



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA  
DOUTORADO EM FITOTECNIA

FERNANDO SARMENTO DE OLIVEIRA

**COMPORTAMENTO E DESTINO AMBIENTAL DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL EM  
SOLOS ALTERADOS OU NÃO POR MATÉRIAS-PRIMAS BRUTAS E *BIOCHARS***

MOSSORÓ

2021

FERNANDO SARMENTO DE OLIVEIRA

**COMPORTAMENTO E DESTINO AMBIENTAL DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL EM  
SOLOS ALTERADOS OU NÃO POR MATÉRIAS-PRIMAS BRUTAS E *BIOCHARS***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do grau de Doutor em Agronomia: Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Manejo de plantas daninhas

Orientador: Prof. Dr. Daniel Valadão Silva

Coorientador: Prof. Dr. Kassio Ferreira Mendes

MOSSORÓ

2021

©Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

O48c Oliveira, Fernando Sarmiento de.  
Comportamento e destino ambiental do 14C-saflufenacil em solos alterados ou não por matérias-primas brutas e biochars / Fernando Sarmiento de Oliveira. - 2021.  
99 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.  
Coorientador: Kassio Ferreira Mendes.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Fitotecnia, 2021.

1. Adsorção. 2. biochars. 3. degradação. 4. persistência. 5. mobilidade de herbicida. I. Silva, Daniel Valadão , orient. II. Mendes, Kassio Ferreira , co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

FERNANDO SARMENTO DE OLIVEIRA

**COMPORTAMENTO E DESTINO AMBIENTAL DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL EM SOLOS ALTERADOS OU NÃO POR MATÉRIAS-PRIMAS BRUTAS E BIOCHARS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do grau de Doutor em Agronomia: Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Manejo de plantas daninhas

Defendida em: 13/05/2021

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)  
Presidente



---

Profa. Dra. Eulene Francisco da Silva (UFERSA)  
Membro Examinador



---

Dra. Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos (UFERSA)  
Membro Examinador



---

Dr. Bruno Caio Chaves Fernandes (UFERSA)  
Membro Examinador



---

Prof. Dr. Evander Alves Ferreira (UFMG)  
Membro Examinador

Aos meus pais, Francisco João e Maria Euza, e  
à minha esposa, Vanessa Sarmento, por todo o  
amor e apoio incondicional ao longo da minha  
vida.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida, pela luz nos momentos de escuridão e pela sabedoria para escolher os caminhos percorridos;

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), por meio do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado;

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), na pessoa do Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela concessão de uso das instalações do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP para a realização desta pesquisa;

Esta pesquisa foi apoiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, por meio de concessão de bolsa de estudo;

Ao professor e orientador, Dr. Daniel Valadão Silva, pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa e por todos os ensinamentos, paciência e orientação ao longo dos últimos anos;

Ao professor e coorientador, Dr. Kassio Ferreira Mendes, sob orientação de quem este trabalho foi realizado, pela ótima recepção no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, pelos ensinamentos e por estar sempre disponível a ajudar. Este trabalho não teria sido possível sem o seu apoio constante;

A todos do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP com quem tive o prazer de conviver por mais de dois meses. Em especial a Vanessa Takeshita, pela dedicação e ajuda durante a pesquisa e por oportunizar momentos de descontração; Leonardo Junqueira, Felipe Gimenes e Cassio Sousa, pela ajuda nos transcorrer das análises da pesquisa; aos técnicos do laboratório, Rodrigo Floriano e Carlos Dorelli, pelo apoio durante a pesquisa;

Aos colegas Taliane Teófilo e Bruno Caio, pela convivência harmoniosa e ajuda na realização deste trabalho;

Ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará, pela realização da análise de difração de raios-X;

Ao Dr. Matheus de Freitas, pela ajuda na análise estatística do primeiro capítulo desta pesquisa;

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade, colaboração e sugestões para melhoria do trabalho;

À secretaria do PPGFITO/UFERSA;

Aos professores do PPGFITO/UFERSA, pelos conhecimentos adquiridos ao longo do curso;

Aos meus pais, Francisco João e Maria Euza, pelo amor e apoio em todos os momentos da minha vida. O esforço e luta de vocês permitiu-me enveredar pelo caminho do estudo. A vocês, minha eterna gratidão!

Ao meu irmão, Flávio Sarmiento, pelo apoio e ajuda ao longo da minha vida;

À minha esposa, Vanessa Sarmiento, por todo o amor, carinho, incentivo, companheirismo e por compreender minha ausência durante o tempo em família para continuar esta pesquisa;

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, mas que não foram mencionados devido a um lapso de memória.

Muito obrigado!

“Você não tem que ver a escada inteira.  
Apenas dê o primeiro passo”.

**Martin Luther King**



## RESUMO

O conhecimento da dinâmica de herbicidas no solo permite o uso de práticas que melhoram a eficiência no controle das plantas daninhas, aliado ao menor risco de impacto ambiental. Neste estudo, foi investigado o papel das propriedades físicas e químicas de solos tropicais no comportamento do saflufenacil no solo, bem como os efeitos das alterações no solo por matérias-primas brutas e *biochars* na sorção, dessorção e biodegradação do herbicida. Na primeira etapa do estudo, em nove solos de diferentes regiões do Brasil, a sorção-dessorção foi medida pelo método de equilíbrio em batelada, e a mobilidade do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil foi avaliada por cromatografia em camada delgada de solo. O saflufenacil é fracamente sorvido nos diferentes tipos de solos tropicais, e o processo de sorção é reversível, sendo sua mobilidade variável de móvel ( $R_f = 0,703$ ) a muito móvel ( $R_f = 0,994$ ), sugerindo que esse herbicida tem potencial de lixiviação nos solos estudados. A capacidade de sorção-dessorção do saflufenacil é dependente do pH, capacidade de troca de cátions, teor de argila e teor de carbono orgânico, sendo, portanto, importante analisá-los a fim de prever os impactos da aplicação do herbicida no ambiente. O teor de carbono orgânico do solo está positivamente correlacionado com a sorção-dessorção do saflufenacil. Na segunda etapa, a sorção-dessorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em um solo não alterado (controle) e alterado (proporção de 1%,  $\text{m m}^{-1}$ ) por seis matérias-primas brutas e seis *biochars* obtidos de palha de cana, bagaço de uva, casca de soja, casca de amendoim, bagaço de mandioca e palha de milho foram avaliados por meio do método de equilíbrio em batelada. A biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil no solo foi avaliada por meio de um estudo de incubação de 45 dias em frascos biométricos contendo solo não alterado e alterado por matéria-prima bruta e *biochar* de bagaço de uva. As matérias-primas brutas e seus *biochars* são materiais muito heterogêneos, porém não houve tendência de alteração entre as diferentes propriedades físicas e químicas das matérias-primas brutas e seus *biochars* e a sorção-dessorção e biodegradação do saflufenacil no solo. As matérias-primas brutas e *biochars* adicionadas ao solo alteram ligeiramente as características de fertilidade do solo e pouco contribuem para o aumento da sorção e da redução da dessorção do saflufenacil. Esses efeitos são ligeiramente maiores no *biochar* do que na matéria-prima bruta. As porcentagens sorvidas e dessorvidas do saflufenacil no solo não são afetadas de maneira consistente entre os materiais. A extração do saflufenacil no solo diminui com o tempo, devido ao aumento na formação da fração resíduo não extraível. A adição da matéria-prima bruta ou *biochar* de bagaço de uva ao solo não influencia a mineralização ou o tempo de meia-vida do saflufenacil no solo, o qual variou de 38-43 dias nos tratamentos estudados. Além disso, a maior parte do saflufenacil no solo não se degrada rapidamente, mas permanece no solo em formas não extraíveis. Portanto, os resultados deste estudo aumentam as preocupações sobre a persistência do saflufenacil no solo e pode representar em riscos de contaminação de águas subterrâneas e para o plantio de culturas sensíveis ao herbicida em rotação/sucessão, especialmente quando o saflufenacil é empregado no manejo de dessecação de lavouras.

**Palavras-chave:** Adsorção, *biochars*, degradação, persistência, mobilidade de herbicida.

## ABSTRACT

The knowledge of the dynamics of herbicides in the soil allows the use of practices that improve efficiency in weed control, combined with a lower risk of environmental impact. In this study, it was investigated the role of physical and chemical properties of tropical soils in the behavior of saflufenacil in the soil, and the effects of amendments in the soil by raw feedstocks and biochars on sorption, desorption and biodegradation of the herbicide in a tropical soil. In the first stage of the study, in nine soils from different regions of Brazil, sorption-desorption was measured by the batch equilibrium method, and the mobility of  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil was evaluated by thin layer chromatography. The saflufenacil was weakly sorbed in different types of tropical soils, and the sorption process is reversible, being your mobility variable from mobile ( $R_f = 0.703$ ) to very mobile ( $R_f = 0.994$ ) in the different soils, suggesting that the herbicide has leaching potential in these types of soils. The sorption-desorption capacity of saflufenacil is dependent on pH, cation exchange capacity, clay content and organic carbon content and, therefore, it is important to analyze to predict the impacts of the application of the herbicide on the environment. The organic carbon content of the soil is positively correlated with the sorption-desorption of saflufenacil. In the second stage, the sorption-desorption of  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil in an unamended (control) and amended soil (proportion of 1%,  $\text{m m}^{-1}$ ) by six raw feedstocks and six biochars obtained from sugar cane straw, grape bagasse, soybean shell, peanut shell, cassava bagasse and maize straw were evaluated using the batch equilibrium method. The biodegradation of  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil in the soil was evaluated by means of a 45 days incubation study in biometric vials containing unamended soil and amended by raw feedstock and grape bagasse biochar. The raw feedstocks and their biochars are very heterogeneous materials, however, there was no tendency to change between the different physical and chemical properties of the raw feedstocks and their biochars and the sorption-desorption and biodegradation of saflufenacil in the soil. The raw feedstocks and biochars added to the soil slightly alter the fertility characteristics of the soil and do little to increase the sorption and reduce the desorption of saflufenacil. These effects are slightly greater in the biochar than in the raw feedstock. The sorbed and desorbed percentages of saflufenacil in the soil are not affected consistently between materials. The saflufenacil extraction in the soil decreases with time, due to the increase in the formation of the non-extractable residue fraction. The addition of raw feedstock or grape bagasse biochar to the soil does not influence the mineralization or half-life of saflufenacil in the soil, which varied from 38-43 days in the treatments studied. In addition, most saflufenacil in the soil does not degrade quickly, but remains in the soil in non-extractable forms. Therefore, the results of this study increase the concerns about the persistence of saflufenacil in the soil and may represent risks of groundwater contamination and for planting crops sensitive to the herbicide in rotation/succession, especially when saflufenacil is used in the management of crop desiccation.

**Keywords:** Adsorption, biochars, degradation, persistence, herbicide mobility.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

**Figura 1.** Isotermas de Freundlich de sorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo), respectivamente. Símbolos podem cobrir as barras. .... 35

**Figura 2.** Isotermas de Freundlich de dessorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo), respectivamente. Símbolos podem cobrir as barras ..... 39

**Figura 3.** Perfil de mobilidade de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros em placas de TLC solo. A imagem da esquerda mostra o perfil do solo, e a da direita mostra o cromatograma na parte esquerda e a autorradiografia de mobilidade do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil na parte direita após a eluição por capilaridade com o eluente água deionizada. A linha azul na parte inferior das placas de TLC solo é a base da aplicação do herbicida, e a preta na parte superior representa o limite máximo de eluição do herbicida na vertical. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ. .... 42

**Figura 4.** Cargas fatoriais das variáveis dependentes ( $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ ) e independentes (pH, CO, CTC e argila) da análise de componente principal do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros, plotadas no plano CP1-CP2 (A) e CP1-CP3 (B). BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ ..... 45

**Figura 5.** Dendrograma de similaridade dos nove solos em quatro grupos, obtido a partir do método Ward e da distância euclidiana, em função das variáveis pH, CTC, teor de argila e CO. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.....46

## CAPÍTULO 2

**Figura 1.** Espectros de FTIR das amostras de matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus respectivos *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS). CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho..... 70

**Figura 2.** Difratoograma de raios-X das matérias-primas brutas e seus *biochars*. Matérias-primas brutas = CS, GB, SS, PS, CG e MS; *biochars* = BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho ..... 73

**Figura 3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS), com fator de aumento de 1.000 ×. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho. .... 74

**Figura 4.** Sorção e dessorção de <sup>14</sup>C-saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS). As linhas sólidas e as linhas tracejadas representam as isotermas de sorção e dessorção ajustadas à equação de Freundlich, respectivamente. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias (n = 2) de C<sub>e</sub> (concentração em equilíbrio) e C<sub>s</sub> (concentração no solo), respectivamente. Símbolos cobrem parcialmente as barras de desvio padrão menores. .... 80

**Figura 5.** Porcentagem de <sup>14</sup>C-saflufenacil aplicado distribuído entre resíduo extraível, não extraível e <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> acumulado em solo não alterado (A), e alterado com matéria-prima bruta (B) e *biochar* (C) derivados de bagaço de uva durante 45 dias de incubação. As barras verticais indicam o desvio padrão (± DP) da média (n = 2)..... 88

**Figura 6.** Biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em solo não alterado e alterado por matéria-prima bruta (solo + GB) e *biochar* (solo + BC-GB) derivados de bagaço de uva em um período de incubação de 45 dias. As barras verticais indicam o desvio padrão ( $\pm$  DP) da média ( $n=2$ ). \*\* e \* =  $p < 0,01$  e  $p < 0,05$ , respectivamente (teste F).....91

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

<b>Tabela 1.</b> Locais das coletas dos solos e classificação das amostras de solo .....	29
<b>Tabela 2.</b> Propriedades físicas e químicas dos solos utilizados nos estudos de sorção, dessorção e mobilidade.....	33
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de sorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de sorção de <sup>14</sup> C-saflufenacil em nove solos brasileiros.....	36
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros de dessorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de dessorção de <sup>14</sup> C-saflufenacil em nove solos brasileiros .....	40
<b>Tabela 5.</b> Fator de retenção ( $R_f$ ) e potencial de mobilidade de <sup>14</sup> C-saflufenacil em nove solos brasileiros em placas de TLC solo.....	41
<b>Tabela 6.</b> Cargas fatoriais para as propriedades dos solos, coeficiente de sorção ( $K_{fs}$ ) e dessorção ( $K_{fd}$ ) de Freundlich do <sup>14</sup> C-saflufenacil em nove solos, autovalores, variância total e acumulada.....	44

### CAPÍTULO 2

<b>Tabela 1.</b> Propriedades físico-químicas das matérias-primas brutas .....	65
<b>Tabela 2.</b> Concentração de elementos minerais dos <i>biochars</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados por análise EDX.....	66
<b>Tabela 3.</b> Conteúdo de cinzas, pH e condutividade elétrica (CE) das matérias-primas brutas e seus respectivos <i>biochars</i> .....	68
<b>Tabela 4.</b> Picos e grupos funcionais dos modos de vibração para os espectros de FTIR das amostras de matéria-prima bruta e seus respectivos <i>biochars</i> .....	71
<b>Tabela 5.</b> Propriedades químicas do solo não alterado e alterado pela adição de matéria-prima brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus respectivos <i>biochars</i> (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS).....	76
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de sorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de sorção de saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matéria-prima brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e <i>biochars</i> (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS).....	81

**Tabela 7.** Parâmetros de dessorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de dessorção de de <sup>14</sup>C-saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matéria-prima brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS)..... 85

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	18
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	22
<b>CAPÍTULO 1 - AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLOS E SUA INFLUÊNCIA NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL</b> .....	25
<b>RESUMO</b> .....	25
<b>ABSTRACT</b> .....	26
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	27
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	28
2.1 Solos.....	28
2.2 Herbicida radiomarcado.....	29
2.3 Estudos de sorção-dessorção .....	30
2.4 Modelo de sorção-dessorção.....	30
2.5 Estudos de mobilidade em cromatografia de camada delgada de solo (TLC de solo) ..	31
2.6 Análise estatística .....	32
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
3.1 Propriedades dos solos.....	32
3.2 Sorção do saflufenacil.....	34
3.3 Dessorção do saflufenacil .....	38
3.4 Mobilidade do saflufenacil .....	41
3.5 Análise de componente principal.....	43
<b>CONCLUSÕES</b> .....	47
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48
<b>CAPÍTULO 2 - EFEITOS DA ADIÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS BRUTAS E BIOCHARS AO SOLO NA SORÇÃO-DESSORÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL</b> .....	52
<b>RESUMO</b> .....	52
<b>ABSTRACT</b> .....	53
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	54
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	56
2.1 Matéria-prima e preparação do <i>biochar</i> .....	56



2.2	Caracterização das amostras de matéria-prima bruta e <i>biochar</i> .....	57
2.2.1	Difração de raios-X .....	57
2.2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	57
2.2.3	Composição física e química .....	57
2.2.4	Área superficial específica e volume de poros.....	58
2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
2.2.6	pH e condutividade elétrica.....	58
2.2.7	Conteúdo de cinzas .....	59
2.3	Coleta e caracterização do solo não alterado e alterado por matérias-primas e <i>biochars</i> .....	59
2.4	Herbicida radiomarcado.....	60
2.5	Delineamento experimental .....	60
2.6	Estudos de sorção e dessorção do <sup>14</sup> C-saflufenacil.....	61
2.7	Modelos de sorção-dessorção do <sup>14</sup> C-saflufenacil.....	62
2.8	Estudos de biodegradação do <sup>14</sup> C-saflufenacil .....	62
2.9	Análise de metabólitos do <sup>14</sup> C-saflufenacil e produto parental por cromatografia de camada delgada.....	64
2.10	Modelos de biodegradação do <sup>14</sup> C-saflufenacil .....	64
2.11	Análise estatística .....	64
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>65</b>
3.1	Caracterização das matérias-primas brutas e seus <i>biochars</i> .....	65
3.2	Propriedades do solo não alterado e alterado pelas matérias-primas brutas e seus <i>biochars</i> .....	75
3.3	Isotermas de sorção-dessorção do <sup>14</sup> C-saflufenacil .....	78
3.4	Biodegradação do <sup>14</sup> C-saflufenacil .....	87
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>92</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

Em escala global, espera-se que a demanda por alimentos, energia e fibras aumente dramaticamente nas próximas décadas em virtude do aumento da população mundial, que pode chegar a 10 bilhões em 2050 (FAO, 2017). Ao mesmo tempo, isto vai gerar uma pressão muito forte sobre a agricultura, que vem sendo constantemente desafiada pela escassez de água, pelo aquecimento global, por menos terra disponível para cultivo, pela proteção de habitats naturais, demanda por biodiversidade nas fazendas, surgimento de plantas daninhas resistentes a herbicidas e contaminação do solo e da água por agrotóxicos (PETERS; STREK, 2017). Nessa situação desafiadora, o manejo de plantas daninhas terá papel importante em determinar se vamos atender às necessidades futuras de produção de alimentos (WESTWOOD et al., 2018).

