al., 2010; MAIA et al., 2011).

Mesmo com a possibilidade de múltiplos usos do biocarvão em diferentes campos de políticas, as opções não são formalmente aceitas nos regimes de mudança climática e agricultura, e ainda são temas em debates sobre políticas. Desta forma, o sequestro de carbono através do biocarvão não é aplicável às políticas atuais de mudança climática e seus benefícios agrônômicos ainda precisam ser confirmados (BIOFUELWATCH, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas: a primeira consistiu em determinar e aplicar a metodologia utilizada para coleta dos dados e construção do aparato experimental. A segunda etapa consistiu na determinação das curvas de retenção de água no solo com e sem biocarvão. Desta forma, o experimento foi conduzido em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), que foi a ferramenta utilizada para o estudo da influência dos fatores, totalizando 16 ensaios realizados. O fluxograma do experimento pode ser observado na FIGURA 3.



FONTE: O autor (2019).

4.2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

O experimento foi desenvolvido na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel, no Laboratório de Biosistemas Agrícolas (LABA), com solo proveniente do município de Palotina, com localização geográfica a 24° 16' 54" de latitude Sul e 53° 50' 25" de longitude Oeste e altitude de 341 metros. O clima do município de origem é do tipo subtropical úmido (Cfa), com precipitação média anual de 1640 mm. O município apresenta temperatura média de 21 °C e a UR do ar média de 76% (IAPAR, 2016).

4.2.1 Caracterização do solo

O solo para caracterização utilizado foi coletado em três profundidades, 0 a 10; 10 a 20; e 20 a 30 cm, correspondendo à camada arável do solo. As análises físicas e químicas foram realizadas para determinar textura e composição química do solo (EMBRAPA, 1997). O solo foi identificado como Latossolo Vermelho eutroférico, conforme classificação da EMBRAPA (2013) (TABELA 1).

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO SOLO UTILIZADO NO EXPERIMENTO À PROFUNDIDADES DE 0 A 10; 10 A 20; E 20 A 30 CM

Características físicas	0 a 10 cm	10 a 20 cm	20 a 30 cm
Areia (g kg ⁻¹)	706,3	684,2	706,4
Silte (g kg ⁻¹)	84,5	106,6	62,3
Argila (g kg ⁻¹)	209,2	209,2	231,3
Densidade do solo (g cm ⁻³)	1,7666	1,8362	1,8498
Densidade de partícula (g cm ⁻³)	2,858	2,857	2,857
Porosidade (cm ⁻³ cm ⁻³)	0,3818	0,3573	0,3551
Classificação textural	Franco-argiloso-arenoso		
Classificação EMBRAPA (2013)	Latossolo Vermelho Eutroférico		
Características químicas			
Cálcio (mmol kg ⁻¹)	18,80	10,70	10,00
Magnésio (mmol kg ⁻¹)	5,30	3,50	3,60
Potássio (mmol kg ⁻¹)	2,20	1,50	1,30
Alumínio (mmol kg ⁻¹)	0,90	3,40	1,50
H + Alumínio (mmol kg ⁻¹)	39,70	39,70	36,90
Carbono (g dm ⁻³)	7,00	5,00	3,50
Matéria orgânica (g dm ⁻³)	12,04	8,60	6,02
Fósforo (mg dm ⁻³)	22,58	18,15	6,15
Fósforo Rem. (mg dm ⁻³)	49,40	45,70	43,00
Fósforo Relativo (%)	91,86	79,56	28,54
pH CaCl ₂	4,70	4,30	4,50

*Extrator Mehlich 1: K - P, Extrator KCl: Ca - Mg - Al, Extrator Dicromato de sódio: Carbono.

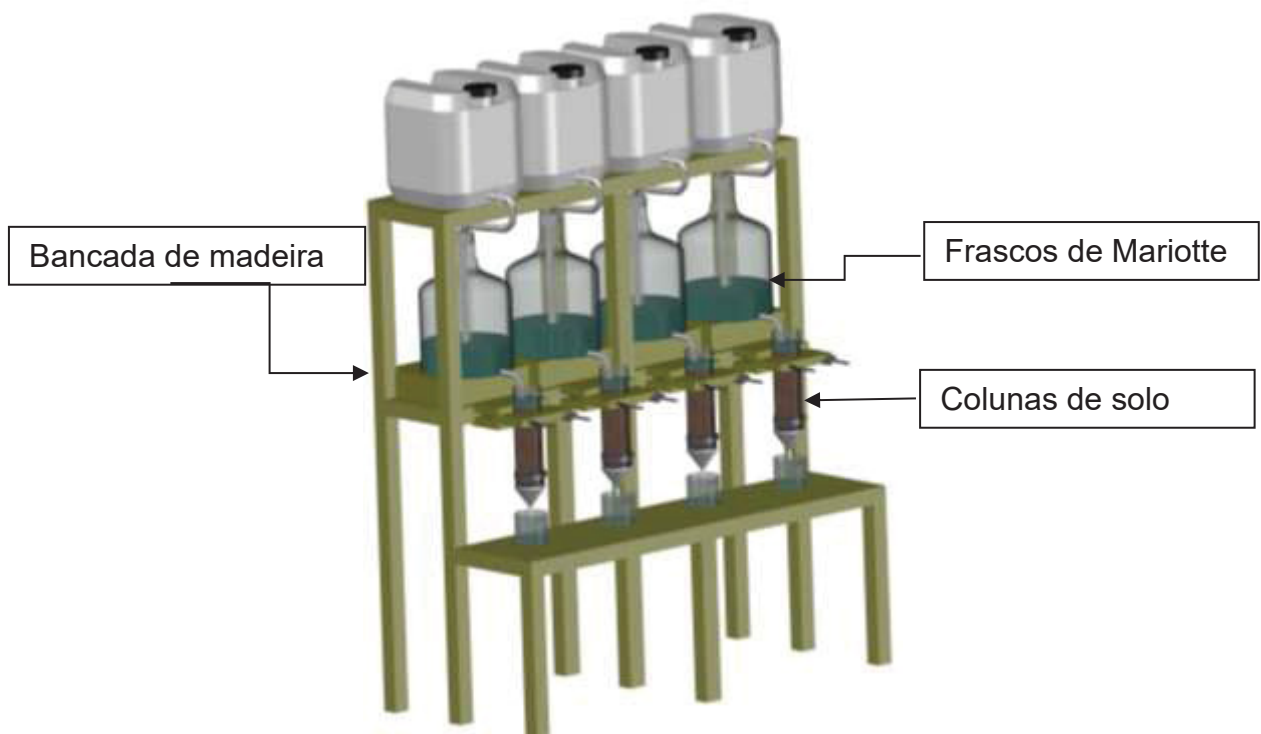
FONTE: O autor (2019).

4.3 CONFECÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

As colunas de lixiviação foram confeccionadas em tubos de PVC (diâmetro de 100 mm), cortados em segmentos de 40 cm, para acomodar 30 cm de profundidade de solo, deixando 10 cm na superfície para manutenção durante os ensaios experimentais. No fundo de cada tubo foi colocada uma manta sintética, que permitiu a drenagem da água.

As colunas foram colocadas em bancada de suporte (FIGURA 4), porém foi utilizada apenas uma coluna por vez. A estrutura possibilita a drenagem de água para a parte inferior, onde havia um coletor de amostra de água.