Atualmente, o uso de herbicidas é a melhor estratégia para o manejo de plantas daninhas em lavouras de média e grande escala de produção, visando à manutenção da produtividade e garantia de segurança alimentar, o que deve continuar no curto e médio prazo. Portanto, compreender as relações entre as propriedades físico-químicas de solos e o comportamento de herbicidas no solo, a fim de estabelecer estratégias para o eficiente controle das plantas daninhas, com menor risco ambiental e humano, é essencial para a sustentabilidade do agroecossistema.

O uso crescente de herbicidas para o controle de plantas daninhas requer melhor entendimento de seu comportamento no solo e de seu impacto no meio ambiente, especialmente em condições tropicais, onde faltam informações a respeito. Idealmente, o herbicida deve ser capaz de controlar as plantas daninhas da forma mais eficaz e, então, se degradar sem deixar rastros ou causar danos ao meio ambiente (OLIVEIRA JR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001). Infelizmente, isto é uma tarefa difícil, devido aos muitos fatores que afetam a eficácia e o destino do herbicida no solo, incluindo as características físicas e químicas do produto (como solubilidade, polaridade, volatilização) e do solo (matéria orgânica, mineralogia, pH, textura e capacidade de troca de cátions), as condições ambientais e as técnicas de manejo do solo (KAH; BROW, 2006; SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JR, 2007; LIU et al., 2010; BRASCHI; EMANUELE; BLASIOLI, 2011; OKADA; COSTA; BEDMAR, 2016).

Ao entrar em contato com o ambiente edáfico, os herbicidas podem ter seu destino governado pelos processos de retenção (sorção e dessorção), transporte (deriva, volatilização, lixiviação e escoamento) e degradação (fotodegradação e biodegradação). Em geral, esses

processos são responsáveis pela redução da quantidade originalmente aplicada do herbicida, determinando seu comportamento e persistência no ambiente (OLIVEIRA JR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001). O predomínio de um processo sobre outro depende das características físicas e químicas dos herbicidas e das propriedades do solo. No entanto, no que diz respeito a afetar o destino dos herbicidas, a sorção e dessorção são os processos mais importantes, pois influenciam direta ou indiretamente a mobilidade dos herbicidas no solo, o que afeta sua biodisponibilidade no solo e pode determinar o processo de degradação, a eficácia do manejo e o risco da poluição ambiental (HALE et al., 2016). Esses processos ainda não são totalmente compreendidos com relação à utilização de herbicidas em solos tropicais, principalmente para moléculas recentemente comercializadas (AGBAOGUN; FISCHER, 2020).

O conhecimento das relações entre as propriedades físicas e químicas dos solos sobre a retenção, mobilidade e degradação dos herbicidas e seus metabólitos no solo é essencial para estabelecer seu comportamento, conhecer seus possíveis impactos ambientais e para uma aplicação mais eficiente do herbicida (BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020; GAUTHIER; MABURY, 2020). As propriedades do solo com papel importante na sorção de herbicidas polares, não iônicos ou ionizáveis são minerais de argila, pH, matéria orgânica e CTC do solo (KAH; BROWN, 2006; PASZKO et al. 2016; CHAGAS et al., 2019). Por exemplo, trabalhos recentes (MATALLO et al., 2014; LI et al., 2019) com herbicidas ionizáveis mostraram que solos com maior teor de argila e matéria orgânica, além de menor valor de pH, aumentam a sorção do herbicida. No entanto, é importante notar que, para os herbicidas ionizáveis ácidos fracos, como o saflufenacil, as interações entre o herbicida e as propriedades do solo geralmente são fracas e se correlacionam negativamente com o pH do solo, resultando na dessorção e na mobilidade do herbicida no solo (HIXSON, 2008; AZCARATE; MONTOYA; KOSKINEN, 2015; MENDES et al., 2016; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020).

O saflufenacil (2-chloro-4-fluoro-5-[3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluoromethyl) pyrimidin-1-yl]-N-[methyl(propano-2-yl) sulfamoyl]benzamide) é um novo herbicida pertencente ao grupo químico pirimidinadiona. É um herbicida inibidor da enzima protoporfirinogênio IX oxidase (PROTOX) (GROSSMANN et al., 2011), que está envolvida na biossíntese da clorofila (BASF, 2008). O saflufenacil apresenta amplo espectro de controle de plantas daninhas eudicotiledôneas (folha larga), em pré ou pós-emergência de diversas culturas, como cana-de-açúcar, milho e soja, além de ser utilizado como dessecante de plantas e no manejo de plantas daninhas resistentes ao glyphosate (BASF, 2008; BUDD et al., 2016). Estas características do herbicida têm contribuído fortemente para o aumento gradual da sua

participação no mercado global de herbicidas (GROSSMANN et al.,2010). No entanto, este aumento da aplicação do herbicida – combinado às suas características, como constante de dissociação ácida (pKa) de 4,41, alta solubilidade em água (2.100 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0), baixa pressão de vapor (2,0 × 10<sup>-14</sup> Pa a 25 °C) e moderado coeficiente de partição octanol-água (log K<sub>ow</sub> de 2,6) (PPDB, 2021) – torna o saflufenacil um potencial contaminante ambiental. Portanto, a aplicação do herbicida deve ser cuidadosamente fundamentada para se obter melhor eficiência agronômica e ambiental.

A persistência do herbicida no solo pode ser medida por meio da meia-vida (t<sub>1/2</sub>). Em geral, espera-se que a persistência do herbicida seja diretamente proporcional à demora na sua degradação. Na literatura, a persistência do saflufenacil no solo é geralmente relatada como baixa ou pouco persistente, ou seja, os resíduos do herbicida no solo são degradados rapidamente (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; CAMARGO et al., 2013). Estes autores encontraram meia-vida do saflufenacil em solos americanos de 13-33 dias. A *Environmental Protection Agency* (EPA) verificou meia-vida do saflufenacil em solos americanos aeróbicos de 1 a 36 dias. Em solos tropicais, estas informações quase não existem. Em estudo avaliando a meia-vida do saflufenacil em um solo tropical brasileiro (Latossolo) utilizando espécies bioindicadoras, Diesel et al. (2019) encontraram meia-vida residual (RL50) de 25-35 dias. No entanto, Camargo et al. (2013) registraram meia-vida mais longa do saflufenacil (64 dias) em um solo (pH= 7,8; CO= 1,21%; argila= 24,1%) de Beaumont (Texas). Provavelmente, a principal via de degradação do saflufenacil no solo é a biológica (microrganismos aeróbios) (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; CAMARGO et al., 2013; GAUTHIER; MABURY, 2020).

Com o uso intensivo e ineficiente do saflufenacil em áreas agrícolas e não agrícolas, aumentam as preocupações sobre seu destino ambiental, na medida em que pode causar contaminação do solo e da água, além de afetar negativamente os organismos. Dentre as soluções propostas recentemente para reduzir/evitar a poluição do solo e da água por herbicidas, a adição de matérias-primas de resíduos agrícolas ou industriais e os *biochars* tem apresentado potencial interessante. O *Biochar* é um material rico em carbono produzido por pirólise da biomassa em condições limitadas de oxigênio (IBI, 2015), que está sendo utilizado para melhoria de solos agrícolas, devido à redução da acidez do solo, aumento da porosidade, grupos funcionais e superfície específica dos colóides do solo, capacidade de troca de cátions e capacidade de retenção de água (SILVA et al., 2017; LIU et al., 2018). Além da sorção e degradação de herbicidas, outros efeitos potenciais da alteração do *biochar* no solo incluem

sequestro de carbono e redução das emissões de gases de efeito estufa (CABRERA et al., 2014; LEHMANN; JOSEPH, 2009; AHMAD et al. 2014; HASKIS et al., 2019). O *biochar* pode ser produzido a partir de praticamente qualquer resíduo de biomassa orgânica (madeira, palha, bagaço, esterco, animais), sendo possível usar uma variedade de condições de pirólise (tempo, temperatura), resultando em grandes mudanças nas propriedades do material, tanto em termos de composição quanto de sorção-dessorção e degradação de herbicidas (CABRERA et al., 2014; OUYANG et al., 2016; DOMINGUES et al., 2017; MENDES et al., 2020). No entanto, pouco se sabe sobre como a alteração das propriedades do solo por matérias-brutas e *biochars* e suas interações afetam o destino de herbicidas em solos tropicais. Para o saflufenacil, estas informações ainda são desconhecidas.

No entanto, para compreender melhor os efeitos da aplicação de matérias-primas brutas ou *biochars* ao solo sobre o destino do saflufenacil no solo, é necessário entender como as propriedades físicas e químicas de solos tropicais e suas relações afetam o comportamento do herbicida nos solos. É importante prever seu destino no meio ambiente para ajudar a reduzir o uso incorreto do produto pela quantidade de material adsorvente usado, a fim de que o uso de herbicidas seja mais eficazmente recomendado e com redução dos riscos ambientais. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o papel das propriedades físico-químicas de solos tropicais no comportamento do saflufenacil no solo, e como essas propriedades e suas relações em solo tropical são alteradas por matérias-primas brutas e *biochars*, afetando os processos de sorção, dessorção e biodegradação do saflufenacil no solo.

## REFERÊNCIAS

AGBAOGUN, B. K.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 4, p. 192-212, 2020.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BARCELLOS JÚNIOR, L. H. et al. Influence of organic matter in sorption of the saflufenacil in ferralsols. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 1-6, 2020.

BASF Agricultural Products. **KIXORTM herbicide**: Worldwide technical brochure (GL-69288). Agricultural Products Division, Research Triangle Park, 2008.

BRASCHI, I.; EMANUELE, C.; BLASIOLI, S. The fate of herbicides in soil. **Herbicides and Environment**, p. 1-21, 2011.

BUDD, C. M. et al. Control of glyphosate resistant Canada fleabane with saflufenacil plus tankmix partners in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 10, p. 1-6, 2016.

CABRERA, A. et al. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 438-443, 2014.

CAMARGO, E. R. et al. Soil residue analysis and degradation of saflufenacil as affected by moisture content and soil characteristics. **Pest management science**, v. 69, n. 12, p. 1291-1297, 2013.

CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

DIESEL, F. et al. Bioassay for determining persistence of the herbicide saflufenacil in an Oxisol. **Planta Daninha**, v. 37, e019178636, 2019.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos One**, v. 12, n. 5, p.1-19, 2017.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The state of food and agriculture leveraging food systems for inclusive rural transformation**. 2017. p. 1-181.

GAUTHIER, J. R.; MABURY, S. A. The environmental degradation and distribution of saflufenacil, a fluorinated protoporphyrinogen ix oxidase–inhibiting herbicide, on a canadian

winter wheat field. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 10, p. 1918-1928, 2020.

GROSSMANN, K. et al. Saflufenacil (Kixor™): biokinetic properties and mechanism of selectivity of a new protoporphyrinogen IX oxidase inhibiting herbicide. **Weed Science**, v. 59, n. 3, p. 290-298, 2011.

GROSSMANN, K. et al. The herbicide saflufenacil (Kixor™) is a new inhibitor of protoporphyrinogen IX oxidase activity. **Weed Science**, v. 58, n. 1, p. 1-9, 2010.

HALE, S. E. et al. A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. **Chemosphere**, v. 144, p. 65-74, 2016.

HASKIS, P. et al. Effect of biochar on the mobility and photodegradation of metribuzin and metabolites in soil–biochar thin-layer chromatography plates. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, n. 4, p. 310-327, 2019.

HIXSON, A. C. **Soil properties affect simazine and saflufenacil fate, behavior, and performance**. 2008. 226f. Ph.D Dissertation (Crop Science) – North Carolina State University, Raleigh, 2008.

IBI (*International Biochar Initiative*). **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. 2015. Disponível em: <[www.biochar-international.org](http://www.biochar-international.org)>. Acesso em: 13 fev. 2021.

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 188, p. 149-217, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: An introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (org.). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1.ed. London: Earthscan, 2009. p. 01-09.

LI, X. et al. Adsorption, desorption and persistence of fomesafen in soil. **Pest Management Science**, v. 75, n. 1, p. 270-278, 2019.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

LIU, Y. et al. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 60-70, 2018.

MATALLO, M. B. et al. Sorption and desorption of saflufenacil in two soils in the state of São Paulo with different physical and chemical attributes. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 393-399, 2014.

MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

MENDES, K. F. et al. Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three <sup>3</sup>H- and <sup>14</sup>C-labelled pesticides in soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 324, n. 3, p. 1373-1386, 2020.

OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.

OUYANG, W. et al. Typical agricultural diffuse herbicide sorption with agricultural waste-derived biochars amended soil of high organic matter content. **Water Research**, v. 92, p. 156-163, 2016.

PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C.; BARBER, B. L. Low sorption and fast dissipation of the herbicide saflufenacil in surface soils and subsoils of an eroded prairie landscape. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 44, p. 10936-10941, 2012.

PASZKO, T. et al. Adsorption and degradation of phenoxyalkanoic acid herbicides in soils: a review. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 2, p. 271-286, 2016.

PETERS, B.; STREK, H. J. Herbicide discovery in light of rapidly spreading resistance and ever-increasing regulatory hurdles. **Pest Management Science**, v. 74, n. 10, p. 2211-2215, 2017.

PPDB - Pesticide Properties Database. 2021. **Saflufenacil**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1244.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2021.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (org.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

SILVA, I. C. B. et al. Biochar from different residues on soil properties and common bean production. **Scientia Agricola**, v. 74, n. 5, p. 378-382, 2017.

WESTWOOD, J. H. et al. Weed Management in 2050: perspectives on the future of weed science. **Weed Science**, v. 66, n. 3, p. 275-285, 2018.



## CAPÍTULO 1 - AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLOS E SUA INFLUÊNCIA NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL

### RESUMO

O conhecimento das relações entre as propriedades físico-químicas dos solos e o comportamento de herbicidas no solo permite estabelecer estratégias para o eficiente controle das plantas daninhas, com menor risco ambiental. Este estudo foi realizado para investigar o papel das propriedades físico-químicas de solos na sorção-dessorção e na mobilidade do herbicida saflufenacil. Nove solos de diferentes regiões do Brasil foram utilizados no estudo de sorção-dessorção e mobilidade de <sup>14</sup>C-saflufenacil. A estimativa da sorção-dessorção do herbicida foi realizada pelo método *Batch Equilibrium* e a mobilidade, por meio de cromatografia em camada fina de solo. Os resultados indicaram que o saflufenacil é fracamente sorvido nos diferentes tipos de solos tropicais, e o processo de sorção é reversível, sendo sua mobilidade variável de móvel ( $R_f = 0,703$ ) a muito móvel ( $R_f = 0,994$ ), indicando que esse herbicida tem potencial de lixiviação nos solos estudados. A capacidade de sorção-dessorção e mobilidade do saflufenacil foi dependente das propriedades do solo (principalmente do pH, capacidade de troca de cátions, teor de argila e teor de carbono orgânico) e, portanto, esses fatores são essenciais para avaliar os impactos da aplicação do herbicida no ambiente. O teor de carbono orgânico tem papel direto na sorção e dessorção do saflufenacil. A aplicação do saflufenacil em solos tropicais, principalmente os com baixos teores de CO, pode resultar em maior disponibilidade do herbicida na solução do solo, permitindo maior controle das plantas daninhas, porém aumentando o risco potencial do herbicida de lixiviar e contaminar águas superficiais e subterrâneas.

**Palavras-chave:** sorção, herbicida, transporte, contaminação ambiental.

## THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF SOILS AND THEIR INFLUENCE ON THE RETENTION AND MOBILITY OF <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL

### ABSTRACT

The knowledge of the relationships between the physical-chemical properties of soils and the behavior of herbicides in the soil allows to establish strategies for the efficient control of weeds, with less environmental risk. This study was carried to investigate the role of physical-chemical properties of soils in the sorption-desorption and mobility of the herbicide saflufenacil. Soils from different regions of Brazil were used in the study of sorption-desorption and mobility of <sup>14</sup>C-saflufenacil. The herbicide sorption-desorption estimate was performed using the batch equilibrium method and mobility was performed using soil thin-layer chromatography. The results suggested that saflufenacil was weakly sorbed in different types of tropical soils, and the sorption process is reversible, with its mobility varied from mobile ( $R_f = 0.703$ ) to very mobile ( $R_f = 0.994$ ) in the different soils, suggesting that the herbicide has leaching potential in these types of soils. The sorption-desorption capacity and mobility of saflufenacil was dependent on soil properties (mainly pH, cation exchange capacity, clay content and organic carbon) and, therefore, these factors are essential to assess the impacts of the herbicide application on the environment. The organic carbon content has a direct role in the saflufenacil sorption-desorption. Saflufenacil application in tropical soils, especially those with low organic carbon levels, can result in greater availability of the herbicide in the soil solution, allowing greater control of weeds, but increasing the potential risk of contamination for surface and groundwater.