FIGURA 4. PROJETO DA BANCADA DE SUPORTE PARA COLUNAS DE SOLO



FONTE: O autor (2019).

4.4 CONSTRUÇÃO DAS PARCELAS EXPERIMENTAIS

4.4.1 Construção das colunas de solo indeformadas

As colunas foram coletadas em solo manejado sob sistema de semeadura direta. A coleta das colunas indeformadas foi realizada com auxílio de tubos para irrigação de PVC, com 40 cm de altura e diâmetro interno de 10 cm. Para coleta, o

solo foi submetido a um pré-molhamento. Esta saturação do solo com água deixou-o na consistência de fluidez, facilitando assim, a introdução do tubo e preservando a estrutura do solo coletado. Nessas condições, evita-se a formação de fissuras no interior da coluna pelo efeito de um eventual atrito com a parede interna durante a descida deste para o interior do solo. Posteriormente, os tubos foram introduzidos no sentido vertical, sendo necessário a utilização de uma marreta, e sequentes molhamentos externos, e depois, utilizado macaco hidráulico sob um trator (FIGURA 5). O controle da profundidade foi feito com a colocação de uma marca aos 30 cm de altura nos tubos.

FIGURA 5. PRÉ-MOLHAMENTO E SATURAÇÃO DO SOLO (A), INTRODUÇÃO DOS TUBOS DE PVC COM MARRETA (B) E UTILIZAÇÃO DO MACACO HIDRÁULICO SOB TRATOR (C)



FONTE: O autor (2019).

A retirada dos tubos do interior do solo foi realizada manualmente com o auxílio de uma pá, para evitar a deformação do solo no interior do tubo. Para finalizar a coleta das colunas, foi retirado o solo aderido à parede externa do tubo, bem como o excesso de solo existente na parte inferior, fazendo com que este ficasse no mesmo plano da extremidade inferior do tubo. A fim de evitar que a coluna de solo se deslocasse para baixo, na extremidade inferior foi colocada uma manta sintética, devidamente presa no tubo com abraçadeiras metálicas.

4.4.2 Construção das colunas de solo deformadas

A preparação das colunas deformadas (FIGURA 6) foi baseada na

metodologia da ISO 11464 (1994), isto é, o solo foi destorroado, secado ao ar (FIGURA 6 – A) e posteriormente passado em peneira de malha 2,0 mm. A quantidade de solo em cada coluna foi calculada a partir da densidade do solo, analisada em laboratório, e de acordo com o volume determinado para a coluna. As colunas se assemelharam às condições reais do solo analisado, principalmente na uniformização do volume de poros nas colunas. Após pesado, o solo foi colocado nas colunas (FIGURA 6 – B), de forma que a quantidade de solo calculada atingisse a altura de 30 cm na coluna (FIGURA 6 – C). Quando isso não acontecia, o solo era retirado da coluna e o processo repetido.

FIGURA 6. DESTORROAMENTO E SECAGEM DO SOLO (A), PREENCHIMENTO DA COLUNA COM SOLO (B), MEDIDA DA ALTURA DA COLUNA (C) E PESAGEM DA COLUNA (D)



FONTE: O autor (2019).

4.5 BIOCÁRVÃO

O biocarvão foi produzido na Universidade Estadual do Oeste do Paraná,

campus de Toledo, em parceria com o curso de Engenharia Química, a partir da palha de milho (FIGURA 7).

FIGURA 7. BIOCARVÃO DE PALHA DE MILHO



FONTE: O autor (2019).

O biocarvão de palha de milho foi caracterizado química e fisicamente, sendo avaliado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e área superficial, diâmetro de poro, volume total de poro e volume de microporos pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a amostra foi colocada sobre fita de carbono dupla face, secas e metalizadas com uma fina camada (5nm) de ouro na superfície (sputtering). As micrografias foram obtidas nos aumentos de 1 Kx, 5 Kx, 10 Kx e 20 Kx, em módulo SE (secondary electron) com detector de elétrons secundários e a composição química das microrregiões das amostras foram analisadas por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) com detector de raios X. Para a caracterização pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a amostra foi previamente seca em estufa por 24 horas a 100°C, e posteriormente submetidas a um pré tratamento a 250°C por 4 horas, sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

As amostras de biocarvão in natura foram moídas e peneiradas em uma peneira com malha de 0,177 mm, para posterior ativação química para a realização

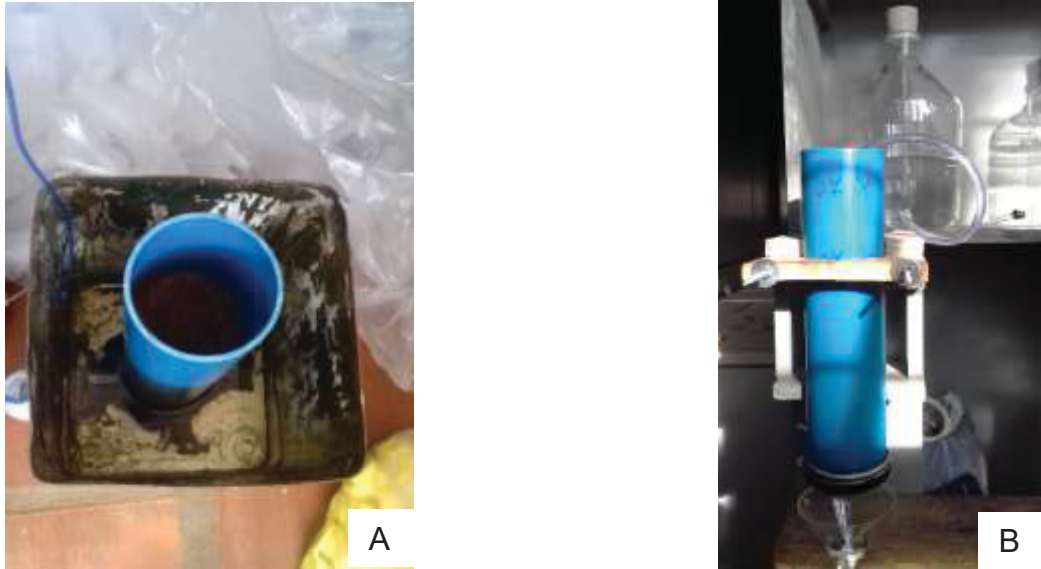
dos ensaios experimentais. Para isto, adicionou-se H_3PO_4 1:10, concentração de 1,5 M, à amostra, encaminhando-a à centrifuga por duas horas na rotação de 100 rpm. A pirólise é considerada lenta, em forno mufla, sob baixa concentração de oxigênio, à temperatura de 400 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C min^{-1} , durante o período de uma hora. Para finalizar, foi realizada a lavagem do biocarvão com água destilada, até o pH atingir a neutralidade, para remoção de H_3PO_4 residual. Então, o biocarvão foi macerado pela segunda vez e peneirado à 0,075 mm, para assim, utilizá-lo.

4.6 MONTAGEM DO EXPERIMENTO

Os tratamentos utilizados foram coluna de solo indeformada com biocarvão (IC), indeformada sem biocarvão (IS), coluna de solo deformada com biocarvão (DC) e deformada sem biocarvão (DS), em quatro repetições. A umidade do solo foi ajustada para capacidade de campo e então o biocarvão foi adicionado na superfície da coluna na concentração de 4 g coluna^{-1} , equivalente a aproximadamente 5 ton ha^{-1} (quanto o tratamento consistia em adicionar o produto), e posteriormente foi adicionado o pesticida, na concentração de 6,5 ppm, equivalente a 6,5 L ha^{-1} .