**Keywords:** sorption, herbicide, transport, environmental contamination.

## 1. INTRODUÇÃO

A sorção-dessorção e mobilidade de herbicidas nos solos são processos importantes que determinam o comportamento ambiental, a eficácia e o potencial de danos às culturas, bem como o risco de contaminação do ambiente (KAH; BROWN, 2006; YAVARI et al., 2020). A dinâmica desses processos depende de diversos fatores, como as propriedades físicas e químicas dos herbicidas, as propriedades dos solos e as condições climáticas (KAH; BROWN, 2006; KUMAR; MUKHERJEE; VARGHESE, 2015; LI et al., 2019a; ZHANG et al., 2019). A capacidade de sorção-dessorção de herbicidas no solo é frequentemente medida por meio de parâmetros de isotermas de cinéticas de retenção, principalmente as do modelo de Freundlich (CHAGAS et al., 2019; MENDES et al., 2019a; SANTOS et al., 2019). Dentre os parâmetros do modelo, os mais usados são os coeficientes de sorção e dessorção ( $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ , respectivamente), índice de histerese (H) e a inclinação da isoterma ( $1/n$ ) de sorção e dessorção em diferentes solos (LI et al., 2019b).

A mobilidade é um processo que envolve a sorção, dessorção e distribuição entre herbicida-água-solo (HALIMAH et al., 2016; LI et al., 2019a). A mobilidade de herbicidas pode ser influenciada por muitos fatores, incluindo clima, hidrologia, propriedades físico-químicas dos herbicidas e dos solos (LIU et al., 2018; MARÍN-BENITO et al. 2018), porém a sorção é considerada o fator mais importante que controla a mobilidade do herbicida no solo (FLESSNER et al., 2014; ZHANG et al., 2019). Assim, espera-se que em solos com baixa sorção, os herbicidas (como o saflufenacil) tenham alta mobilidade, o que se torna uma grande preocupação com o risco de contaminação do ambiente (SINGH; SINGH, 2012; MATALLO et al., 2014; AZCARATE; MONTOYA; KOSKINEN, 2015).

O saflufenacil, (2-chloro-4-fluoro-5-[3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluoromethyl)pyrimidin-1-yl]-N-[methyl (propano-2-yl) sulfamoyl]benzamide), é um herbicida pertencente ao grupo químico pirimidinadiona, inibidor da enzima protoporfirinogênio IX oxidase (PROTOX), que é uma enzima envolvida na biossíntese da clorofila e dos citocromos (GROSSMANN et al., 2011). O saflufenacil é usado para o controle em pré ou pós-emergência de plantas daninhas eudicotiledôneas (folhas largas) em diversas culturas (por exemplo, cana-de-açúcar, milho, soja), na dessecação de culturas e no manejo de plantas daninhas resistentes ao glyphosate (BASF, 2008; BUDD et al., 2016). É um herbicida ácido fraco, com constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ) de 4,41, alta solubilidade em água ( $2.100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $pH 7,0$ ); baixa pressão de vapor ( $2,0 \times 10^{-14} \text{ Pa}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e moderado coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$  de 2,6) (PPDB, 2021). Devido ao

caráter aniônico na maioria dos solos agrícolas e à alta solubilidade em água, o saflufenacil pode ser um poluente móvel no perfil dos solos e de risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas (MONQUERO et al., 2012; PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; MATALLO et al., 2014). No entanto, ainda não é claro o papel das propriedades dos solos no comportamento do saflufenacil, principalmente em solos tropicais.

Diversos estudos demonstraram que a matéria orgânica (MO) é o fator mais frequentemente relatado e importante (mas não independente) que afeta a sorção do saflufenacil nos solos (HIXSON, 2008; PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; GANNON et al., 2014; MATALLO et al., 2014; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020). No entanto, como o saflufenacil é um herbicida ionizável, outros fatores podem influenciar sua sorção, incluindo pH, teor de argila e capacidade de troca catiônica (CTC) (KAH et al., 2017; GÁMIZ et al., 2019). Por exemplo, o aumento do pH do solo pode provocar a repulsão dos ânion herbicida (ácido fraco) pelas superfícies carregadas negativamente dos coloides do solo, o que limita a sorção e aumenta a disponibilidade do herbicida na solução do solo (SPADOTTO; HORNSBY, 2003; HIXSON, 2008; AZCARATE; MONTOYA; KOSKINEN, 2015).

Portanto, o conhecimento da sorção, dessorção e a mobilidade do saflufenacil em diferentes solos tropicais pode auxiliar na compreensão do seu comportamento e do destino final no ambiente, minimizando o impacto ambiental e aumentando a eficácia do manejo das plantas daninhas. Acredita-se que o comportamento do saflufenacil pode ser influenciado pelas propriedades dos solos, que limitam ou aumentam a sorção, interferindo na sua biodisponibilidade no solo; e que a utilização de análises multivariadas, como componente principal (ACP) e agrupamento, permite identificar as propriedades dos solos que mais influenciam a sorção e agrupar os solos com capacidades sortivas semelhantes. Neste sentido, o presente estudo foi desenvolvido para investigar o papel das propriedades físico-químicas de solos brasileiros na sorção-dessorção e mobilidade do saflufenacil.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Solos**

Nove solos de diferentes áreas do Brasil foram utilizados no estudo (Tabela 1). Os solos foram coletados na camada superficial (0-10 cm de profundidade), após limpeza prévia da camada vegetal, em locais sem o histórico de aplicação de herbicidas. A escolha desses solos se baseou na representatividade dos tipos mais comuns no Brasil e das suas

propriedades físico-químicas, a fim de obter maior compreensão do efeito da interação herbicida-solo. Depois de coletadas, as amostras de solo deformadas foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em peneira de 2,0 mm e submetidas à caracterização físico-química (Tabela 2). O pH do solo (H<sub>2</sub>O), a acidez potencial (H + Al) e os teores de P, K, Ca e Mg trocáveis foram determinadas de acordo com a metodologia descrita por Teixeira et al. (2017). A partir dos valores de acidez potencial e bases trocáveis, calcularam-se a soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e a porcentagem de saturação por bases (V). Para determinação dos teores de carbono orgânico (CO), foi utilizado o método de combustão via úmida (Colorimétrico) pela oxidação com dicromato de potássio, de acordo com Nelson; Sommers (1996). As frações granulométricas (areia, silte e argila) foram determinadas pelo método de Bouyoucos (densímetro) (BOUYOUCOS, 1962).

**Tabela 1.** Locais das coletas dos solos e classificação das amostras de solo.

Solos	Origem (município, estado, coordenadas geográficas)	Classificação do solo <sup>1</sup> - simbologia
BR1	Piracicaba, SP (22° 42' 90" S; 47° 37' 13" O)	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd
BR2	Piracicaba, SP (22° 33' 51" S; 47° 54' 9" O)	Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo
BR3	Piracicaba, SP (22° 42' 53" S; 47° 36' 46" O)	Gleissolo Háplico Tb Eutrófico – Gxbe
BR4	Quixeré, CE (5° 06' 38" S; 37° 52' 21" O)	Cambissolo Háplico – CX
BR5	Baía Formosa, RN (6° 22' 22,8" S; 35° 00' 33" O)	Espodossolo Ferrihumilúvico- ESK
BR6	Mossoró, RN (5° 11' 15" S; 37° 20' 12" O)	Argissolo Vermelho Distrófico – PVd
BR7	Mossoró, RN (5° 11' 15" S; 37° 20' 22" O)	Latossolo Vermelho Distrófico – LVd
BR8	Mossoró, RN (5° 11' 15" S; 37° 20' 45" O)	Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTe
BR9	Pedro Velho, RN (6° 26' 20" S; 35° 13' 15" O)	Neossolo Quartzarênico – RQ

<sup>1</sup>De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018).

## 2.2 Herbicida radiomarcado

O saflufenacil [Phenyl-U-<sup>14</sup>C] foi fornecido pela BASF Corporation (Research Triangle Park, NC). O herbicida radiomarcado apresentou atividade específica de 4,65 MBq mg<sup>-1</sup> e pureza radioquímica de 99,6%.

A concentração inicial do <sup>14</sup>C-saflufenacil foi determinada a partir da solução estoque, com alíquotas de 500 µL, em duplicata, pipetadas em frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora e analisadas em espectrometria de cintilação líquida (ECL) (Tri-Carb 2910 TR LSA, LSA PerkinElmer, Waltham, MA, USA) por 5 min. Em seguida, o <sup>14</sup>C-saflufenacil foi cuidadosamente misturado em acetona e diluído com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> em cinco diferentes concentrações (0,037; 0,052; 0,065; 0,071 e 0,1 µg mL<sup>-1</sup>) para obter as soluções de trabalho para o estudo. Nesta mesma ordem, estas concentrações corresponderam às doses de 44, 61, 78, 84 e 120 g i.a. ha<sup>-1</sup>.

### 2.3 Estudos de sorção-dessorção

O estudo de sorção-dessorção do saflufenacil foi determinado pelo método *Batch Equilibrium*, e os procedimentos foram realizados de acordo com as diretrizes da OECD-106, “Adsorption-desorption using a batch equilibrium method”, estabelecidas pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2000).

Alíquota de 10 mL das soluções aquosas foi transferida para frascos de Teflon de tampa de rosca de 50 mL contendo as amostras de solo (10 g), em duplicata, resultando em uma relação solo: solução de 1:1 (m v<sup>-1</sup>). Os frascos de Teflon foram agitados em mesa horizontal pendular (Tecnal Equipamentos Científicos, model I-240, Piracicaba, SP, Brazil) a 38 g por 24 h em sala escura (20 ± 2 °C), para alcançar a concentração de equilíbrio (MATALLO et al., 2014). Depois, os tubos foram centrifugados a 760 g durante 10 min (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brazil), e uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foi transferida para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução cintiladora e analisada em ECL por 5 min, para determinação da concentração de <sup>14</sup>C-saflufenacil em equilíbrio na solução (C<sub>e</sub>). A concentração do herbicida sorvido (C<sub>s</sub>) foi determinada pela diferença entre a concentração inicial aplicada e a concentração final no sobrenadante após equilíbrio.

Após determinar a concentração do herbicida no estudo de sorção, o estudo de dessorção foi realizado utilizando os mesmos tubos de Teflon com os solos analisados no teste de sorção. A solução remanescente de CaCl<sub>2</sub> foi totalmente removida e 10 mL de uma nova solução de CaCl<sub>2</sub> (0,01 mol L<sup>-1</sup>), sem o herbicida, foram adicionados aos tubos, que foram agitados por 24 h nas mesmas condições do estudo de sorção até atingir concentração de reequilíbrio. Em seguida, os tubos foram novamente centrifugados (760 g; 10 min) e duas alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foram transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução cintiladora e analisadas em ECL por 5 min. A quantidade de herbicida dessorvido foi determinada pela diferença entre a concentração sorvida no solo e no sobrenadante remanescente.

### 2.4 Modelo de sorção-dessorção

Os dados de sorção-dessorção foram ajustados à equação de Freundlich:  $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$ , em que C<sub>s</sub> é a concentração (mg kg<sup>-1</sup>) do herbicida sorvida no solo; K<sub>f</sub> é o coeficiente de sorção de Freundlich (mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup>); C<sub>e</sub> é a concentração do herbicida (mg L<sup>-1</sup>) após o

equilíbrio; e  $1/n$  é uma constante que caracteriza a não linearidade da isoterma. Os valores de  $K_f$  foram normalizados para o teor de CO (carbono orgânico) no solo usando a seguinte fórmula:  $K_{foc} = (K_f / (\% \text{ CO})) \times 100$ . Os valores de  $K_{ds}$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) e  $K_{soc}$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) foram calculados pelas seguintes fórmulas:  $K_d = C_s / C_e$ ;  $K_{oc} = (K_d / (\% \text{ CO})) \times 100$ . O coeficiente de histerese (H) para as isotermas sorção-dessorção foi calculado de acordo com a fórmula:  $H = (1/n_{dessorção}) / (1/n_{sorção})$ .

## 2.5 Estudos de mobilidade em cromatografia de camada delgada de solo (TLC de solo)

A mobilidade de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil nos solos foi estudada em duplicata em placas de TLC, de acordo as recomendações técnicas da Agência de Proteção Ambiental OPPTS 835.12.10 (EPA, 1998) e Takeshita et al. (2021). As placas de vidro ( $0,15 \times 0,09 \times 0,005$  m) foram revestidas com solo umedecido de 0,005 m, preparado cuidadosamente com uma mistura de 100 g de solo e água deionizada, em suporte acrílico ( $0,3 \times 0,12 \times 0,028$  m). Depois, as placas foram secas ao ar, e uma faixa de solo de 0,005 m foi retirada a 0,12 m acima da base, para evitar que a eluição da água por capilaridade ultrapassasse esta altura.

Em cada placa de TLC de solo, com o auxílio de uma microseringa, 2  $\mu\text{L}$  de solução de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil ( $333,33 \text{ Bq } \mu\text{L}^{-1}$ ) foram aplicados em um ponto único a 0,02 m da base da placa, em duplicata. Em seguida, as placas foram colocadas em uma posição vertical em uma cuba de vidro fechada, contendo 0,1 L de água deionizada como eluente. Para manter a atmosfera saturada de água na cuba de vidro, uma folha de papel de filtro foi fixada até 0,02 m acima da placa, levando também a um fluxo uniforme da eluição. Após a água atingir 0,1 m acima do ponto de aplicação (linha limite de eluição), as placas de TLC solo foram removidas, secas ao ar ( $23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e colocadas em contato com placas de imagem fosforescente, por 12 h, para sensibilização e obtenção das imagens autorradiográficas.

Posteriormente, um autorradiograma foi obtido pela leitura da placa de imagem em um radio *scanner* Cyclone<sup>®</sup> Plus (modelo C431200, PerkinElmer, Inc., Shelton, CT, EUA). Cromatogramas com níveis de intensidade de cor foram gerados para interpretação visual dos da radioatividade nos autorradiogramas. Áreas de cor azul indicam baixos níveis de radioatividade, ao passo que as de cor vermelha sugerem níveis mais altos de radioatividade. Os valores do fator de retenção de mobilidade ( $R_f$ ) foram medidos pelo equipamento a partir dos autorradiogramas resultantes das placas de TLC de solo, usando a seguinte fórmula:  $R_f = D_p / D_a$ , em que  $D_p$  é a distância frontal percorrida pelo herbicida, e  $D_a$  é a distância percorrida pelo solvente água, que se movem por capilaridade no mesmo período de tempo.

Os valores de  $R_f$  foram classificados de acordo o sistema de classificação de classes de mobilidade proposto por Helling; Turner (1968): classe 1, 0-0,09 (imóvel); classe 2, 0,10 a 0,34 (pouco móvel); classe 3, 0,35 a 0,64 (moderadamente móvel); classe 4, 0,65-0,89 (móvel); e classe 5, 0,90-1,00 (muito móvel).

## 2.6 Análise estatística

Antes de proceder às análises estatísticas, todos os dados foram normalizados para padronizar as variáveis com diferentes unidades de medida, subtraindo suas médias e dividindo por seus desvios padrões. Os dados de sorção, dessorção e mobilidade do saflufenacil foram expressos em média e intervalos de confiança da média ou desvio padrão ( $n = 2$ ). Realizou-se análise de componentes principais (ACP) e agrupamento com o objetivo de avaliar a influência das propriedades dos solos na sorção-dessorção do saflufenacil. As análises estatísticas foram realizadas usando o *software* R (R Development Core Team, Viena, Áustria). As figuras foram plotadas com auxílio do Sigma Plot® (Versão 12.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, USA).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Propriedades dos solos

Para que se tenha maior representatividade nesse estudo, os solos selecionados tiveram alta variabilidade quanto às suas origens e características físico-químicas (Tabela 1 e 2). O pH dos solos variou de 4,4 (acidez muito elevada) a 6,5 (acidez fraca), em Argissolo Vermelho Distrófico (BR6) e Cambissolo Háptico (BR4), respectivamente. Os valores de acidez potencial ( $H + Al$ ) dos solos variaram de 10 (Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico - BR1 e Neossolo Quartzarênico Órtico - BR2) a 57,8  $mmol_c kg^{-1}$  (Plintossolo Argilúvico Eutrófico - BR8), refletindo a grande variação da acidez. A capacidade de troca de cátions (CTC) também apresentou grandes variações, com o maior valor encontrado no BR8 (104,7  $mmol_c kg^{-1}$ ) e o menor no BR2 (14,6  $mmol_c kg^{-1}$ ) (Tabela 2). Quanto à saturação por base (V), o maior valor (78%) foi encontrado no BR1, e o menor (28%) no Latossolo Vermelho Distrófico (BR7). Em relação à concentração de carbono orgânico (CO), exceto para o teor de CO do Gleissolo Háptico Tb Eutrófico (BR3), que foi de 2,1%, o teor de CO dos solos estudados foi inferior a 1%. Verificou-se ampla variação nos teores de areia, com os menores valores (21%) no BR6 e os maiores (94,2%) no BR2. O teor de argila variou de 2 a 59%, extremos representados pelo Neossolo Quartzarênico (BR9) e BR6, respectivamente.



**Tabela 2.** Propriedades físicas e químicas dos solos utilizados nos estudos de sorção, dessorção e mobilidade.

Solos	pH	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H + Al	SB	CTC	V	CO	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	H <sub>2</sub> O	mg kg <sup>-1</sup>	-----mmolc kg <sup>-1</sup> -----						-----%-----					
BR1	5,9	15	1,4	22	12	10	35,4	45,4	78	0,6	88,8	7,5	3,7	Arenoso
BR2	4,5	4	0,8	2	1	10	4,6	14,6	32	0,2	94,2	2,4	3,4	Arenoso
BR3	4,9	7	2,4	15	5	20	22,4	42,4	53	2,1	66,4	29,1	4,5	Franco arenoso
BR4	6,5	2,3	2,5	54,3	29,4	49,5	86,2	135,7	63,5	0,9	48	15	37	Argilo arenoso
BR5	5,9	4,7	2,8	18,9	17,6	47,9	39,3	87,2	45,1	0,7	72	14	14	Franco arenoso
BR6	4,4	0,1	0,6	5	13,7	41,3	19,3	60,6	31,8	0,3	21	20	59	Argiloso
BR7	4,6	0,3	0,7	8,6	8,5	54,5	17,8	72,3	28	0,4	77,6	2,4	20	Franco argilo arenoso
BR8	5,1	1,7	1,6	35	6,4	57,8	43,0	100,8	45	0,8	86,7	4,3	9,0	Areia franca
BR9	5,6	2,6	2,8	14,4	12,9	39,6	30,1	69,7	45,6	0,5	93	5,0	2,0	Arenoso

BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico- ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.

pH = potencial hidrogeniônico; P = fósforo; K<sup>+</sup> = potássio; Ca<sup>2+</sup> = cálcio; Mg<sup>2+</sup> = magnésio; H + Al = acidez potencial; SB = soma de base; CTC = capacidade de troca de cátions. V = saturação por bases; CO = carbono orgânico.

Fonte: Departamento de Ciência do Solo - ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.

A grande variação nas propriedades dos solos do presente estudo já era esperada e está relacionada aos diferentes processos pedogenéticos de formação dos solos nos locais de origem. No Brasil, o registro de herbicidas exige pesquisas sobre o comportamento ambiental em no mínimo três tipos de solos nacionais, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Além disso, as recomendações para o uso de herbicidas em pré-emergência consideram apenas a textura e o teor de matéria orgânica do solo. Todavia, outros atributos do solo também podem influenciar na sorção de herbicidas, como, por exemplo, herbicidas com características básicas (como o hexazinone), podem ter seu comportamento no solo alterado devido à mudança no pH dos solos (AZCARATE et al., 2015). Estudos relataram que o aumento no pH do solo reduziu a sorção e aumentou a dessorção do atrazine (herbicida com caráter básico) em diferentes solos (YUE et al. 2017; MARTINS et al., 2018). No entanto, em herbicidas ácidos como o deste estudo, pesquisas adicionais são necessárias.

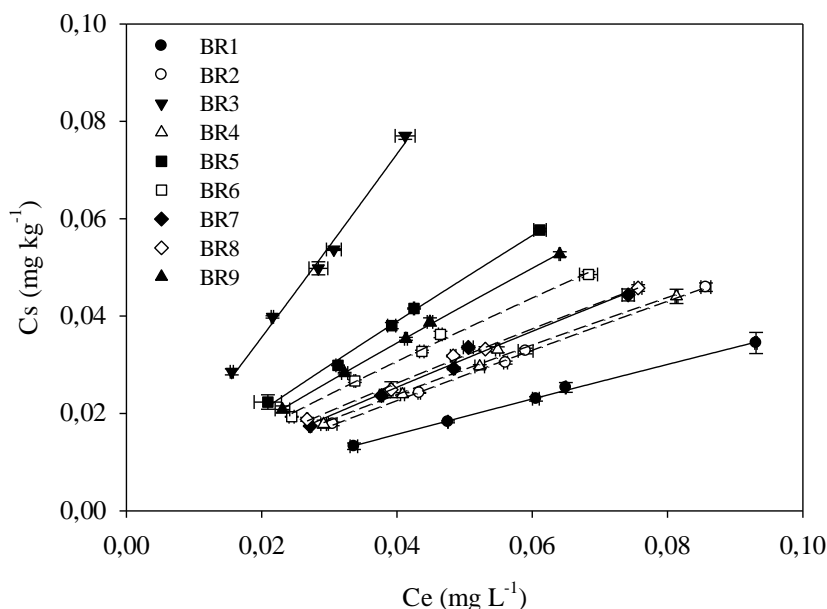
Outros atributos químicos podem ter efeitos indiretos, como contribuir para a estabilidade da matéria orgânica do solo. Além do aporte de material orgânico, os cátions também são essenciais para a manutenção da matéria orgânica do solo (MAJZIK; TOMBÁ CZ, 2007; VIRTO; GARTZIA-BENGOETXEA; FERNÁNDEZ-UGALDE, 2011; BRIEDS et al., 2012; MARINHO et al., 2016). Portanto, entende-se que compreender o comportamento e destino ambiental dos herbicidas em número maior de amostras de solo e com diferentes propriedades possa gerar recomendações mais eficazes e seguras, evitando possíveis contaminações do solo e da água (CHAGAS et al., 2019; PASSOS et al., 2013; SANTOS et al., 2019).

### **3.2 Sorção do saflufenacil**

O modelo de Freundlich foi aplicado para encontrar as isotermas e estimar os parâmetros de sorção do saflufenacil nos solos (Figura 1 e Tabela 3). A equação do modelo de Freundlich ajustou as isotermas de sorção com altos coeficientes de determinação ( $R^2 \geq 0,99$ ), o que sugere que esse modelo é adequado para descrever os resultados de sorção do saflufenacil em todos os solos estudados.

As isotermas de sorção do saflufenacil foram do tipo C (GILES et al., 1960; LIMOUSIN et al., 2007). Houve incremento praticamente linear da sorção com o aumento da concentração do saflufenacil, indicando que o número de sítios de adsorção permanece quase constante, independentemente das concentrações do soluto (MENDES et al., 2019b). A

linearidade da sorção fica ainda mais evidente pelos valores de inclinação ( $1/n$ ), que variaram de 0,87-1,05 (Tabela 3). Estes resultados são consistentes com os de Matallo et al. (2014), que também observaram o mesmo tipo de isoterma de sorção do saflufenacil em dois solos brasileiros.



**Figura 1.** Isotermas de Freundlich de sorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico- ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo), respectivamente. Símbolos podem cobrir as barras.

O coeficiente de distribuição de sorção de Freundlich ( $K_{fs}$ ) do saflufenacil nos solos foi baixo, com valores variando entre 0,32 e 2,09  $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$  (Tabela 3). Esses baixos valores de  $K_{fs}$  nos solos estão consistentes com os resultados encontrados por Hixson (2008), Papiernik; Koskinen; Barber (2012) e Matallo et al. (2014). O maior  $K_{fs}$ , encontrado em BR3, foi 5,5 vezes maior que o menor  $K_{fs}$  reportado em BR1. Os solos estudados apresentaram valores de coeficiente de distribuição de sorção linear ( $K_{ds}$ )  $< 1,0 \text{ L kg}^{-1}$ , com exceção para o BR3, que teve 1,85  $\text{L kg}^{-1}$ . Os maiores coeficientes de sorção ( $K_{fs}$  e  $K_d$ ) no BR3 são atribuídos ao maior teor de carbono orgânico (CO), que geralmente é relatado como um dos principais controladores da sorção do saflufenacil (HIXSON, 2008; PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; MATALLO et al., 2014; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020).

**Tabela 3.** Parâmetros de sorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de sorção de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros.

Solos	$K_{ds}$	$K_{soc}$	$K_{fs}$	$K_{foc}$	1/n	$R^2$	Sorção
	(L kg <sup>-1</sup> )		(mg <sup>1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )				(%)
BR1	0,36 (0,33-0,39) <sup>a</sup>	61,81 (57,06-66,57)	0,32 (0,27-0,37)	55,43 (47,26-63,60)	0,94 ± 0,04 <sup>b</sup>	1,0	35,46 ± 2,31
BR2	0,51 (0,49-0,52)	220,87 (213,49-228,25)	0,45 (0,41-0,48)	194,35 (179,59-209,10)	0,93 ± 0,02	1,0	46,97 ± 0,89
BR3	1,85 (1,71-1,99)	86,0 (79,36-92,64)	2,09 (1,59-2,59)	96,88 (73,53-120,23)	1,04 ± 0,06	0,99	76,92 ± 1,07
BR4	0,51 (0,46-0,55)	57,56 (52,66-62,46)	0,40 (0,32-0,48)	45,85 (37,09-54,61)	0,88 ± 0,06	0,99	46,26 ± 1,63
BR5	0,89 (0,82-0,97)	125,77 (114,82-136,73)	0,76 (0,58-0,93)	107,61 (82,51-132,70)	0,92 ± 0,08	1,0	58,77 ± 1,64
BR6	0,66 (0,63-0,69)	194,85 (186,74-202,96)	0,51 (0,46-0,56)	149,71 (134,32-165,10)	0,87 ± 0,03	1,0	50,88 ± 1,32
BR7	0,58 (0,54-0,61)	134,30 (125,59-143,02)	0,49 (0,41-0,57)	115,12 (95,71-134,52)	0,92 ± 0,05	0,99	46,04 ± 1,28
BR8	0,56 (0,53-0,58)	71,28 (68,20-74,36)	0,44 (0,37-0,51)	56,28 (47,40-65,17)	0,87 ± 0,06	1,0	48,22 ± 2,05
BR9	0,78 (0,74-0,82)	173,22 (164,27-182,18)	0,64 (0,53-0,75)	143,44 (118,46-168,43)	0,91 ± 0,06	1,0	54,71 ± 1,34

BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVD; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.

<sup>a</sup> Média ( $K_{ds}$ ,  $K_{soc}$ ,  $K_{fs}$  e  $K_{foc}$ ) seguida do número entre parênteses são os intervalos de confiança da média ( $n = 2$ ).

<sup>b</sup> Média (1/n e sorção) seguida do desvio padrão da média ( $n = 2$ ).

Em geral, quase todos os solos estudados tinham valores de pH maiores que o pKa do herbicida, com 4,41 (PPDB, 2021). Nesta condição, o saflufenacil ocorre predominantemente na sua fórmula aniônica, o que causa maior repulsão do íon herbicida pelas cargas elétricas negativas da superfície dos colóides do solo, resultando em menor sorção do herbicida (SPADOTTO; HORNSBY, 2003; AZCARATE; MONTOYA; KOSKINEN, 2015). Em um estudo recente, Gámiz et al. (2019) observaram que a sorção do picloram e o imazamox, herbicidas ácidos fracos como o saflufenacil, apresentaram comportamento semelhante em solos não alterados e alterados com *biochar*, o que os autores atribuíram ao seu caráter aniônico. Além disso, a alta solubilidade em água do saflufenacil (2.100 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0), reportada em PPDB (2021), sugere maior afinidade pela fase aquosa, o que limita sua força de sorção ao solo e potencializa sua mobilidade no perfil do solo (SINGH; SINGH, 2012).

O coeficiente de sorção de Freundlich normalizado pelo teor de CO ( $K_{fsoc}$ ) é um indicativo da força das ligações hidrofóbicas da matéria orgânica do solo na sorção de herbicidas. Neste estudo, os solos apresentaram baixos valores de  $K_{fsoc}$ , com variação de 45,85 a 194,35 mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup>, nos solos BR4 e BR2, respectivamente. Assim como para o  $K_{fsoc}$ , verificaram-se baixos valores do coeficiente de sorção linear normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico ( $K_{soc}$ ), que variou de 57,56 L kg<sup>-1</sup> (BR4) a 220,87 L kg<sup>-1</sup> (BR2).

Em geral, as moléculas de herbicidas de caráter hidrofóbico apresentam maior afinidade em formar fortes ligações hidrofóbicas com a matéria orgânica do solo, o que torna o  $K_{fsoc}$  desta molécula relativamente constante em grande número de solos (VILLAVERDE; KAH; BROWN, 2008; LI et al., 2019b). Entretanto, isso não ocorre com o saflufenacil no presente estudo, indicando que as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica não foi o único fator determinante para a sorção do saflufenacil. Assim, é possível que a sorção de herbicidas com grupo funcional ionizável (que sofre dissociação), como o saflufenacil, esteja relacionada a interações de energias fracas em solução ou na interfase sólido-líquido, como interações eletrostáticas (troca aniônica, repulsão aniônica), ligação de hidrogênio e forças de *Van der Waals* (WANG et al., 2011; PALMA et al., 2015; KAH et al., 2017; GÁMIZ et al., 2019).

A porcentagem de sorção do saflufenacil nos diferentes solos mostrou comportamento característico dos valores de  $K_{fs}$  e  $K_{ds}$  porque os solos que apresentaram os maiores  $K_{fs}$  e  $K_{ds}$  tiveram as maiores porcentagens de sorção do herbicida. Observa-se a seguinte ordem decrescente de sorção: BR3 > BR5 > BR9 > BR6 > BR8 > BR2 > BR4 > BR7 > BR1. Em dados percentuais, no solo com maior sorção do saflufenacil (BR3), quase 77% do herbicida

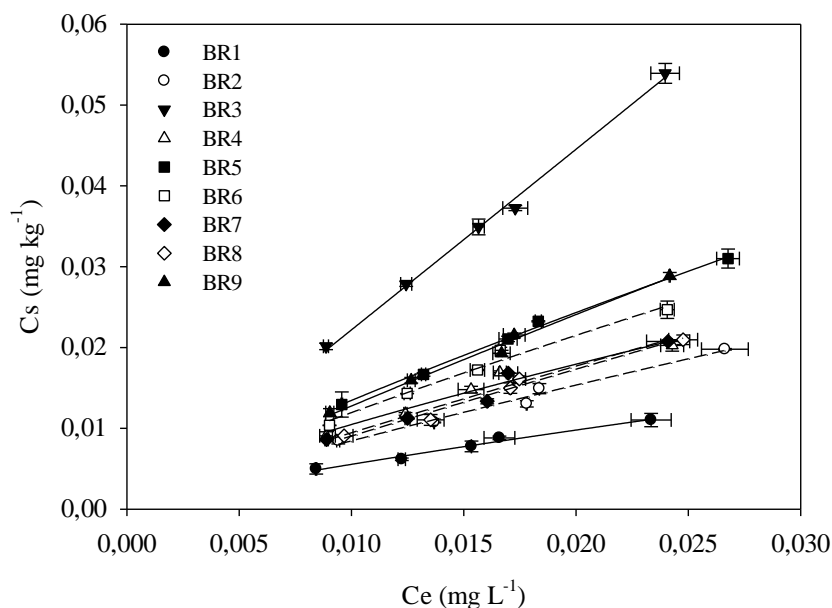
foram sorvidos, ao passo que o solo com menor sorção (BR1) apresentou 35,46% de sorção do herbicida, em comparação à concentração inicial.

### 3.3 Dessorção do saflufenacil

As equações das isotermas de Freundlich também proporcionaram boa descrição dos dados de dessorção do saflufenacil para todos os solos (Tabela 4 e Figura 2), conforme se observou nos altos coeficientes de determinação ( $R^2 \geq 0,96$ ). As isotermas de dessorção foram semelhantes às do estudo de sorção, sugerindo reversibilidade do saflufenacil nos solos estudados (BAKHTIARY; SHIRVANI; SHARIATMADARI, 2013). Foram observadas isotermas com tendência lineares e curva do tipo C (GILES et al., 1960; LIMOUSIN et al., 2007).

Os valores do índice de histerese (H) foram próximos a 1 nos solos estudados (Tabela 4), indicando que a dessorção do saflufenacil ocorreu praticamente na mesma intensidade da sorção e, portanto, que a dessorção não foi histórica. Esse resultado pode ser reflexo da fraca sorção do saflufenacil no solo e sua relativamente alta solubilidade em água (HILLER et al., 2012). Estes resultados estão de acordo com os reportados por Matallo et al. (2014), que também relataram valores de H próximos a 1 do saflufenacil em dois solos brasileiros.

Em geral, os solos com índices H menores que 1 indicam menor reversibilidade da sorção e, portanto, que ocorre a histerese positiva, ao passo que os que têm índices superiores a 1 tem histerese negativa, com maior potencial de dessorção e, conseqüentemente, maior risco de lixiviação do herbicida no perfil dos solos (SINGH; SINGH, 2012). Apesar de maiores índices H representarem maior potencial dessortivo do herbicida, isso não se refletiu na ordem decrescente de dessorção do saflufenacil nos solos estudados, indicando que a dessorção depende não apenas do  $K_{fs}$  e  $K_{ds}$ , como também da maneira como o herbicida interage na superfície do solo; além disso, é provável que os mecanismos que controlam a sorção sejam distintos para os solos (MATALLO et al., 2014; PASZKO et al., 2016).



**Figura 2.** Isotermas de Freundlich de dessorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo), respectivamente. Símbolos podem cobrir as barras

Quanto aos coeficientes de dessorção de Freundlich ( $K_{fd}$ ) (Tabela 4), semelhantemente à sorção, o solo com maior teor de CO (BR3) teve o maior valor, com  $2,27 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ , o que representa 9,4 vezes mais sobre o menor valor reportado em BR1, com  $0,24 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ . Este comportamento se manteve para os valores de  $K_d$ , que variou de 0,42 (BR1) a 2,21  $\text{L kg}^{-1}$  (BR3). Os maiores valores de  $K_{fd}$  e  $K_{dd}$  no BR3 sugerem maior ligação ou liberação mais lenta do saflufenacil dos colóides orgânicos do solo, estando coerentes com os reportados por Hixson (2008), que, avaliando a sorção e dessorção do saflufenacil em seis solos americanos, verificou maior  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  em solo com maior teor de matéria orgânica.

Assim como na sorção, os valores de  $K_{fdoc}$  e  $K_{doc}$  tiveram ampla variação, e o solo arenoso (BR2) (Tabela 1) apresentou os maiores valores, correspondendo, respectivamente, a 4,7 e 4,0 vezes mais do que os encontrados no BR1, com os menores valores no presente estudo. Em geral, altas concentrações do saflufenacil, principalmente em solos com fraca energia de sorção, podem significar um retorno mais rápido do saflufenacil para a solução do solo, aumentando a quantidade dessorvida do herbicida.

**Tabela 4.** Parâmetros de dessorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de dessorção de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros.