As colunas foram saturadas com 24 horas de antecedência em água deionizada e posteriormente fixadas verticalmente em uma estrutura de madeira (FIGURA 8). As colunas foram submetidas à aplicação de água destilada até atingir fluxo constante de saída da coluna (steady state), utilizando-se do permeâmetro de carga constante, com quatro centímetros de carga hidráulica, aproximadamente. O sistema foi constituído por frascos de Mariotte, abastecidos por reservatórios superiores à medida que fosse necessário (FIGURA 4).

FIGURA 8. SATURAÇÃO DA COLUNA POR GOTEJAMENTO (A) E ACONDICIONAMENTO DA COLUNA NA BANCADA (B)



FONTE: O autor (2019).

A quantidade total aplicada da solução de atrazina em cada coluna corresponde a cerca de 5,0 volumes de poros. Este volume de poros utilizado para a obtenção dos pontos da curva de efluente foi obtido com base no volume da amostra, nas massas específicas do solo e de partículas e na porosidade total. Para chegar à concentração relativa igual a 1,0 na curva de eluição, o tempo de condução do experimento aumentaria muito, devido à demora da passagem da solução na coluna de solo. As amostras de percolado foram coletadas a cada 0,2 volumes de poros, correspondendo a 25 amostras por coluna, sendo as coletas feitas com auxílio de um coletor de frações automático (FIGURA 9).

FIGURA 9. COLETOR DE FRAÇÕES AUTOMÁTICO



FONTE: O autor (2019).

Os tempos de coleta foram variados, pois dependiam do fluxo de aplicação e da condutividade hidráulica dos solos, mesmo sendo coletadas amostras com o mesmo volume. Para estimar os tempos de coletas, testes de condutividade hidráulica foram realizados para manter a carga hidráulica na superfície do solo constante. Ao atingir o regime estacionário do fluxo, manteve-se uma lâmina constante acima do solo iguais.

Das amostras coletadas foram construídas curvas de eluição para avaliação do comportamento do pesticida aplicado no solo com e sem biocarvão.

4.7 ANÁLISES

A concentração de pesticida das amostras foi determinada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Após a realização dos ensaios, as amostras coletadas foram filtradas em membranas de 0,45 μm e 0,22 μm , e injetadas no cromatógrafo. Inicialmente foi construída a curva de calibração, no Cromatógrafo Shimadzu® Prominence (HPLC), para o padrão analítico atrazina. Para isto, foi preparada uma solução estoque de atrazina de 500 mg L^{-1} , e a partir desta foram realizadas diluições, variando as concentrações de 0,05 mg L^{-1} à 10 mg L^{-1} . A curva de calibração forneceu os limites, tanto inferiores, quanto superiores de leitura do equipamento. Logo após, as amostras foram passadas no HPLC.

4.7.1 Método analítico

As leituras da concentração de atrazina foram realizadas no Cromatógrafo Shimadzu® Prominence (HPLC) sob as condições de uso: Coluna C-18 (150mm x 4,6 mm), fase móvel acetonitrila/água (50:50, v/v), detector UV – 223 nm, fluxo contínuo de 1 mL min^{-1} , temperatura do forno de 35° C, corrida de 6 minutos e volume de injeção de 20 μL (ZHENG et al., 2010), adaptado.

4.8 DISP V1.1D

O programa DISP v1.1d é utilizado como estimador de parâmetros do movimento de água e solutos em determinados solos, a partir de dados de curvas de eluição. Os valores de entrada: teor de água ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), densidade do solo (g cm^{-3}),

fluxo (cm h^{-1}), altura da coluna (cm), C_i e C_o (concentração inicial e a final encontradas), pulso (tempo de aplicação). Os parâmetros de transporte estimados pelo DISP foram: número de Peclet (Pe), fator de retardamento (R), dispersividade molecular (D) e difusividade do soluto em água (D^w). Com estes parâmetros encontrados, foi possível rodar o programa para a simulação do transporte de solutos no solo.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

5.1.1 Propriedades físico-químicas

Verifica-se que o biocarvão de palha de milho apresentou área superficial relativamente alta (TABELA 2) e estudos apontam que o valor da área superficial específica está associado à matéria-prima de produção (ZHANG et al., 2013). Alta área superficial específica resulta em maiores capacidades de adsorção (KHORRAM et al., 2016). Dessa forma o biocarvão em estudo apresenta potencial para estudos adsortivos.

TABELA 2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIOCARVÃO DE PALHA DE MILHO.

Área Superficial Específica BET ($m^2 g^{-1}$)	388,054
Diâmetro médio dos poros (Å)	36,24
Volume de poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,016
C (%)	80,43
O (%)	15,23
Si (%)	0,26
P (%)	4,08
O/C	0,19

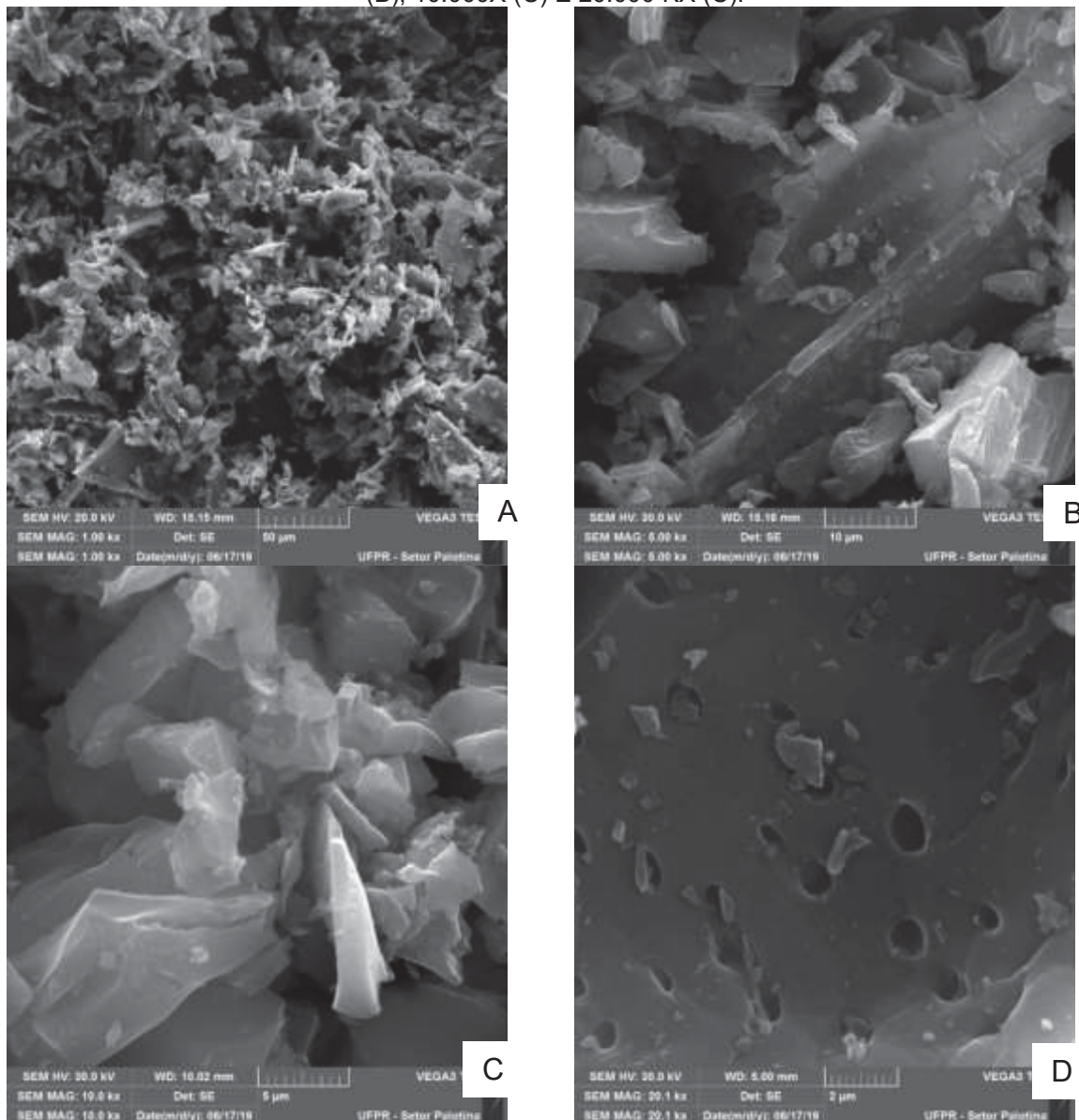
FONTE: O autor (2019).