Solos	$K_{dd}$	$K_{doc}$	$K_{fd}$	$K_{fdoc}$	1/n	$R^2$	H	Dessorção
	(L kg <sup>-1</sup> )		(mg <sup>1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )					(%)
BR1	0,42 (0,42-0,42) <sup>a</sup>	72,24 (72,0-72,49)	0,24 (0,24-0,25)	41,38 (40,40-42,35)	0,82 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,98	0,87	65,65 ± 2,31
BR2	0,67 (0,65-0,69)	290 (282-298)	0,45 (0,39-0,51)	194,35 (167,91-220,79)	0,86 ± 0,03	0,98	0,93	55,38 ± 1,95
BR3	2,21 (2,09-2,34)	102,98 (96,99-108,96)	2,27 (1,80-2,74)	105,28 (83,34-127,22)	1,0 ± 0,05	1,0	0,96	27,95 ± 3,26
BR4	0,74 (0,70-0,77)	83,81 (79,55-88,07)	0,37 (0,30-0,44)	42,56 (34,60-50,51)	0,78 ± 0,05	0,96	0,89	50,55 ± 2,08
BR5	1,06 (0,90-1,23)	149,72 (126,61-172,82)	0,73 (0,39-1,08)	103,38 (54,38-152,38)	0,86 ± 0,12	0,99	0,93	44,27 ± 1,92
BR6	0,95 (0,87-1,03)	279,71 (255,17-304,25)	0,59 (0,41-0,78)	179,26 (124,15-234,38)	0,85 ± 0,07	0,98	0,97	46,96 ± 1,42
BR7	0,82 (0,78-0,87)	190,93 (180,41-201,45)	0,61 (0,50-0,72)	143,95 (118,63-169,28)	0,91 ± 0,04	0,96	0,98	52,10 ± 1,81
BR8	0,82 (0,73-0,91)	105,64 (94,22-117,06)	0,68 (0,44-0,91)	90,32 (59,77-120,87)	0,94 ± 0,08	0,98	1,07	53,20 ± 1,86
BR9	1,11 (1,08-1,15)	247,67 (239,02-256,31)	0,87 (0,73-1,0)	192,67 (162,18-223,15)	0,92 ± 0,04	0,99	1,01	48,32 ± 5,89

BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVD; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.

<sup>a</sup> Número entre parênteses são intervalos de confiança da média ( $K_{dd}$ ,  $K_{doc}$ ,  $K_{fd}$  e  $K_{fdoc}$ ),  $n=2$ .

<sup>b</sup> Desvio padrão da média (1/n e dessorção).



As médias das porcentagens de dessorção apresentadas na Tabela 4 representam a porcentagem de saflufenacil dessorvido (24 h depois da sorção), em comparação com a quantidade total sorvida em cada tipo de solo. Em geral, as maiores porcentagens de dessorção de saflufenacil foram encontradas nos solos que tiveram menor sorção, com variação aproximadamente entre 28 a 66%. A ordem decrescente de dessorção foi: BR1 > BR2 > BR8 > BR7 > BR4 > BR9 > BR6 > BR5 > BR3.

### 3.4 Mobilidade do saflufenacil

Os valores de  $R_f$  foram altos, variando de 0,703 (BR9) a 0,994 (BR1) (Tabela 5), indicando que o saflufenacil apresenta alto potencial de mobilidade nos solos, de acordo com a classificação proposta por Helling; Turner (1968), que propuseram um sistema de classificação em classes da mobilidade de herbicidas no solo baseado no movimento de 40 pesticidas, utilizando a técnica de TLC de solo. Com base nessa classificação, o saflufenacil nos solos BR3, BR5, BR6 e BR9 foi classificado como móvel (0,65-0,89), e nos solos BR1, BR2, BR4, BR7 e BR8, como muito móvel (0,9-1,0).

**Tabela 5.** Fator de retenção ( $R_f$ ) e potencial de mobilidade de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros em placas de TLC de solo.

Solos	$R_f$	Potencial de mobilidade – Classe <sup>b</sup>
BR1	0,994 ± 0,002 <sup>a</sup>	Muito móvel (5)
BR2	0,992 ± 0,003	Muito móvel (5)
BR3	0,824 ± 0,020	Móvel (4)
BR4	0,986 ± 0,007	Muito móvel (5)
BR5	0,842 ± 0,028	Móvel (4)
BR6	0,895 ± 0,030	Móvel (4)
BR7	0,951 ± 0,016	Muito móvel (5)
BR8	0,959 ± 0,021	Muito móvel (5)
BR9	0,703 ± 0,005	Móvel (4)

BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVD; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.

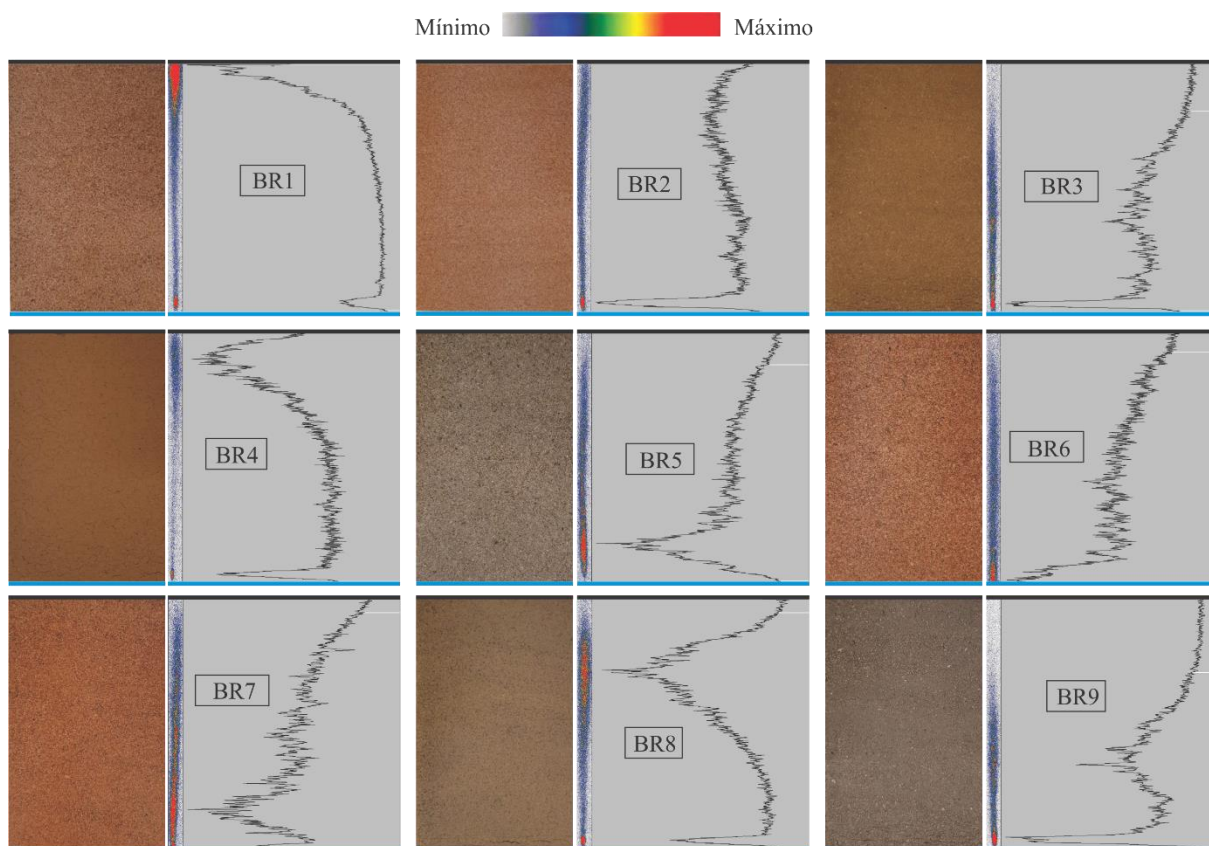
<sup>a</sup> Média ± desvio padrão da média ( $n = 2$ ).

<sup>b</sup> Segundo a classificação de Helling e Turner (1968).

Os altos valores de  $R_f$  entre os solos resultam da fraca sorção e alta dessorção do saflufenacil nos coloides do solo (Tabelas 3 e 4). Em geral, quanto mais fraca a capacidade de sorção ao solo, mais forte é a capacidade de dessorção e de mobilidade dos herbicidas (LI et

al., 2019a; ZHANG et al., 2019). Herbicidas polares, como o saflufenacil, têm maior afinidade pela fase aquosa, podendo, portanto, ser mais facilmente movidos dos locais de sorção para a solução do solo após sua aplicação, aumentando seu potencial de mobilidade no perfil do solo (MONQUERO et al., 2012). Estes resultados provocam implicações preocupantes quanto aos riscos de contaminação ambiental, principalmente das águas superficiais e subterrâneas.

O perfil de mobilidade do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em placas de TLC de solo (em uma repetição) está mostrado na Figura 3. Áreas com cor nos cromatogramas indicam a presença do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil. A cor azul significa menores níveis de herbicida radiomarcado, ao passo que a vermelha sugere níveis mais altos de herbicida. O  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil moveu-se praticamente em todo o perfil do solo na maioria dos solos estudados, porém no solo BR1 tem um arraste mais pronunciado em comparação aos demais solos, o que pode refletir a maior porcentagem de dessorção do herbicida sorvido no solo BR1, resultando em valor de  $R_f$  mais elevado.



**Figura 3.** Perfil de mobilidade de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros em placas de TLC solo. A imagem da esquerda mostra o perfil do solo, e a da direita mostra o cromatograma na parte esquerda e a autorradiografia de mobilidade do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil na parte direita após a eluição por capilaridade com o eluente água deionizada. A linha azul na

parte inferior das placas de TLC solo é a base da aplicação do herbicida, e a preta na parte superior representa o limite máximo de eluição do herbicida na vertical. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háptico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ.

Estudos realizados por Monquero et al. (2012) e Gannon et al. (2014) relataram que o saflufenacil tem uma diminuição na lixiviação em solos com elevados teores de matéria orgânica. No presente estudo, os resultados demonstraram alta mobilidade do saflufenacil mesmo em solo com maior teor de CO, o que pode ser justificado pela fraca sorção entre o saflufenacil e os solos estudados, contribuindo para a dessorção e mobilidade do herbicida. Conforme já reportado, os resultados encontrados sugerem alto risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas representado pelo saflufenacil mesmo em solos com alta capacidade de sorção. Entretanto, é importante destacar que outros fatores além da CO do solo, como a composição química (pH, CTC) e mineralógica (teores de argila), desempenham papel importante no movimento do saflufenacil (MONQUEIRO et al., 2012; GANNON et al., 2014).

### **3.5 Análise de componente principal**

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para determinar as propriedades físicas e químicas que contribuem com as maiores diferenças entre os solos. Com base nisso, as propriedades (variáveis independentes) utilizadas para a ACP foram pH, CO, CTC e argila (Tabela 6). Essas variáveis foram mais eficazes para explicar a variabilidade dos dados neste estudo e já foram relatadas com papel importante na sorção de herbicidas ácidos fracos, como o saflufenacil (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; GANNON et al., 2014; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020). Portanto, ACP foi aplicada para visualizar a relação entre as variáveis independentes pH, CO, CTC e argila e sua influência nas variáveis dependentes  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  (suplementares). As variáveis suplementares não foram incluídas durante a extração dos componentes, no entanto, foram mapeadas e projetadas na Figura 4 das cargas fatoriais para facilitar a compreensão da correlação com as variáveis do solo.

A ACP reduziu o número de variáveis estudadas para três componentes (Tabela 6). Esses três componentes explicaram 94% da variação dos dados originais. Além de diminuir o número de variáveis que explica a variação entre os solos, a ACP permitiu visualizar a influência de cada variável na formação das novas variáveis (componentes). No primeiro

componente (CP1), responsável por 42% da variação total, as maiores contribuições para essa variância foram feitas pelas variáveis CTC e pH. No segundo componente (CP2), que capturou 33% da variação total, a argila e CO apresentaram maior contribuição na formação do componente. Para o terceiro componente (CP3), que explicou 23,6% da variação total, a variável CO teve maior influência. A contribuição relativa de cada uma dessas variáveis nos processos sorventes depende do estágio de intemperismo e do material de origem do solo (LEAL et al., 2013; MELO et al., 2015). Os solos do presente estudo eram jovens (alta CTC) e com pH quase neutro até solos muito intemperizados (baixa CTC) e muito ácidos, e com variabilidade no teor de argila, devido a importantes variações nos processos pedogenéticos (por exemplo, clima) nas condições tropicais (FONTES; ALLEONI, 2006), o que explica as maiores contribuições do pH, CTC e argila na variabilidade total. Por outro lado, a menor contribuição do CO para a variância total é resultado da menor heterogeneidade dessa característica nos solos.

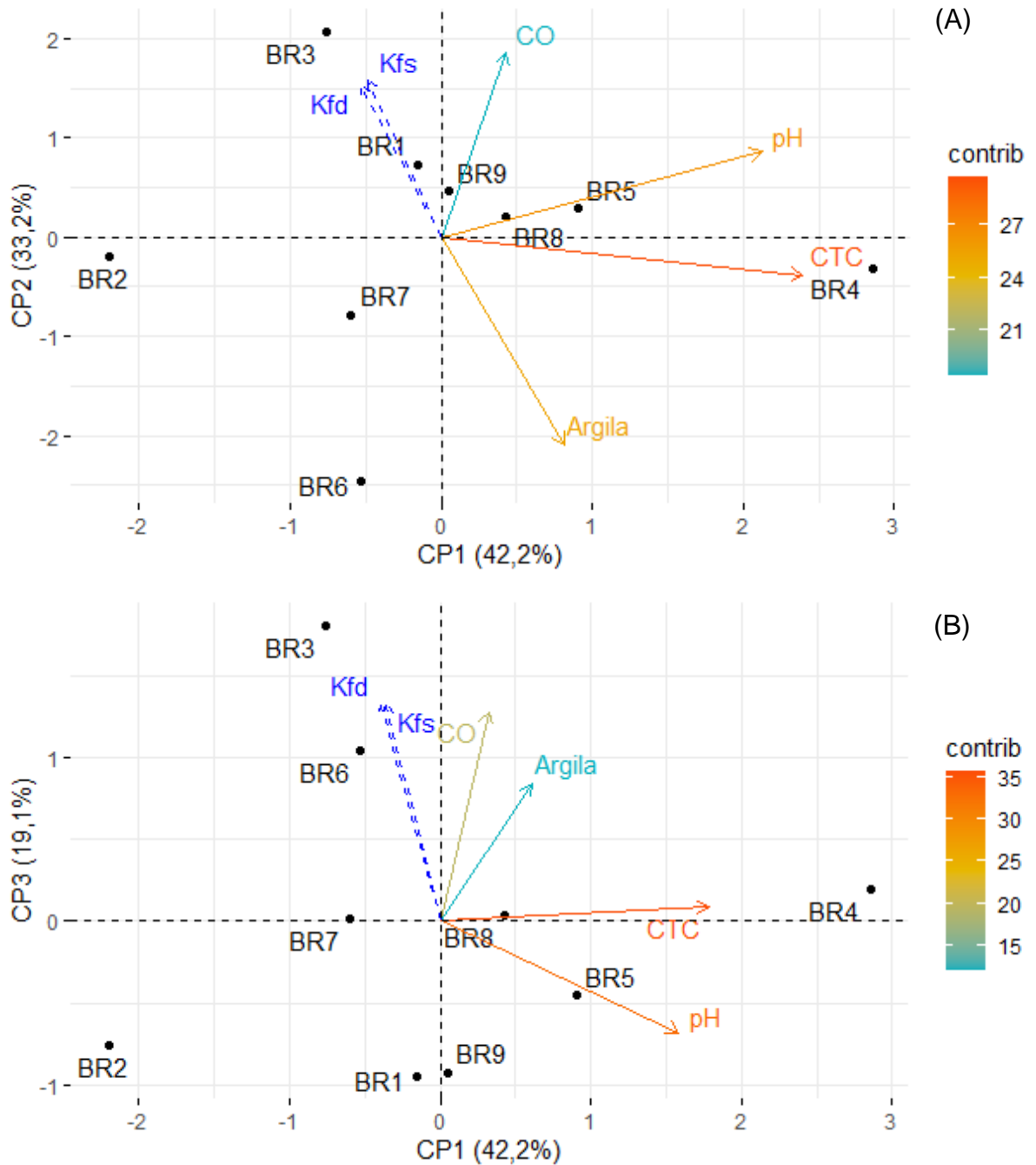
**Tabela 6.** Cargas fatoriais para as propriedades dos solos, coeficiente de sorção ( $K_{fs}$ ) e dessorção ( $K_{fd}$ ) de Freundlich do  $^{14}C$ -saflufenacil em nove solos, autovalores, variância total e acumulada.

Variáveis	CP1	CP2	CP3
Dependentes (suplementares)			
$K_{fs}$	0,19	0,61	-0,69
$K_{fd}$	0,21	0,59	-0,69
Independentes			
pH	-0,82*	0,33	0,35
CO	-0,16	0,72*	-0,67*
CTC	-0,93*	-0,15	-0,04
Argila	-0,31	-0,81*	-0,44
Autovalores	1,68	1,32	0,76
Variância total (%)	42,21	33,15	19,15
Variância acumulada (%)	42,21	75,37	94,52

\*Atributos com a maior contribuição em cada componente. CP = componente principal

Os três componentes principais foram representados no plano fatorial PC1 – PC2 e PC1 – PC3 (Figuras 4A e 4B, respectivamente) para identificar quais variáveis estavam mais correlacionadas com  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ . Na Figura 4A (PC1 – PC2), observa-se alta correlação positiva

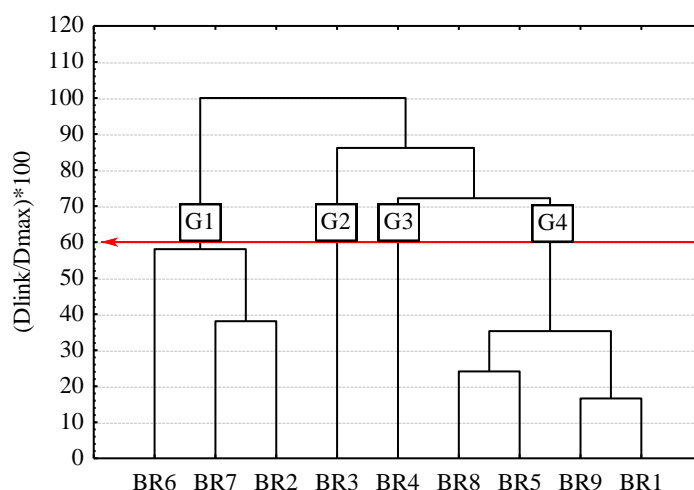
do  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  com CO. Por outro lado, pH, argila e CTC tiveram correlação negativa com o  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ . No espaço PC1 – PC3 (Figura 4B), CO e argila tiveram correlação positiva com o  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ , ao passo que pH e CTC apresentaram correlação negativa com o  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ . Apesar da menor contribuição do CO para a variabilidade dos dados, CO foi o parâmetro com maior correlação com a sorção (altos valores de  $K_{fs}$ ).