A porosidade do biocarvão tem forte efeito sobre a adsorção da atrazina, e estes poros podem ser classificados em três classes de tamanho, baseado no diâmetro: macroporos ($>500 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 500 \text{ \AA}$) e microporos ($< 20 \text{ \AA}$) (IUPAC, 1985). Assim, é possível verificar que a maioria dos poros é classificado como mesoporos. Contudo, esta classificação não exclui a presença de macroporos e microporos. Em biocarvão de madeira, Xiao e Pignatello (2015) sugeriram que os mesoporos são importantes para facilitar a difusão da atrazina nas redes de poros.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O conjunto de micrografias apresenta as morfologias das superfícies do biocarvão. Observa-se que o biocarvão de palha de milho apresenta textura irregular, com maior incidência de mesoporos, entre 20 Å-500 Å (TABELA 2) (FIGURA 10). As imagens mostram uma tendência mais evidente dos mesoporos, pouca evidência de micro. Apenas na Figura 1c é possível ver um poro tendendo a micro. Entretanto, o MEV capta imagens em uma porção de amostra muito pequena, podendo não ter aparecido nessa amostragem.

FIGURA 10. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA A 1.000X (A), 5.000X (B), 10.000X (C) E 20.000 KX (C).



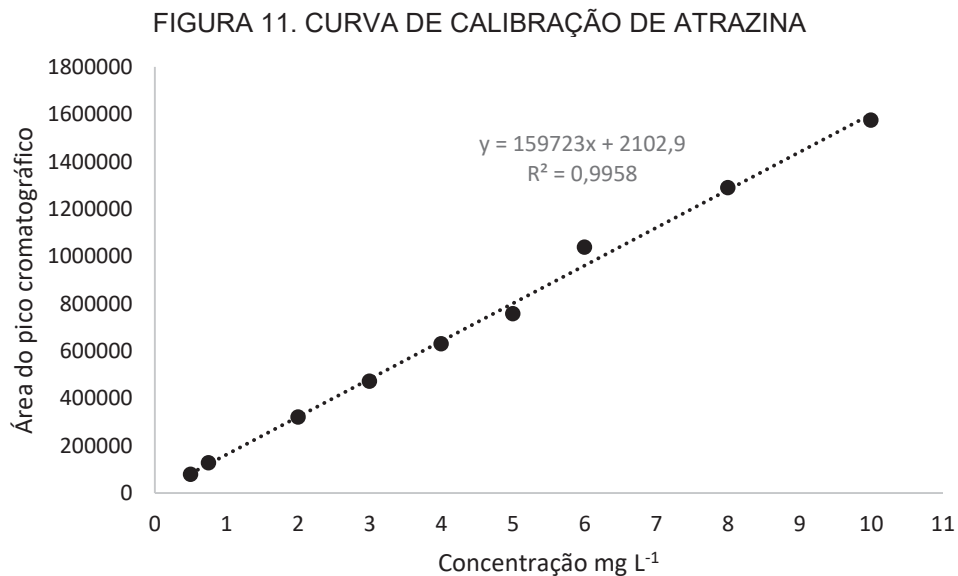
FONTE: O autor (2019).

Verifica-se que as estruturas não são totalmente definidas, uma vez que há

a persistência de matéria orgânica em biocarvões produzidos em menores temperaturas de pirólise (REHRAHA et al., 2016).

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ATRAZINA

A calibração é considerada uma maneira de estabelecer exatidão de um sistema de medição, ou seja, o grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro convencional do mensurando (INMETRO, 2000). Utiliza-se a regressão estatística para avaliar o sistema de calibração e suas incertezas associadas.



FONTE: O autor (2019).

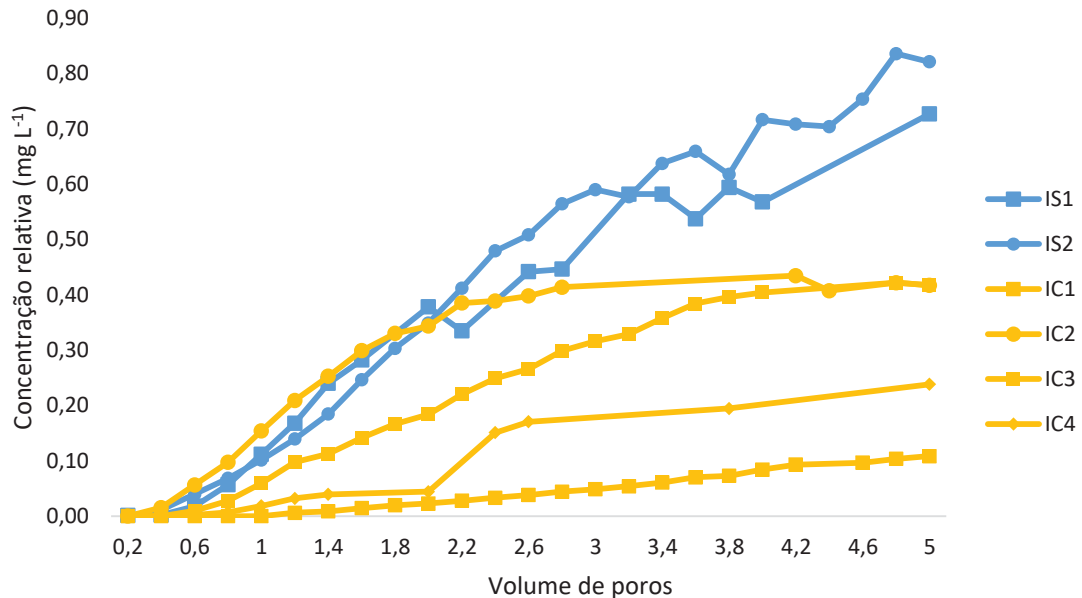
O gráfico da curva de calibração fornece uma equação linear da qual se pode calcular a concentração de atrazina nas amostras. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa, formulada como expressão matemática. Esta equação relaciona duas variáveis, y, que é a resposta medida pelo equipamento, e x, que é a concentração do analito a ser determinado na amostra real. Neste caso, os dados se ajustaram, visto que o coeficiente de determinação é próximo de 1.

5.3 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM COLUNAS DE SOLO INDEFORMADAS E DEFORMADAS

As curvas de eluição de atrazina no solo registraram a capacidade que o

solo estudado teve para armazenar o pesticida. Na FIGURA 12 é possível observar os valores obtidos dos dados experimentais nas colunas de solo indeformadas.

FIGURA 12. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO INDEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS



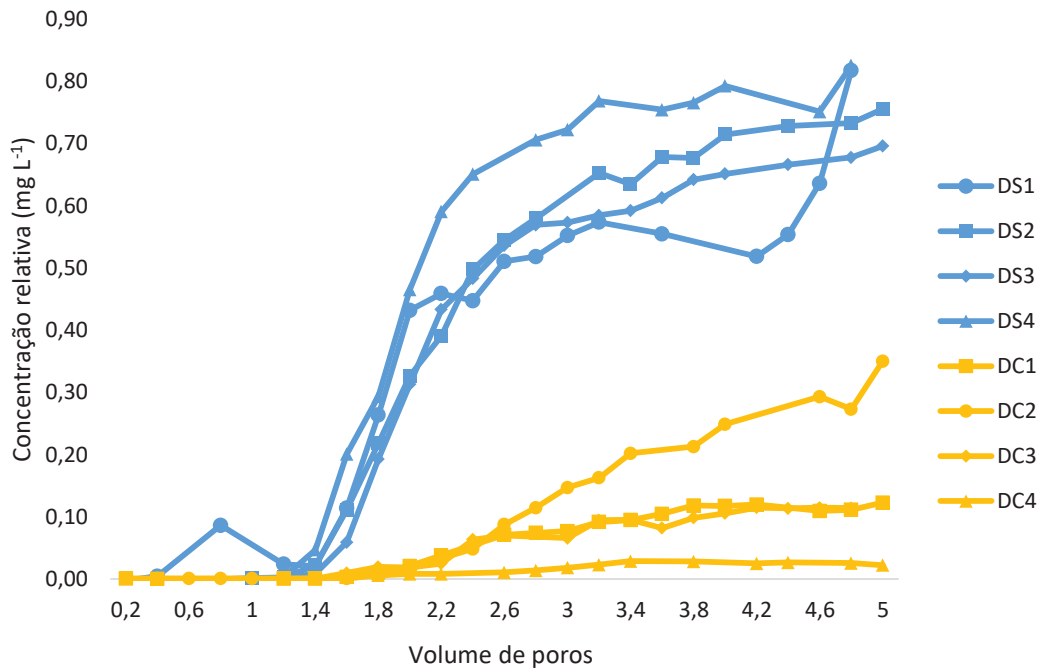
FONTE: O autor (2019).

IS: Indeformada sem biocarvão; IC: Indeformada com biocarvão

Verificou-se que as colunas de solo sem biocarvão apresentaram maior transporte de atrazina, uma vez que os picos do pesticida apareceram em concentrações maiores se comparadas às colunas de solo com o biocarvão. A permeabilidade do solo é um atributo reflexo da textura e da estrutura do solo, ou seja, quanto mais estruturado o solo for, maior a permeabilidade e maior será a facilidade de movimento do pesticida através do perfil do solo (FLURY, 1996). A atrazina possui potencial de contaminação de águas subterrâneas, apresentando médio potencial de contaminação em função do transporte associado ao sedimento e alto potencial quando dissolvido em água, caracterizada como potencial lixiviador (BARRETO, 2006; CANUTO et al., 2010). Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos, a utilização do biocarvão em solo pode diminuir a lixiviação da atrazina e em consequência reduzir o risco de contaminação.

Na análise de pesticida adsorvido em colunas de solo deformadas verificou-se que as colunas de solo sem biocarvão, assim como nas colunas indeformadas, apresentaram uma menor adsorção de atrazina, se comparadas às com o biocarvão (FIGURA 13). Ainda, as colunas com biocarvão apresentaram concentrações menores na quantidade de volume de poros analisados.

FIGURA 13. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO DEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS



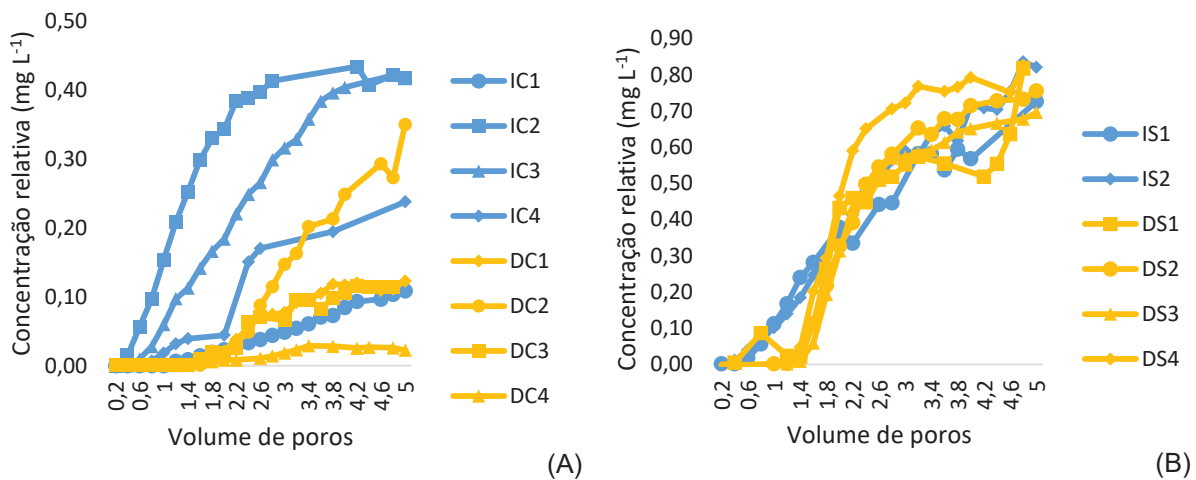
FONTE: O autor (2019).

DS: Deformada sem biocarvão; DC: Deformada com biocarvão

O biocarvão causou certa variação no comportamento da atrazina, tanto no solo deformado quanto no indeformado, mostrando que ele interfere diretamente no transporte do pesticida, reduzindo a concentração lixiviada na faixa de 50 a 95% (se analisar a concentração média do volume de poros 5 no gráfico sem biocarvão (0,8mg/L) e com biocarvão (0,03 a 0,4mg/L)).

Na FIGURA 14 verifica-se o efeito do biocarvão de acordo com a metodologia utilizada para montagem das colunas. Sendo possível constatar que nas colunas indeformadas e com a presença do biocarvão o tempo de retenção da solução de atrazina dentro da coluna foi relativamente menor, se comprado às colunas deformadas. Enquanto que, na ausência do biocarvão, as duas colunas apresentaram comportamento semelhante, variando, consideravelmente pouco, o tempo de retenção dentro da coluna. Foi possível constatar ainda, que as colunas com biocarvão apresentaram concentrações menores do que as sem biocarvão, no volume de poros analisados.