**Figura 4.** Cargas fatoriais das variáveis dependentes ( $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ ) e independentes (pH, CO, CTC e argila) da análise de componente principal do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em nove solos brasileiros, plotadas no plano CP1-CP2 (A) e CP1-CP3 (B). BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háptico Tb Eutrófico –

Gxbe; BR4= Cambissolo Háplico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ

A ACP permitiu discriminar os nove solos em quatro grupos, considerando a similaridade das propriedades pH, CTC, teor de argila e CO (Figura 5). A união dos solos BR6, BR7 e BR2 no mesmo grupo se deve aos menores valores de pH. O BR3 permaneceu isolado em um grupo devido ao maior teor de CO, ao passo que o grupo com o solo BR4 foi caracterizado por maiores valores de pH e CTC. No outro grupo, BR5, BR9 e BR2 destacaram-se pelos baixos teores de argila.



**Figura 5.** Dendrograma de similaridade dos nove solos em quatro grupos, obtido a partir do método Ward e da distância euclidiana, em função das variáveis pH, CTC, teor de argila e CO. BR1= Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd; BR2= Neossolo Quartzarênico Órtico – RQo; BR3= Gleissolo Háplico Tb Eutrófico – Gxbe; BR4= Cambissolo Háplico – CX; BR5= Espodossolo Ferrihumilúvico – ESK; BR6= Argissolo Vermelho Distrófico – PVd; BR7= Latossolo Vermelho Distrófico – LVd; BR8= Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico – FTd; BR9= Neossolo Quartzarênico – RQ

Ao analisar os agrupamentos dos solos com os respectivos dados de  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ , notou-se proximidade na sorção entre as amostras de solo dentro do mesmo grupo. Apesar desses resultados, é importante utilizar maior número de amostras de solos para aumentar a correlação entre os agrupamentos e comportamento do saflufenacil, gerando resultados mais amplos e precisos para estimar o comportamento do herbicida em diferentes tipos de solos (CHAGAS et al., 2019). Os resultados deste estudo revelam implicações importantes sobre o comportamento e destino ambiental do saflufenacil no solo. Por exemplo, a aplicação da ACP, considerando maior número de amostras de solo e utilizando as variáveis pH, CTC, teor de argila e CO, permite considerar diferentes recomendações da dose do saflufenacil para cada grupo de solo, bem como estimar o impacto da aplicação do saflufenacil em solos de

outras regiões. Sem dúvida, isto reduziria a quantidade de análises químicas dos solos, pois seria necessário analisar poucas propriedades e apenas um pequeno número de solos em cada grupo, fornecendo informações mais simples, rápidas e amplas para uma tomada de decisão segura de aplicação do saflufenacil para o controle de plantas daninhas.

Em geral, os solos estudados apresentaram fraca sorção pelo saflufenacil, o que pode ser atribuído ao caráter aniônico do herbicida. Em razão disso, o saflufenacil teve alto potencial de mobilidade nos solos. A análise de componente principal mostra que por meio das variáveis pH, CTC, teor de argila e CO é possível agrupar amostras de solos com padrões semelhantes de sorção do saflufenacil, e com possibilidade de generalização para novos solos. No entanto, mais investigações são necessárias para entender melhor os efeitos das propriedades do solo no comportamento e destino ambiental do saflufenacil em solos tropicais. Por exemplo, investigações futuras focadas em determinar a degradação biológica, química e luminosa, e a lixiviação do saflufenacil em diferentes tipos de solo tropicais.

## **CONCLUSÕES**

O saflufenacil é fracamente sorvido nos diferentes tipos de solos tropicais, e o processo de sorção é reversível, sendo sua mobilidade variável de móvel ( $R_f = 0,703$ ) a muito móvel ( $R_f = 0,994$ ), indicando que esse herbicida tem potencial de lixiviação nos solos estudados.

A capacidade de sorção-dessorção e mobilidade do saflufenacil é dependente dos atributos físicos e químicos do solo, principalmente do pH, CTC, teor de argila e CO, sendo, portanto, importante analisá-los para prever os impactos da aplicação do herbicida no ambiente. A análise de componente principal é uma ferramenta importante que contribui para esclarecer como os efeitos das propriedades dos solos influenciam o comportamento do herbicida.

O teor de CO em solos brasileiros tem papel direto na sorção e dessorção do saflufenacil. Portanto, a aplicação do saflufenacil em solos tropicais, principalmente os com baixos teores de CO, pode resultar em maior disponibilidade do herbicida na solução do solo, permitindo maior controle das plantas daninhas, porém aumentando o risco potencial de contaminação para as águas superficiais e subterrâneas.

## REFERÊNCIAS

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BARCELLOS JÚNIOR, L. H. et al. Influence of organic matter in sorption of the saflufenacil in Ferralsols. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 1-6, 2020.

BAKHTIARY, S.; SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 699-705, 2013.

BASF Agricultural Products. **KIXORTM herbicide: Worldwide technical brochure (GL-69288)**. Agricultural Products Division, Research Triangle Park; 2008.

BOUYOUCOS, G. J. Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils<sup>1</sup>. **Agronomy journal**, v. 54, n. 5, p. 464-465, 1962.

BRIEDS, C. et al. Soil organic matter pools and carbon-protection mechanisms in aggregate classes influenced by surface liming in a no-till system. **Geoderma**, v. 170, n. 1, p. 80–88, 2012.

BUDD, C. M. et al. Control of glyphosate resistant Canada fleabane with saflufenacil plus tankmix partners in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 10, p. 1-6, 2016.

CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018. 456p.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Fate transport and transformation test guidelines: OPPTS 835.1210 - Soil thin layer chromatography**. Washington, DC, 1998.

FLESSNER, M. L. et al. Methiozolin sorption and mobility in sand-based root zones. **Pest Management Science**, v. 71, n. 8, p. 1133-1140, 2015.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.

GÁMIZ, B. et al. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. **Geoderma**, v. 337, p. 341-349, 2019.

GANNON, T. W. et al. Soil properties influence saflufenacil phytotoxicity. **Weed Science**, v. 62, n. 4, p. 657-663, 2014.



GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 3, p. 3973-3993, 1960.

GROSSMANN, K. et al. Saflufenacil (Kixor™): biokinetic properties and mechanism of selectivity of a new protoporphyrinogen IX oxidase inhibiting herbicide. **Weed Science**, v. 59, n. 3, p. 290-298, 2011.

HALIMAH, M. et al. Mobility studies of <sup>14</sup>C-chlorpyrifos in Malaysian oil palm soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 96, n. 1, p. 120-124, 2016.

HELLING, C. S.; TURNER, B. C. Pesticide mobility: determination by soil thin-layer chromatography. **Science**, v. 162, n. 3853, p. 562-563, 1968.

HILLER, E. et al. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 437-444, 2012.

HIXSON, A. C. **Soil properties affect simazine and saflufenacil fate, behavior, and performance**. 2008. 226f. Dissertação (Crop Science) – North Carolina State University, Raleigh, 2008.

KAH, M. et al. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. **Water Research**, v. 124, p. 673-692, 2017.

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 188, p. 149-217, 2006.

KUMAR, N.; MUKHERJEE, I.; VARGHESE, E. Adsorption–desorption of tricyclazole: effect of soil types and organic matter. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, p. 61, 2015.

LEAL, R. M. P. et al. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 979-985, 2013.

LI, W. et al. Adsorption–desorption and leaching behaviors of tetraniliprole in three typical soils of China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, n. 4, p. 623-629, 2019a.

LI, X. et al. Adsorption, desorption and persistence of fomesafen in soil. **Pest Management Science**, v. 75, n. 1, p. 270-278, 2019b.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, X. et al. Adsorption and leaching of novel fungicide pyraoxystrobin on soils by <sup>14</sup>C tracing method. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 2, p. 86, 2018.

MARINHO, A. C. C. S. et al. Organic matter and physicochemical attributes of a cambisol under different agricultural uses in a semi-arid region of Brazil. **Australian Journal of Crop Science**, v. 10, n. 1, p. 32-41, 2016.

MARÍN-BENITO, J. M. et al. Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. **Geoderma**, v. 313, p. 205-216, 2018.

MATALLO, M. B. et al. Sorption and desorption of saflufenacil in two soils in the state of São Paulo with different physical and chemical attributes. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 393-399, 2014.

MAJZIK, A.; TOMBÁČZ, E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 8, p. 1319-1329, 2007.

MELO, L. C. A. et al. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 1, p. 226-234, 2015.

MENDES, K. F. et al. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. **Geoderma**, v. 343, p. 40-49, 2019a.

MENDES, K. F. et al. Natural biochar effect on sorption–desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. **Geoderma**, v. 347, p. 118-125, 2019b.

MONQUEIRO, P. A. et al. Lixiviação de saflufenacil e residual após períodos de seca. **Planta Daninha**, v. 30, n. 2, p. 415-423, 2012.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: SPARKS, D. L. et al. (org.). **Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods**. Madison: Soil Science of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.

PALMA, G. et al. Effect of pH on sorption kinetic process of acidic herbicides in a volcanic soil. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 15, n. 3, p.549-560, 2015.

PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C.; BARBER, B. L. Low sorption and fast dissipation of the herbicide saflufenacil in surface soils and subsoils of an eroded prairie landscape. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 44, p. 10936-10941, 2012.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B**, v. 48, p. 646–650, 2013.

PASZKO, T. et al. Adsorption and degradation of phenoxyalkanoic acid herbicides in soils: a review. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 2, p. 271-286, 2016.

PPDB - Pesticide Properties Database. 2021. **Saflufenacil**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1244.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2021.

SANTOS, L. O. G. et al. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 11, p. 671, 2019.

SINGH, N.; SINGH, S. B. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 3, p. 168-174, 2012.

SPADOTTO, C. A.; HORNSBY, A. G. Soil sorption of acidic pesticides. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 3, p. 949-956, 2003.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª edição. Brasília: Embrapa, 2017.

VILLAVERDE, J.; KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science**, v. 64, n. 7, p.703-710, 2008.

VIRTO, I.; GARTZIA-BENGOETXEA, N.; FERNÁNDEZ-UGALDE, O. Role of organic matter and carbonates in soil aggregation estimated using laser diffractometry. **Pedosphere**, v. 21, n. 5, p. 566-572, 2011.

WANG, X. et al. Sorption mechanisms of phenanthrene, lindane, and atrazine with various humic acid fractions from a single soil sample. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 6, p. 2124-2130, 2011.

YAVARI, S. et al. Adsorption-desorption behavior of polar imidazolinone herbicides in tropical paddy fields soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 1, p. 121, 2020.

YUE, L. et al. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

ZHANG, Y. et al. Adsorption-desorption characteristics of pyraclonil in eight agricultural soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 1, p. 1-9, 2019.

## CAPÍTULO 2 - EFEITOS DA ADIÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS BRUTAS E *BIOCHARS* AO SOLO NA SORÇÃO-DESSORÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DO <sup>14</sup>C-SAFLUFENACIL

### RESUMO

Quando aplicado ao solo, matérias-primas brutas e *biochars* podem afetar o destino de diversos herbicidas. No entanto, seus efeitos sobre o comportamento do saflufenacil no solo ainda são desconhecidos, o que pode afetar sua eficiência agrícola e os riscos de poluição ambiental. Portanto, dois estudos de laboratório foram realizados, um para determinar os efeitos da alteração de matérias-primas brutas e *biochars* na sorção-dessorção e o outro para estudar a biodegradação do <sup>14</sup>C-saflufenacil, em um solo tropical. No primeiro estudo, seis matérias-primas brutas e seis *biochars* obtidos de palha de cana, bagaço de uva, casca de soja, casca de amendoim, bagaço de mandioca e palha de milho foram testados em experimentos de sorção-dessorção no solo pelo método “*Batch Equilibrium*”, ao passo que no segundo a matéria-prima bruta e *biochar* derivado de bagaço de uva foram usados para avaliar a biodegradação do <sup>14</sup>C-saflufenacil no solo em frascos biométricos. As matérias-primas brutas e seus *biochars* são materiais muito heterogêneos, exibindo diferentes propriedades físicas e químicas, e essas diferenças podem levar a uma maior ou menor potencial de aplicação ao solo para obtenção de benefícios agrônômicos e ambientais. A adição de matérias-primas brutas e *biochars* ao solo alteram ligeiramente as características de fertilidade do solo e pouco contribuem para o aumento da sorção ( $K_d$ , de 0,87-1,94 L kg<sup>-1</sup>) e da redução da dessorção ( $K_d$ , de 0,87-2,55 L kg<sup>-1</sup>) do saflufenacil. Esses efeitos são ligeiramente maiores no *biochar* do que na matéria-prima bruta. As porcentagens sorvidas e dessorvidas do saflufenacil no solo não são afetadas de maneira consistente entre os materiais. A extração do saflufenacil no solo diminui com o tempo, devido ao aumento na formação da fração resíduo não extraível. A adição da matéria-prima bruta ou *biochar* de bagaço de uva ao solo não influencia a mineralização ou o tempo de meia-vida do saflufenacil no solo, o qual variou de 38-43 dias nos tratamentos estudados. Os resultados deste estudo aumentam as preocupações sobre a persistência do saflufenacil no solo, que pode representar riscos de contaminação de águas subterrâneas e para o plantio de culturas sensíveis ao herbicida em rotação/sucessão, especialmente quando o saflufenacil é utilizado no manejo de dessecação de lavouras.

**Palavras-chave:** Degradação, resíduo ligado, retenção de herbicida, solo alterado.

**EFFECTS OF ADDITION OF RAW FEEDSTOCKS AND *BIOCHARS* TO THE SOIL  
IN THE SORPTION-DESORPTION AND BIODEGRADATION OF <sup>14</sup>C-  
SAFLUFENACIL**

**ABSTRACT**

When applied to the soil, raw feedstocks and biochars can affect the fate of various herbicides. However, its effects on the behavior of saflufenacil in the soil are still unknown, which can affect its agricultural efficiency and the risks of environmental pollution. Therefore, two laboratory studies were conducted, one to determine the effects of altering raw feedstocks and biochars on sorption-desorption and the other to study the biodegradation of <sup>14</sup>C-saflufenacil in a tropical soil. In the first study, six raw feedstocks and six biochars obtained from sugar cane straw, grape bagasse, soybean shell, peanut shell, cassava bagasse and maize straw were tested in sorption-desorption experiments in the soil by the method "Batch Equilibrium", while in the second the raw feedstocks and biochar derived from grape bagasse were used to evaluate the biodegradation of <sup>14</sup>C-saflufenacil in the soil in biometric vials. The raw feedstocks and their biochars are very heterogeneous materials, exhibiting different physical and chemical properties, and these differences can lead to a greater or lesser potential for application to the soil to obtain agronomic and environmental benefits. The addition of raw feedstocks and biochars to the soil slightly alter the fertility characteristics of the soil and do little to increase the sorption ( $K_d$ , from 0.87 to 1.94 L kg<sup>-1</sup>) and reduce the desorption ( $K_d$ , from 0.87 to 2.55 kg L<sup>-1</sup>) of saflufenacil. These effects are slightly greater in the biochar than in the raw feedstock. The sorbed and desorbed percentages of saflufenacil in the soil are not affected consistently between materials. The extraction of saflufenacil in the soil decreases with time, due to the increase in the formation of the non-extractable residue fraction. The addition of raw feedstock or grape bagasse biochar to the soil does not influence the mineralization or half-life of saflufenacil in the soil, which varied from 38-43 days in the treatments studied. The results of this study increase the concerns about the persistence of saflufenacil in the soil and can represent risks of groundwater contamination and for planting crops sensitive to the herbicide in rotation/succession, especially when saflufenacil is used in the management of crop desiccation.

**Keywords:** Degradation, bound residue, herbicide retention, amended soil.

## 1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são pesticidas importantes na produção agrícola mundial de alimentos. Eles são responsáveis por eliminar a interferência das plantas daninhas nas culturas e seu impacto na redução da produtividade das colheitas. Portanto, pode-se dizer que o uso de herbicidas tem efetivamente promovido a melhoria da segurança alimentar em todo o mundo, principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil. No campo da produção agrícola global, o uso de herbicidas é crescente (GIANESSI, 2013), o que se deve ao aumento da demanda por alimentos devido ao crescimento populacional global. Ao mesmo tempo, isso preocupa as pessoas com a proteção da saúde humana e do meio ambiente.