FIGURA 14. CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DE ATRAZINA EM COLUNA DE SOLO INDEFORMADA E DEFORMADA EM 5 VOLUMES DE POROS. COLUNAS DE SOLO COM BIOCÁRVÃO (A) E COLUNAS DE SOLO SEM BIOCÁRVÃO (B)



FONTE: O autor (2019).

Em experimentos realizados por Rossi et al. (2007) comparando colunas de solo deformadas e indeformadas, foi possível constatar que na deformada os resultados não se apresentaram representativos para os parâmetros de transporte analisados, por isso consideram como situação ideal o solo estruturado, além deste representar mais fielmente as condições naturais. Já Sampaio et al. (2010) constataram que a metodologia de colunas de solo indeformadas não se mostrou adequada, já que os resultados satisfatórios se apresentaram em colunas de solo deformadas. Ainda concluem que o problema é devido, possivelmente, à compactação do solo durante a amostragem e à dificuldade no bloqueio de caminhos preferenciais ao longo de toda a coluna.

Motivo que explica, é que as propriedades hidráulicas do solo se modificam com as características das partículas, com o seu conteúdo de água e com sua geometria porosa. Além disso, as mudanças significativas na condutividade hidráulica, no fluxo de água e nutrientes, são previstas entre irrigações, mesmo que o conteúdo de água seja mantido dentro do que é denominado água facilmente disponível (RAVIV et al., 1999; BARRETO et al., 2012). A condutividade hidráulica de um solo é a velocidade com que um líquido atravessa um meio poroso (REICHARDT e TIMM, 2004) e varia com o potencial de água no seu interior, ocorrendo elevação acentuada de acordo com a quantidade de água (CARON e ELRICK, 2005). Desta forma, quanto maior a condutividade hidráulica, mais rápido a solução passa pela coluna de solo.

A maior condutividade na superfície do solo pode representar aumento nas

perdas do pesticida por lixiviação, assim, quando a quantidade de água excede a capacidade de infiltração do solo, começam as perdas por escoamento superficial. Fato este que não ocorreu, devido à condução do experimento. A menor condutividade na superfície aumenta o tempo de contato da atrazina com o solo, favorecendo o processo de adsorção e redução das perdas por lixiviação (CORREIA et al., 2007).

5.4 TRANSPORTE DE ATRAZINA ESTIMADO PELO DISP V1.1D

Os parâmetros de transporte de atrazina no solo foram estimados pelo programa DISP v1.1d, em que foram fornecidos os valores para montagem das curvas de eluição, em até 5 volumes de poro. Os valores estimados dos parâmetros de transporte de solutos são apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO FORNECIDOS PELO DISP. PE (NÚMERO DE PÉCLET); R (FATOR DE RETARDAMENTO); D (DISPERSIVIDADE MOLECULAR); DW (DIFUSIVIDADE DO SOLUTO EM ÁGUA); R2 (COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO)

Colunas	Pe	R	D (cm)	D ^w (cm ² h ⁻¹)	R ²
IND SEM 1	1,39	4,997	21,583	63,3813	0,985
IND SEM 2	2,79	3,525	10,753	63,0466	0,992
IND COM 1	1,45	13,373	20,690	86,0000	0,819
IND COM 2	2,80	15,102	10,714	18,7143	0,793
IND COM 3	0,51	10,915	58,824	106,6667	0,787
IND COM 4	0,70	12,690	42,857	226,1429	0,986
DEF SEM 1	2,08	4,413	14,423	103,0288	0,882
DEF SEM 2	5,88	2,699	5,102	53,4864	0,950
DEF SEM 3	4,52	3,364	6,637	43,8717	0,967
DEF SEM 4	3,46	3,768	8,671	66,1272	0,943
DEF COM 1	5,30	15,417	5,660	43,2453	0,032
DEF COM 2	350,10	2,693	0,086	1,2028	0,047
DEF COM 3	2,18	15,478	13,761	130,8257	0,699
DEF COM 4	2,44	14,662	12,295	166,4344	0,755

FONTE: O autor (2019).

Os aspectos gerais dos mecanismos físicos de transporte e retenção de contaminantes em meios porosos saturados podem ser divididos em transporte por advecção ou difusão. Desta forma, o tipo de transporte dominante de acordo com o número de Peclet pode ser descrito entre transição e advecção. Ou seja, o transporte de contaminantes é devido ao processo de fluxo de água no solo, ou os solutos presentes na água se movimentam com velocidade igual à velocidade da

mesma, sem alterar a sua concentração na solução. Os resultados encontrados em uma das colunas com solo deformado com biocarvão se apresentaram muito fora dos padrões encontrados nas outras colunas, e isto se deve a caminhos preferenciais no interior da coluna.

O fator de retardamento representa a razão entre a concentração dos solutos na fase sólida e líquida, e quando o R aumenta, a adsorção também aumenta (SANTOS, 2014). Dessa forma, nota-se que o biocarvão reteve maiores concentrações de atrazina. Correia et al. (2010) concluíram que o processo de retenção de atrazina está diretamente ligado à característica estrutural do solo e os baixos valores de R confirmam o potencial de deslocamento do pesticida mesmo em solos de baixa infiltração. E devido à irregularidade das curvas características de transporte nos solos, não determinaram o coeficiente de dispersão deste herbicida. Rossi et al. (2007) constataram em seus experimentos que as amostras deformadas apresentaram fator de retardamento maior, comparadas aos mesmos solos, às amostras indeformadas.

De acordo com os valores de dispersividade molecular (D) encontrados, foi possível detectar que a adição de biocarvão dispersa a atrazina no solo, atrasando assim, a sua lixiviação no solo. E a difusão em água, demonstrada pela difusividade do soluto (D^w), é maior nas colunas que tiveram biocarvão adicionado, já que o produto equilibra as moléculas de atrazina na água em certa porção. Desta forma, quando os valores são baixos, conclui-se que a atrazina fica concentrada em alguns pontos, o que facilita a lixiviação concentrada da solução.

Os valores do coeficiente de determinação (R^2) expressam quanto da variação total dos dados é explicada pela equação de regressão. Desta forma, os valores encontrados afirmam que o experimento conduzido em colunas de solo deformadas não apresentou resultados satisfatórios, uma vez que, valores mais próximos de 1 indicam alta aderência ao modelo testado. Rossi et al. (2007) constataram que os erros evidenciaram efeito da forma de preenchimento das colunas, já que se altera a densidade do solo em relação às condições naturais. Ademais, ao deformar a coluna, o solo desestruturado favorece o entupimento dos poros, resultando em maior resistência à penetração e maior teor de retenção de água (GREGO e VIEIRA, 2005; CORREIA et al., 2010).

6 CONCLUSÕES

A estrutura construída e automatização facilitaram a aplicação da solução de atrazina nas colunas de solo, e posterior coleta das amostras.

A metodologia utilizada para construção das colunas de solo deformadas necessita ser revisada, uma vez que os resultados provenientes delas não são estatisticamente aceitos, já que quanto mais próximos a 1, os valores indicam alta aderência ao modelo testado.

O biocarvão, na quantidade estudada de 5 ton ha⁻¹ se mostrou eficiente quanto à adsorção de atrazina, tanto nas colunas deformadas, quanto nas indeformadas. Porém, para as colunas deformadas, as concentrações de atrazina percolada apareceram após um tempo maior de retenção na coluna, sendo necessário um estudo com uma quantidade de volume de poros maior.

A eficiência do programa DISP v1.1d foi satisfatória, uma vez que, auxiliou no ajuste dos resultados de eluição, simulando os parâmetros do movimento da atrazina no solo, facilitando a visualização da eficiência do transporte de solutos no solo.

REFERÊNCIAS

- ABIVEN, S., HENGARTNER, P., SCHNEIDER, M.P.W., SINGH, N., SCHMIDT, M.W.I. Pyrogenic carbon soluble fraction is larger and more aromatic in aged charcoal than in fresh charcoal. **Soil Biology and Biochemistry**. N 43, pg 1615–1617. 2011.
- AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acesso em: 20/08/2018.
- AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A. U., LIM, J. E., ZHANG, M., BOLAN, N., MOHAN, D., VITHANAGE, M., LEE, S. S.; OK. Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**. v. 99, 19–33, 2014.
- AKHTAR, M.S., STEENHUIS, T.S., RICHARDS, B.K., MCBRIDE, M.B. Chloride and lithium transport in large arrays of undisturbed silt loam and sandy loam soil columns. **Vadose Zone Journal**. v. 2, 715–727. 2003.
- ALLEONI, L.R.F., CAMARGO, O.A., CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. v. 55, n. 3, p. 379-387, Piracicaba, 1998.
- 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.
- ANDRADE, A. S., DOS REIS, M. R., DRUMOND, L. C. D., CAIXETA, S. P., RONCHI, C. P. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, 2011.
- ARRAES, F. D. D. **Modelagem bidimensional do movimento de água em condições de solo não saturado**. Tese (Doutorado em Física do Ambiente Agrícola) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2014. Universidade de São Paulo. 86p, Piracicaba-SP, 2014.
- BARRETO, C. V. G.; TESTEZLAF, R.; SALVADOR, C. A. **Ascensão capilar de água em substratos de coco e de pinus**. *Bragantia*, v.71, p.385-399, 2012.
- BARRETO, F. M. S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá, Ceará**. 2006. 166 f. Tese. Universidade Federal do Ceará. - UFC, Fortaleza, 2006.
- BEDOS, c.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: Overview. **Agronomy for Sustainable Development, Agronomy**. v. 22, n. 1, Jan.-Fev., 2002.

BERNARDES, R. S. **Condutividade hidráulica de três solos da região norte fluminense**. 2005. Dissertação em Produção Vegetal. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 80p, 2005.

BIOFUELWATCH. **Biochar: a critical review of science and policy**. Disponível em: <<http://www.biofuelwatch.org.uk/2011/a-critical-review-of-biochar-science-and-policy/>>. 2011. Acesso em 29 jan 2019.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 329p. 1979.

BORGES JÚNIOR, J. C. F.; FERREIRA, P. A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.604–611, 2006.

BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; CRILLAS, E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Process Using a Boron-Doped Diamond Anode. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 6613-6621, 2010.

CABRERA, A., COX, L., SPOKAS, K., CELIS, R., HERMOSIN, C., CORNEJO, J., KOSKINEN, W.C. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 59, 12550–12560. 2011.

CANUTO, T. G., GAMA, A. F., DE SÁ BARRETO, F. M., NETO, M. D. F. A. Estimativa do risco potencial de contaminação por pesticidas de águas superficiais e subterrâneas do município de Tianguá-CE, com aplicação do método de Goss E índice de GUS. **Águas Subterrâneas**, São Paulo, 2010.

CAO, X.; MA, L.; GAO, B.; HARRIS, W. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. **Environmental Science & Technology**. v. 43, n. 9, p. 3285–3291, 2009.

CAO, X.; MA, L.; LIANG, Y.; GAO, B.; HARRIS, W. Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 11, p 4884–4889, 2011.

CARON, J.; ELRICK, D. Measuring the unsaturated hydraulic conductivity of growing media with a tension disc. **Soil Science Society American Journal**, v.69, p.783-793, 2005.

CASSAL, V. B., AZEVEDO, L. F., FERREIRA, R. P., SILVA, D. G., Simão R. S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* – **REGET**. v. 18, n. 1, 437-445, 2014.

CHRISMAN, J.R.; KOIFMAN, S.; SARCINELLI, P.N.; MOREIRA, J.C.; KOIFMAN, R.J.; MEYER, A. Pesticide Sales and Adult Male Cancer Mortality In Brazil.

International Journal of Hygiene and Environmental Health. v. 212, p. 310-321, 2009.

COLBOM, T. A Case for Revisiting the Safety of Pesticides: A Closer Look at Neurodevelopment. **Environmental Health Perspectives.** v.114, n.1, p. 10-17, jan, 2006.

CORREIA, F. V., LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 525-534, 2010.

CORREIA, F. V., MERCANTE, F. M., FABRICIO, S. C., CAMPOS, T. M. de, JUNIOR, E. A. V. LANGENBACH, T. Infiltração de atrazina em Latossolo submetido aos sistemas de plantio direto e convencional. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.42, n.11, p.1617-1625, 2007.

DELWICHE, K. B., LEHMANN, B. J., WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar-amended soils. **Chemosphere.** v. 95, p. 346-352, Jan, 2014.

DIESS, J., BYERS, C.A., CLOVER, D., D'AMORE, D., LOVE, A., MENZIES, M., POWELL, J., WALTER, M.T. Transport of lead and diesel fuel through a peat soil near Juneau, AK: a pilot study. **Journal of Contaminant Hydrology.** v. 74, p. 1–18. 2004.

ELLIES SCH, A.; GREZ, R.; RAMIREES, C. G. La conductividad hidraulica en fase saturada como herramienta para el diagnostico de la estructura del solo. **Agro Sur**, v.15, n.1, p. 51-56, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Biocarvão feito com resíduos é testado como condicionador de solo.** Editor técnico: Gabriel Faria. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/28595289/biocarvao-feito-com-residuos-e-testa-do-como-condicionador-de-solo-embrapa>, 2017. Acesso em 25 jun 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 3. ed. – Brasília, DF, 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes** / editor técnico, Fábio Cesar da Silva. - 2. ed. rev. ampl. - Brasília, DF, 2009.

FARIAS, W. M.; PACHECO, L. C. P. S.; FIGUEIREDO, C. C.; DAMIN, V. Sorção do Oxyfluorfen em solo com aplicação de biochar de lodo de esgoto determinada por bioensaio. **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo.** Natal – RN, 2016.

FERREIRA, P. A. **Transporte de solutos no solo.** Viçosa: UFV, 2007. 30 p.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, v.25, n.1, p.25-45, 1996.

GONÇALVES, A. D. M. A. Efeito da temperatura no transporte dos íons potássio e nitrato no solo. 2007. 83p. **Dissertação**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

GONÇALVES, A. D. M. A.; LIBARDI, P. L. Análise da determinação da condutividade hidráulica do solo pelo método do perfil instantâneo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa. v. 37, p. 1174-1184, 2013.

GREGO, C. R., VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial de propriedades físicas do solo em uma parcela experimental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 169-177, 2005.

HILLEL, D. **Soil and Water – Physical principles and processes**. New York: Academic Press, 288p. 1971.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ – IAPAR. **Cartas climáticas do Estado do Paraná**. Londrina, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobresrelatorios>. Acesso em 23 jun 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/FAQ.asp?iacao=imprimir>. Acesso em 14 mai 2019.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.** v. 57, p. 603-619, 1985.