Independentemente da aplicação em pré ou pós-emergência, a maioria das moléculas herbicidas aplicadas às plantações chega ao solo. Este local pode ser o destino final ou o caminho para alcançar e poluir os recursos hídricos. O uso indiscriminado e repetido de herbicidas agrava ainda mais essa situação. No entanto, é importante notar que vários fatores, como propriedades do solo e dos herbicidas (RICE; KOSKINEN; CARRIZOSA, 2004), população e atividade microbiana do solo (ALVAREZ et al., 2021) e a presença de materiais carbonáceos (MENDES et al., 2020) podem determinar o destino final dos herbicidas aplicados. Como resultado, os herbicidas podem sofrer vários processos de sorção-dessorção, transporte e degradação no solo (OLIVEIRA JR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; VILLAVERDE; HAH; BROWN, 2008; JUNQUEIRA et al., 2020).

Muitos esforços têm sido feitos para gerenciar e reduzir os efeitos nocivos da aplicação de herbicidas no meio ambiente. Por exemplo, matérias-primas brutas de resíduos de colheita, tais como palhas de milho, soja, amendoim, bagaço de uva, cana-de-açúcar e lascas de madeira (uva), foram recentemente usadas para reduzir o risco de contaminação por herbicidas móveis no solo e na água (MENDES et al., 2020; TAKESHITA et al., 2020). O aproveitamento de matérias-primas brutas pode ajudar a resolver outro problema ambiental cada vez mais sério em todo o mundo - o descarte inadequado da matéria-prima bruta. Estima-se que a produção anual global de resíduos de matéria-prima bruta agrícola seja de cerca de 140 Gt (UNEP, 2015). Além disso, a matéria-prima bruta pode ser reciclada para produzir *biochar* com diferentes propriedades agronômicas e ambientais (DOMINGUES et al., 2017).

O *biochar* é um material sólido obtido por conversão termoquímica de matéria-prima bruta em um ambiente limitado em oxigênio por meio de um processo denominado pirólise (IBI, 2015). O *biochar* tem muitas funções, incluindo correção e melhoria do solo (ALBURQUERQUE et al., 2013), adsorção e biorremediação de pesticidas (AMBAYE et al.,

2020), sequestro de carbono (C) e redução das emissões de gases de efeito estufa (LEHMANN; JOSEPH, 2009). No entanto, os benefícios do *biochar* podem ser altamente variáveis, devido às suas propriedades heterogêneas (como porosidade e grupos funcionais), condições de pirólise e às diferentes características químicas e físicas das matérias-primas brutas das quais foram produzidos (LEHMANN; JOSEPH, 2009; DOMINGUES et al., 2017).

Estudos recentes compararam os efeitos da adição de diferentes matérias-primas brutas e *biochars* ao solo em herbicidas móveis com risco de contaminação. Mendes et al. (2017) observaram que a adição de *biochar* tem efeito maior do que as matérias-primas brutas na alteração da capacidade de sorção do alachlor. Os autores registraram que essas alterações também afetaram a mineralização do alachlor, de forma que a taxa de degradação foi mais lenta em solos alterados com *biochar* e matéria-prima bruta em comparação ao solo não alterado. Mendes et al. (2020) descobriram que em solos alterados por diferentes *biochars* a sorção de metolachlor aumentou, ao passo que o potencial de dessorção e lixiviação do herbicida diminuiu. No entanto, esses estudos foram realizados em solos dos Estados Unidos. Em solos tropicais, essas informações são quase inexistentes. Além disso, não há pesquisas acerca dos efeitos da adição de diferentes tipos de matérias-primas e/ou *biochars* no comportamento do saflufenacil no solo.

O saflufenacil é um herbicida relativamente novo (lançado em 2013 no Brasil), um inibidor da enzima protoporfirinogênio IX oxidase (PROTOX) (GROSSMANN et al., 2011), utilizado em cana-de-açúcar, milho, soja e outras culturas para controle de plantas daninhas dicotiledôneas antes ou após a emergência, bem como dessecante de safra e no manejo de plantas daninhas resistentes ao glyphosate (BASF, 2008; BUDD et al., 2016). De acordo com a PPDB (2021), o saflufenacil é um ácido fraco (pKa de 4,41), com alta solubilidade em água (2.100 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0); baixa pressão de vapor (2,0 × 10<sup>-14</sup> Pa a 25 °C) e intermediário coeficiente de partição octanol-água (log Kow de 2,6). A sorção do saflufenacil em solos tropicais tem sido geralmente relacionada ao teor de matéria orgânica do solo (MATALLO et al., 2014; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020). A degradação desse herbicida no solo pode ocorrer principalmente por meio de via biológica (microrganismos aeróbios), com meia-vida (t<sub>1/2</sub>) em solos americanos de 13-33 dias (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; CAMARGO et al., 2013). A *Environmental Protection Agency* (EPA) relatou que a meia-vida do saflufenacil em solos aeróbicos é de 7 a 35 dias. Nenhum estudo sobre a degradação do saflufenacil foi encontrado em solos tropicais.

Com base nessas informações, a hipótese deste estudo é de que a adição de matérias-primas brutas e/ou *biochars* deve aumentar sorção e diminuir a dessorção de <sup>14</sup>C-saflufenacil,

resultando em diminuição da biodisponibilidade do herbicida, o que resultará em taxas de degradação mais lentas. Acredita-se que, como cada material possui características diferentes, os resultados podem variar entre as matérias-primas brutas e os *biochars* e dentro de cada material. Além disso, hipotetiza-se que a aplicação de *biochar* pode ter impacto maior do que a matéria-prima bruta. Para testar essas hipóteses, a sorção-dessorção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil foi comparada em um solo alterado por diferentes matérias-primas brutas e *biochars*. Para determinar a biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil, o efeito da matéria-prima bruta e *biochar* de bagaço de uva ao solo foram medidos em estudo de incubação. Os objetivos deste estudo também incluem: avaliar e comparar as propriedades físicas e químicas dos materiais; determinar as mudanças nas propriedades químicas do solo por meio dos efeitos da adição dos materiais e como essas mudanças afetam a sorção-dessorção e biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Matéria-prima e preparação do *biochar*

As matérias-primas brutas obtidas de diferentes fontes foram coletadas em áreas agrícolas e não agrícolas do município de Piracicaba, SP, Brasil. Os materiais escolhidos para investigar suas influências na retenção do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil no solo foram: palha de cana (*Sugarcane straw* - CS, resíduo fibroso do colmo da cana-de-açúcar), bagaço de uva (*Grape bagasse* - GB, subproduto em pó do esmagamento e pressão sofridos pelas uvas), casca de soja (*Soybean shell* - SS, parte externa do grão, obtida após a extração e processamento do óleo industrial), casca de amendoim (*Peanut shell* - PS, resíduo obtido após processamento para obtenção do fruto do amendoim), bagaço de mandioca (*Cassava bagasse* - CB, resíduo fibroso do processo de produção de fécula de mandioca) e palha de milho (*Maize straw* - MS, subproduto da colheita do milho, sem espiga).

As matérias-primas brutas supracitadas foram utilizadas para a produção dos *biochars*: palha de cana (BC-CS), bagaço de uva (BC-GB), casca de soja (BC-SS), casca de amendoim (BC-PS), bagaço de mandioca (BC-CB) e palha de milho (BC-MS). Depois de coletadas, estas matérias-primas brutas foram secas em estufa de circulação de ar forçado a 65 °C até atingir massa constante. Após secagem, as matérias-primas brutas foram trituradas em pequenos pedaços em moinho de facas (Willey TE 340, Tecnal, São Paulo, Piracicaba, Brasil), e peneiradas em peneira de malha de 2 mm. Os *biochars* das matérias-primas brutas foram produzidos por pirólise lenta, utilizando um cilindro metálico dentro de uma mufla (Q318M, Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil), que foi hermeticamente fechada para evitar a



entrada de ar. Cada uma dessas amostras,  $400 \pm 10$  g de matéria-prima bruta foram aquecidas à temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $1,7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e, mantidas por no mínimo 1 h para permitir sua carbonização completa. Depois, a mufla foi desligada e deixada esfriar por 2 h. Após o resfriamento, as amostras de *biochars* foram retiradas da mufla e moídas para passar por uma peneira de 20 Mesh ( $< 0,9$  mm) e armazenadas em um dessecador para uso posterior.

## **2.2 Caracterização das amostras de matéria-prima bruta e *biochar***

### **2.2.1 Difração de raios-X**

As fases cristalinas das matérias-primas brutas e seus *biochars* foram analisadas por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro de raios-X (Xpert Pro MPD, Panalytical, Almelo, Netherlands), pertencente ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE). Os dados foram obtidos com bandas de  $2\theta$  de  $5\text{-}80^{\circ}$  e velocidade de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{ min}^{-1}$ , com fonte de radiação de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,78896\text{ \AA}$ ) e filtro de níquel operando a 40 kV e 40 mA.

### **2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais da superfície das amostras das matérias-primas brutas e seus *biochars* foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Amostras dos materiais (0,5 mg), previamente secas em estufa a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foram misturadas com 300 mg de KBr e moídas em almofariz de ágata. Em seguida, cada amostra foi prensada em prensa hidráulica (Shimadzu, SSP-10A, Tóquio, Japão) com força de 80 kN para análise em espectrômetro (IRPrestige-21, Shimadzu, Tokyo, Japão). Os espectros foram coletados no comprimento de onda de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com média de 64 varreduras e resolução de  $4,0\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.2.3 Composição física e química**

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-Ray* - EDX) foi usada para determinar o conteúdo de elementos minerais dos *biochars* com o auxílio de espectrômetro de raios-X dispersivo de energia (EDX-720/800HS, Shimadzu, Tokyo, Japão, equipado com um detector de raios-X de desvio de silício).

A determinação de algumas propriedades físico-químicas das matérias-primas brutas foi realizada no Laboratório de Fertilizantes, Corretivos e Resíduos Orgânicos do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP (Piracicaba, SP, Brasil), com as determinações de densidade; umidade ( $60\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); carbono orgânico (CO), com oxidação por

dicromato seguido de titulação; nitrogênio, por digestão sulfúrica (Kjeldahl); fósforo ( $P_2O_5$ ), determinação por espectrofotômetro pelo método com a solução de vanadomolibdica; potássio ( $K_2O$ ), com fotometria de chama; enxofre (S), método gravimétrico de sulfato de bário; cálcio (Ca) e magnésio (Mg), extração com HCl por espectrofotômetro de absorção atômica; cálculo da relação C/N. Estas análises foram feitas de acordo com métodos descritos no Manual de Métodos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos e Corretivos (MAPA, 2017). Também foram determinadas a matéria orgânica total (por meio de combustão) e resíduo mineral total (RMT), conforme as recomendações do Manual de Análise de Fertilizantes (ALCARDE, 2009).

#### **2.2.4 Área superficial específica e volume de poros**

As propriedades texturais dos *biochars* foram investigadas pelo método Brunauer Emmett-Teller (BET), por meio de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio ( $N_2$  a 77 K), usando um Autosorb-IQ1 (Quantachrome Instruments, EUA), pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de  $CO_2$  (LPACO<sub>2</sub>) da Universidade Federal do Ceará (UFC, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE). A área superficial específica (ASE) e o volume de poros (VP) foram obtidos a partir das isotermas de adsorção de  $N_2$  e pela aplicação da equação Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) compreendida entre 0,05 e 0,30.

#### **2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura**

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para investigar as diferenças na morfologia da superfície das matérias-primas brutas e seus *biochars*. As partículas destes materiais foram colocadas em um porta-amostras de metal usando fita condutora de carbono (PELCO Tabs™, Ted Pella, Inc., Redding, CA, EUA) e pulverizadas (Q150R ES, Quorum Technologies Ltd., Laughton, East Sussex, Inglaterra) com uma camada de ouro de 9 nm de espessura. Após isso, imagens foram capturadas usando um microscópio eletrônico (VEGA 3 LMU, TESCAN, República Tcheca) do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA, Mossoró, RN, Brasil), que operava em tensão de aceleração de 20 kV.

#### **2.2.6 pH e condutividade elétrica**

Os valores de pH e condutividade elétrica (CE) dos materiais (matéria-prima bruta e *biochar*) foram medidos em duplicata pela mistura de  $1,0 \pm 0,01$  g de cada matéria-prima

bruta ou *biochar* e 20 mL de água desionizada (proporção de 1:20, m v<sup>-1</sup>) após 1 h de agitação em mesa agitadora orbital. Depois de agitadas, as suspensões com as amostras foram deixadas em repouso por 30 minutos antes de realizar as leituras. A medição do pH foi realizada com auxílio de pHmetro digital (MPA-210, Tecnopon, Piracicaba, São Paulo, Brasil). A CE foi medida em extrato saturado usando um medidor de condutividade digital (MA 521, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

### **2.2.7 Conteúdo de cinzas**

O conteúdo de cinzas foi analisado de acordo com o método descrito pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2018). Cadinhos de porcelana foram previamente aquecidos em um forno mufla a 650 °C por 10 min, resfriados em um dessecador em temperatura ambiente e, em seguida, pesados. Amostras de 1 g dos materiais (matéria-prima bruta ou *biochar*), previamente secas em estufa (a 105 °C por 24 h), foram acondicionadas em duplicata nos cadinhos e incineradas em mufla a 105 °C por 1 h e 750 °C por 6 h. Após isso, a mufla foi deixada arrefecer a 105 °C e as amostras foram transferidas para dessecador para posterior pesagem. O conteúdo de cinzas (%) foi medido pela perda de massa entre a cinza obtida na combustão e a massa da amostra seca em estufa.

### **2.3 Coleta e caracterização do solo não alterado e alterado por matérias-primas brutas e biochars**

Amostras de solo foram coletadas da camada superficial (0-10 cm) após limpeza prévia da camada vegetal em campo agrícola em Piracicaba - SP, Brasil (22° 42' 22" S; 47° 38' 40" O), sem o histórico de aplicação de saflufenacil. O solo no local foi classificado como Nitossolo Vermelho Eutroférico - NVEf (*Alfisols*) (EMBRAPA, 2018). Depois de coletadas, as amostras do solo foram secas ao ar por três dias e peneiradas em peneira de 2,0 mm, e armazenadas à temperatura ambiente em sacos plásticos identificados. As amostras foram caracterizadas usando os seguintes métodos: pH do solo em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>; fósforo (P), determinado pelo método colorimétrico com resina trocadora de íons; potássio (K), extraído com resina trocadora de íons e determinado em espectrofotômetro de emissão atômica; cálcio (Ca) e magnésio (Mg), extração com resina trocadora de íons e determinação por espectrometria de absorção atômica; acidez potencial (H + Al), extraído com tampão SMP de acordo com o manual de análise química e avaliação da fertilidade de solos tropicais (RAIJ et al, 2001); carbono orgânico (CO), método de combustão via úmida (Colorimétrico) por oxidação com dicromato de potássio (NELSON; SOMMERS,1996). A partir dos dados de

Ca, Mg, K e H + Al, foram calculados os resultados da soma de bases (SB), saturação por bases (V%) e capacidade de troca de cátions (CTC). As frações granulométricas (areia, silte e argila), analisadas apenas no solo não alterado, foram determinadas pelo método de Bouyoucos (densímetro) (BOUYOUCOS, 1962).

A fim de estudar os efeitos da matéria-prima bruta e *biochar* nos estudos de sorção-dessorção e biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil, o solo foi alterado com a matéria-prima bruta e/ou *biochar* na proporção de 1% ( $\text{m m}^{-1}$ ) em relação à quantidade de solo adicionada em cada estudo, correspondendo a  $12 \text{ t ha}^{-1}$ , assumindo uma densidade do solo de  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  e profundidade de incorporação ao solo de 10 cm.

## 2.4 Herbicida radiomarcado

O saflufenacil radiomarcado [Phenyl-U- $^{14}\text{C}$ ] foi fornecido pela BASF Corporation (Research Triangle Park, NC). O herbicida apresentou atividade específica de  $4,65 \text{ MBq mg}^{-1}$  e pureza radioquímica de 99,6%.

Soluções radiomarcadas de saflufenacil foram cuidadosamente misturadas com  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Para os estudos de sorção e dessorção, foram preparadas cinco concentrações de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil: 0,04; 0,053; 0,067; 0,086 e  $0,11 \mu\text{g mL}^{-1}$ . As concentrações utilizadas foram baseadas na maior dose recomendada de saflufenacil para o cultivo da cana-de-açúcar ( $120 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ ). No estudo de biodegradação,  $200 \mu\text{L}$  de uma solução de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil contendo  $0,013 \text{ MBq}$  de radioatividade foram aplicados em cada unidade experimental (frasco biométrico), o que correspondeu à concentração de  $0,014 \mu\text{g mL}^{-1}$  (57,8%) de ingrediente ativo, em relação à dose recomendada. Esta concentração equivale à quantidade necessária para o espectrômetro de cintilação líquida realizar a detecção da radioatividade neste estudo (MENDES et al., 2017; MENDES et al., 2021).

## 2.5 Delineamento experimental

Todos os estudos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado. Os estudos de sorção-dessorção de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil foram avaliados pela combinação ao solo de seis matérias-primas brutas e seis *biochars*, provenientes da palha de cana, bagaço de uva, casca de soja, casca de amendoim, bagaço de mandioca e palha de milho, arranjos em fatorial  $6 \times 6$ , mais um tratamento controle sem adição dos materiais, com duas repetições. O estudo de biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil foi investigado com três tratamentos (solo + matéria-prima bruta; solo + *biochar* e solo não alterado). O bagaço e *biochar* de uva foram os materiais utilizados em mistura com o solo. Para este estudo, foram empregadas duas

repetições para as avaliações de mineralização e duas repetições por período de avaliação. O tempo de incubação do estudo de biodegradação foi de 45 dias.

## 2.6 Estudos de sorção e dessorção do $^{14}\text{C}$ -saflufenacil

A sorção-dessorção de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em solo alterado com os materiais (matérias-primas brutas e *biochars*) e no solo não alterado foram medidas de acordo com o método padrão de equilíbrio de lote e os procedimentos foram realizados conforme as diretrizes da OECD-106, “Adsorption-desorption using a batch equilibrium method”, estabelecidas pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2000).