ISO 11464. Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. **International Organization for Standardization**. Geneva, Switzerland. 9 p. 1994.

JARVIS, N.J. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. **European Journal of Soil Science**. v. 58, p. 523–546, 2007.

KHORRAM, M.S., ZHANG, Q., LIN, D., ZHENG, Y., FANG, H., YU, Y. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. **Journal of Environmental Sciences**. v. 44, p. 269-279, 2016.

KONG, L.L., LIU, W.T., ZHOU, Q.X. Biochar: an effective amendment for remediating contaminated soil. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 228, p. 83–99, 2014.

KOOKANA, R.S., SARMAH, A.K., VAN ZWIETEN, L., KRULL, E., SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy**. v. 112, p. 103–143, 2011.

KORF, E. P.; MELO, E. F. R. Q.; THOMÉ, A.; ESCOSTEGUY, P. A. V. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo-RS. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 2, n. 2, p. 43-60, 2008.

KWAPINSKI, W., BYRNE, C.M.P., KRYACHKO, E., WOLFRAM, P., ADLEY, C., LEAHY, J.J., NOVOTNY, E.H., HAYES, M.H.B. Biochar from biomass and waste. **Waste Biomass Valorization**. v. 1, p. 177– 189, 2010.

LARSBO, M., LÖFSTRAND, E., VAN ALPHEN DE VEER, D., ULÉN, B. Pesticide Leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 146, p. 73–81, 2013.

LAUTON-SANTOS, S. Avaliação de parâmetros da imunidade celular em trabalhadores ocupacionalmente expostos à agrotóxicos em Minas Gerais. **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Ciências Biológicas da UFMG, Belo Horizonte, MG, 2003.

LEACH, M., FAIRHEAD, J., FRASER, J. Green grabs and biochar: revaluing African soils and farming in the new carbon economy. **Journal of Peasant Studies**. v. 39, p. 285–307, 2012.

LEHMANN, J.; STEPHEN J. **Biochar for environmental management: science and technology**. 2 ed. Earthscan, London, 976p., 2015.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: EDUSP, 335p. 2005.

LOHMANN, R., MACFARLANE, J.K., GSCHWEND, P.M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York harbor sediments. **Environmental Science & Technology**. v. 39, p. 141–148. 2005.

MAIA, C., MADARI, B., NOVOTNY, E. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**. v. 5, p. 53–58. 2011.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sistema de Agrotóxicos Fitossintético. Disponível em <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em 04 fev 2019.

MARTINEZ, M. A.; SILVA, J. B. G.; PEREIRA, D. R. Modelagem do movimento de sais no solo. **Livro Manejo da salinidade na agricultura: estudos básicos e aplicados**, capítulo 7, p. 94. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Salinidade, Fortaleza, 2010.

MATOS, A.T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. **Tese**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 110p, 1995.

MEDEIROS, P. R. F.; SILVA, E. F. F.; DUARTE, S. N. Salinidade em ambiente protegido. **Livro Manejo da salinidade na agricultura: estudos básicos e aplicados**, capítulo 6, p. 86. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Salinidade, Fortaleza, 2010.

MONCADA, M. P. H. Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico. **Dissertação**. Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, p. 2019, 2004.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**. v. 586. p. 576–597. 2017.

NETO, M. D. C.. SOUZA, M. DE F., SILVA, D. V., FARIA, A. T., DA SILVA, A. A., PEREIRA, G. A. M., DE FREITAS, M. A. M. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, p. 897-906, 2016.

NIELSEN, D. R.; VAN GENUCHTEN, M. T.; BIGGAR, J. W. Water flow and solute transport process in the unsaturated zone. **Water Resources Research**, Washington, v. 22, n. 9, p. 89-108, 1986.

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.

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.

PUBCHEM, 2016. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=2256. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256>>. Acesso em 20 ago 2018.

QUEIROZ, B. P. V. de; MONTEIRO, R. T. R. Degradação de ¹⁴C-atrazina em solo sob condições semicontroladas. **Pesq. agropec. bras.** Brasília, v. 35, n. 4, p. 849-856, 2000.

RAVIV, M.; WALLACH, R.; SILBER, A.; MEDINA, S.; KRASNOVSKY, A. Effect of hydraulic characteristics of volcanic materials on yield of roses grown in soilless culture. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v.124, p.205-209, 1999.

REHRAHA, D.; BANSODE, R. R.; HASSANB, O.; AHMEDNA, M. J. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 118, p. 42-53, 2016.

REICHARDT, K. **A água em sistemas agrícolas**. São Paulo, 188p. 1990.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: Conceitos, processos e aplicações**. Barueri: Manole, 1.ed. 500p. 2004.

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbon. **Revista Virtual de Química**. v. 3 n. 5, p. 426-433, 2011.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; EL BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal Hydrology**, v. 520, p. 461-472, 2015.

ROSSI, P., MIRANDA, J. H., DUARTE, S. N. Curvas de distribuição de efluentes do íon nitrato em amostras de solo deformadas e indeformadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 675-682, 2007.

SAMPAIO, S. C., CAOVILO, F. A., OPAZO, M. A. U., NÓBREGA, L. H. P., SUSZEK, M., SMANHOTTO, A. Lixiviação de íons em colunas de solo deformado e indeformado. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 1, p. 150-159, 2010.

SANTANA, Henrique de; BONANCEA, Carlos Eduardo; TAKASHIMA, Keiko. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SANTOS, R. S. S. Simulação da dinâmica do íon potássio pelo modelo HYDRUS-1D em condições de solo salino. **Tese**. 132p. USP. 2014.

SILVA, A. A. da; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, v. 2, p. 58-117, 2007.

SINDAG. 2015. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: < <http://www.sindag.com.br/> >. Acesso em 20 ago 2018.

STOCKMANN, U. Managing the soil-plant system to mitigate atmospheric CO₂. Discussion Paper for the Soil Carbon Sequestration Summit Jan 31 Feb 2, 2011. Sydney: University of Sydney, **Food, Agriculture and Natural Resources and the United States Centre at the University of Sydney**. p. 55, 2011.

TATARKOVÁ, V., HILLER, E., VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 92, p. 215-221, 2013.

VALOCCHI, A. J. Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective kd approach. **Water Resource Research**, v. 20, n. 4, p. 499-503, 1984.

VELASCO, L. O. M., CAPANEMA, L. X. L. **O setor de agroquímicos**. BNDES Setorial, n. 24, p. 69-96, 2006.

WANG, S.; WNAG, K.; DAI, C.; SHI.H.; LI, J. Adsorption of Pb²⁺ on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 897-905, 2015.

XIAO, F., PIGNATELLO, J. J. Interactions of triazine herbicides with biochar: Steric and electronic effects. **Water Research**. v. 80. P. 179 – 188, 2015.

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.

ZHANG, H., LIN, K., WANG, H., GAN, J. Effect of Pinus radiata derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. **Environmental Pollution**. v. 158, n. 9, p. 2821–2825, 2010.

ZHANG, P. SUN, H.; YU, L.; SUN, T. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. **Journal of Hazardous Material**. v. 244-245, p. 217-224, 2013.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal Hazard Mater**, v. 181, p. 121-126, 2010.