No estudo de sorção, alíquotas de 10 mL foram transferidas, em duplicata, para frascos de Teflon contendo as amostras de solo (10 g) misturado com os materiais (matérias-primas brutas ou *biochars*) em uma proporção de 1:1 ( $\text{m v}^{-1}$ ). Os frascos de Teflon foram agitados em mesa horizontal pendular (Tecnal Equipamentos Científicos, model I-240, Piracicaba, SP, Brazil) a 38 g por 24 h em sala escura ( $20 \pm 2$  °C), para alcançar a concentração de equilíbrio (MATALLO et al., 2014). Após isso, os tubos foram centrifugados a 760 g durante 10 min (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brazil) e uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foi transferida para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução de cintilação (Ultima Gold<sup>TM</sup>, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) e analisadas por espectrometria de cintilação líquida (ECL) por 5 min para determinação da concentração de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em equilíbrio na solução ( $C_e$ ). A concentração do herbicida sorvido ( $C_s$ ) foi determinada pela diferença entre a concentração inicial aplicada e a concentração final no sobrenadante após o equilíbrio.

A dessorção de saflufenacil no solo foi medida após o estudo de sorção, utilizando os mesmos tubos de Teflon com os tratamentos que foram analisados no teste de sorção. A solução remanescente de  $\text{CaCl}_2$  foi totalmente removida e 10 mL de uma nova solução de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), sem o herbicida, foram adicionados aos tubos de Teflon, que foram agitados por 24 h sob as mesmas condições do estudo de sorção até atingir a concentração de reequilíbrio. Em seguida, os tubos foram novamente centrifugados (760 g; 10 min) e duas alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foram transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução de cintilação e analisadas por ECL por 5 min. A quantidade de herbicida dessorvido foi determinada a partir da diferença entre a concentração sorvida no solo e no sobrenadante remanescente.

## 2.7 Modelos de sorção-dessorção do <sup>14</sup>C-saflufenacil

Após a determinação dos valores de  $C_e$  e  $C_s$  para cada combinação de solo e material (matéria-prima bruta ou *biochar*), isotermas de sorção e dessorção de saflufenacil foram ajustadas à equação de Freundlich ( $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$ ) para obter o coeficiente de sorção-dessorção ( $K_f$ ) e a inclinação da isoterma ( $1/n$ ); onde  $C_s$  é a concentração ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) de saflufenacil sorvida no solo após o equilíbrio;  $K_f$  é a constante de equilíbrio Freundlich ( $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de saflufenacil ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) após o equilíbrio; e  $1/n$  é o grau de linearidade da isoterma. O coeficiente de sorção ( $K_d$ ,  $\text{L kg}^{-1}$ ) foi calculado usando a fórmula do modelo linear:  $K_d = C_s/C_e$ . Os coeficientes de sorção foram normalizados para o teor de CO do solo ( $K_{oc}$  e  $K_{foc}$ ,  $\text{L kg}^{-1}$ ), usando a equação do modelo linear ( $K_{oc} = (K_d/\text{CO}) \times 100$ ) e o modelo de Freundlich ( $K_{foc} = (K_f/\text{CO}) \times 100$ ). Os coeficientes de dessorção  $K_f$  e  $1/n$  foram determinados de maneira semelhante aos coeficientes de sorção. O coeficiente de histerese (H) para as isotermas de sorção-dessorção foi calculado de acordo com a fórmula:  $H = (^{1/n} \text{dessorção}) / (^{1/n} \text{sorção})$ , onde  $^{1/n} \text{sorção}$  e  $^{1/n} \text{dessorção}$  são as curvas de Freundlich obtidas para as isotermas de sorção e dessorção, respectivamente.

## 2.8 Estudos de biodegradação do <sup>14</sup>C-saflufenacil

Os estudos foram realizados de acordo com o método ‘*Test number 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*’ (OECD, 2002). Cada unidade experimental correspondeu a um frasco biométrico de 250 mL (Fisher C-4443-250; Bartha; Pramer, 1965), com 50 g de amostra de solo seco ao ar, misturado com matéria-prima bruta ou *biochar* ( $\text{m m}^{-1}$ ).

Os frascos biométricos com cada combinação de solo-material tiveram o conteúdo de água ajustado para 75% da capacidade de campo e mantido neste nível durante todo o período experimental (45 dias). Os frascos foram pré-incubados no escuro a  $20 \pm 2$  °C durante quatro dias para ativar a população microbiana no solo. Após isso, 200  $\mu\text{L}$  de solução de <sup>14</sup>C-saflufenacil em  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$  foram aplicados em cada unidade experimental, misturados homogeneamente ao solo com um bastão de vidro e os frascos foram hermeticamente fechados com uma tampa de borracha acoplada a um filtro de “cal soda” para evitar a entrada de  $\text{CO}_2$  no sistema. Simultaneamente, no tubo lateral acoplado aos frascos, 10 mL de solução de NaOH 0,2  $\text{mol L}^{-1}$  foram adicionados para capturar o <sup>14</sup> $\text{CO}_2$  da mineralização de <sup>14</sup>C-saflufenacil e, em seguida, foram também fechados. O ambiente de incubação dos frascos foi mantido escuro, a  $20 \pm 2$  °C.

A quantificação da mineralização de <sup>14</sup>C-saflufenacil foi avaliada a 0, 1, 3, 7, 14, 21, 30 e 45 dias após a aplicação do herbicida radiomarcado. Antes de cada coleta, foi injetado ar

três vezes no frasco com auxílio de uma seringa de 10 mL para remover todo o  $^{14}\text{C-CO}_2$  que não foi capturado pela solução. Em cada período de avaliação, duas alíquotas de 1 mL da solução de NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  foram coletadas e transferidas para frascos contendo 10 mL de solução de cintilação e analisadas por ECL por 5 min. A solução de NaOH foi trocada semanalmente no tubo lateral de cada frasco para evitar a saturação da solução.

A extração do resíduo do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil não mineralizado no solo (resíduo extraível) foi determinada em cada período de avaliação descrito acima. O método utilizado neste estudo é adaptado de métodos de extração de saflufenacil em amostras de solo (CAMARGO et al., 2013; LAN et al., 2014). Para isso, as misturas solo + material dos frascos biométricos foram transferidas para tubos de Teflon (250 ml), e 100 mL de acetonitrila foram adicionados a cada tubo. Os tubos foram agitados em mesa agitadora orbital Tecnal (Modelo-MA02) a 200 rpm por 1 h e, em seguida, centrifugados a 4000 rpm durante 15 min (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brasil). Este procedimento (extração) foi repetido mais duas vezes - na segunda e terceira extrações, foram adicionados 80 e 70 mL de acetonitrila, respectivamente, para confirmar a eficiência da extração. O sobrenadante foi todo recolhido e transferido para frasco Schott (500 mL) e pesado em balança semianalítica. Para determinar a radioatividade de cada extrato, duas alíquotas de 1 mL foram transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora (Ultima Gold™, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) e analisadas por ECL por 5 min. A quantidade de radioatividade de cada extração foi somada para obter o resíduo total de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil. Depois disso, o extrato remanescente foi concentrado em evaporador rotativo (V-850 vacuum controller, R-215 rotavapor and B-491 heating bath; Buchi Brazil Ltda, Valinhos, SP, Brazil) sob vácuo a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, uma alíquota de 1 mL do extrato concentrado foi transferida para frascos com 10 mL de solução cintiladora e radioatividade quantificada por ECL por 5 min. O restante do concentrado extraído foi posteriormente analisado para avaliar a formação de metabolitos de saflufenacil por cromatografia em camada delgada (TLC) (metodologia detalhada no item 2.9).

Paralelamente, amostras de solo + material (resíduos das extrações) foram secas em estufa de circulação de ar forçado ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24h) e moídas por um moinho mecânico (Marconi MA 330, Piracicaba, SP, Brazil). Na sequência, subamostras de cada solo + material (0,2 g), em triplicata, foram oxidadas em forno oxidador biológico (OX500, RJ Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, USA) para determinar a formação de resíduos não extraíveis (resíduo ligado) do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil e a radioatividade foi quantificada por ECL por 5 min.

O balanço de massa da radioatividade, realizado em todas as etapas do estudo, foi utilizado para calcular a recuperação da quantidade total do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil por meio da soma das taxas de  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  acumulado (mineralizado), extração com acetonitrila e resíduo não extraível pela oxidação.

## **2.9 Análise de metabólitos do $^{14}\text{C}$ -saflufenacil e produto parental por cromatografia de camada delgada**

A cromatografia de camada delgada (*Thin Layer Chromatography* - TLC) foi realizada de acordo com o método 507 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 1998; FRIED; SHARMA, 1999). Alíquotas (0,1 mL) dos resíduos concentrados extraídos foram aplicados em uma placa de TLC (60F254, EMD Milipore) com auxílio de uma microseringa (Hamilton PB6000 Dispenser; Hamilton, CO, EUA). O padrão de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil também foi aplicado na placa de TLC para efeito de comparação. As placas de TLC foram colocadas em uma câmara saturada (recipiente de vidro) com 100 mL de acetonitrila/água (70/30, v v<sup>-1</sup>). Posteriormente, as placas de TLC foram secas ao ar e colocadas em filmes fosforescentes por 24 h. Os filmes fosforescentes foram submetidos a um radio *scanner* Cyclone<sup>®</sup> Plus (modelo C431200, PerkinElmer, Inc., Shelton, CT, EUA) e autorradiogramas foram gerados pela leitura da placa de TLC para identificar os picos nos cromatogramas. A quantidade do padrão de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil e seus metabólitos foram medidos com base na razão das distâncias frontais percorridas por cada componente e o solvente (fator de retenção de mobilidade,  $R_f$ ).

## **2.10 Modelos de biodegradação do $^{14}\text{C}$ -saflufenacil**

Os dados de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil obtidos da fração resíduos extraíveis foram ajustados a um modelo cinético de primeira ordem:  $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ , em que  $C_t$  é a concentração de saflufenacil no tempo  $t$  (%),  $C_0$  é a concentração de saflufenacil no tempo zero (%),  $k$  é uma constante de taxa de mineralização ( $\text{d}^{-1}$ ), e  $t$  é o tempo de incubação (dias). O tempo de meia-vida da degradação ( $\text{DT}_{50}$ ), definido como o tempo necessário para que 50% do herbicida aplicado sejam degradados, foi calculado da seguinte maneira:  $\text{DT}_{50} = \ln 2/k$ .

## **2.11 Análise estatística**

Os dados de sorção-dessorção do saflufenacil e as características físicas e químicas dos materiais foram expressos em média, desvio padrão ( $\pm$  DP) da média e intervalos de confiança da média ( $n = 2$ ). O modelo de Freundlich foi usado para ajustar os dados de sorção



e dessorção para regressão não linear, conforme descrito anteriormente. No estudo de biodegradação, os dados de  $^{14}\text{C-CO}_2$  acumulado pela mineralização, resíduo extraído e resíduo não extraível foram analisados pela média e o desvio padrão da média ( $n = 2$ ), e o tempo de meia-vida por regressão não linear e teste F ( $p \leq 0,05$ ). Todas as figuras foram plotadas com auxílio do Sigma Plot<sup>®</sup> (Versão 12.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, USA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das matérias-primas brutas e seus *biochars*

As matérias-primas brutas apresentaram diferenças nas suas propriedades físicas e químicas (Tabela 1). O conteúdo de carbono orgânico variou de 42,15 a 48,47%, para a palha de cana (CS) e bagaço de mandioca (CG), respectivamente. O bagaço de uva (GB) apresentou menor valor de umidade e maiores valores de densidade, fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S), em comparação às demais matérias-primas brutas. Para o teor de umidade, a casca de soja (SS, 11,49%) apresentou o maior valor. Esse resultado difere do de Mendes et al. (2020), que registraram teor de umidade de 6,0% na matéria-prima bruta de resíduo de soja. A grande variação de umidade nas matérias-primas brutas contribui para a produção de *biochar* com diferentes propriedades físicas e químicas (TRIPATHI et al., 2016).

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas das matérias-primas brutas

Propriedades	CS	GB	SS	PS	CG	MS
Densidade (resíduo orgânico) (g cm <sup>-3</sup> )	0,11	0,47	0,36	0,26	0,41	0,20
Umidade Total (%)	9,38	7,01	11,49	9,6	9,15	12,13
Matéria Orgânica Total (Combustão) (%)	78,16	88,33	84,22	88,43	89,46	81,99
Carbono orgânico (CO) (%) (via úmida)	42,15	47,78	45,63	47,63	48,47	44,13
Resíduo Mineral Total (RMT) (%)	12,46	4,67	4,28	1,97	1,39	5,88
Nitrogênio Total (N) (%)	0,98	3,04	3,61	0,93	0,61	0,94
Fósforo Total (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (%)	0,69	0,69	0,43	0,06	0,10	0,33
Potássio Total (K <sub>2</sub> O) (%)	0,72	1,71	1,22	0,09	0,16	1,23
Cálcio Total (Ca) (%)	1,42	0,44	0,60	0,35	0,28	0,34
Magnésio Total (Mg) (%)	0,18	0,11	0,30	0,08	0,06	0,23
Enxofre Total (S) (%)	0,15	0,41	0,19	0,1	0,14	0,28
Relação C/N	43	16	13	51	79	47

CS= Palha de cana; GB=Bagaço de uva; SS= Casca de soja; PS= Casca de amendoim; CG= Bagaço de mandioca; MS= Palha de milho.

Fonte: Laboratório de Fertilizantes, Corretivos e Resíduos Orgânicos, ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.

As matérias-primas brutas SS e GB apresentaram os maiores conteúdos de nitrogênio (N), com 3,61 e 3,04%, respectivamente, ao passo que os demais materiais tiveram conteúdo de N abaixo de 1% (Tabela 1). O maior conteúdo de cálcio (Ca) foi observado em CS, com 1,42%. As matérias-primas brutas CG, casca de amendoim (PS), palha de milho (MS) e CS tiveram alta relação C/N, com valores de 79, 51, 47 e 43, respectivamente, ao passo que SS (13) e GB (16) apresentaram baixa relação C/N. Em geral, altas relações C/N (maior que 30) sugerem a presença de altos teores de lignina e celulose no material vegetal (ZHAO et al., 2019), o que pode levar à imobilização de N na matéria-prima bruta. Isto explica os baixos conteúdos de N em CG, PS, MS e CS neste estudo. A hemicelulose, celulose e a lignina são geralmente consideradas os principais componentes da matéria-prima bruta (LEE et al., 2013). Gaskin et al. (2010) concluíram que o conteúdo relativo destes materiais lignocelulósicos na matéria-prima bruta determina o grau de mudanças químicas, físicas e estruturais no *biochar* durante a produção.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) para os *biochars* mostrou diferentes concentrações de elementos minerais (Tabela 2). As diferenças na quantidade destas concentrações (como P, K, Ca, Mg e S) refletem a composição química da matéria-prima bruta (Tabela 1) e o conteúdo de cinzas (Tabela 3).

**Tabela 2.** Concentração de elementos minerais dos *biochars* ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados por análise EDX

Elementos	BC-CS	BC-GB	BC-SS	BC-PS	BC-CG	BC-MS
P	1247,77	6505,90	3437,22	397,13	1396,14	1390,38
K	3430,44	27418,89	26634,13	11598,37	7936,85	22372,26
Ca	8072,07	4644,16	9560,19	3191,72	2050,94	3769,79
S	1265,32	1921,76	609,74	558,62	332,28	663,20
Mn	232,48	191,81	33,09	79,35	31,63	75,12
Fe	878,52	245,11	1025,00	434,33	216,51	584,33
Cu	10,77	114,43	17,09	18,61	9,50	13,07
Zn	16,19	26,19	61,48	9,30	12,32	15,47
Mg	-	-	6220,14	-	-	4373,49
Ni	-	-	10,24	-	-	-
Si	-	-	-	1731,46	-	5169,68

BC-CS= Palha de cana; BC-GB=Bagaço de uva; BC-SS= Casca de soja; BC-PS= Casca de amendoim; BC-CG= Bagaço de mandioca; BC-MS= Palha de milho.

A temperatura de pirólise também afeta a concentração de minerais no *biochar* (SALETNIK et al. 2016). Geralmente, o aumento da temperatura de pirólise aumenta o conteúdo de minerais no *biochar* (FIGUEREDO et al., 2017; SALETNIK et al. 2016). Fernandes et al. (2020) observaram forte correlação positiva ( $R \geq 0,82$ ) dos conteúdos de K, Ca e P no *biochar* de madeira de eucalipto com o aumento da temperatura de pirólise. Saletnik et al. (2016) relataram que o conteúdo de P, K e Mg no *biochar* foi maior a uma temperatura de 500 °C. Essa foi a mesma temperatura de pirólise utilizada no presente estudo. Além disso, Gaskin et al. (2010) descobriram que em temperaturas de pirólise mais baixas ( $< 500$  °C), a composição da matéria-prima bruta tem a maior influência nas propriedades do *biochar*. Além da composição química da matéria-prima bruta, outros fatores também afetam as propriedades físico-químicas do *biochar*, incluindo as condições de pirólise (como duração e temperatura), envelhecimento, tipos de matéria-prima, estrutura, tamanho, forma e densidade. Essas diferenças podem levar à produção de *biochar* com uma ampla faixa de valores de pH, condutividade elétrica, área superficial específica, volume de poro, CTC, cinzas e conteúdo de C (DOMINGUES et al., 2017; MENDES et al., 2020; TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). A adição de *biochar* com estas características pode provocar grandes mudanças nas propriedades do solo e na capacidade de sorção-dessorção dos herbicidas no solo, alterando sua biodisponibilidade (o que pode reduzir a eficácia e taxa de biodegradação), determinando o potencial do *biochar* para remediar o solo contaminado.

O conteúdo de P variou de 397,13 a 6505,90  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para casca de amendoim (BC-PS) e bagaço de uva (BC-GB), respectivamente (Tabela 2). K foi o elemento encontrado em maiores concentrações nos *biochars*, exceto para palha de cana (BC-CS), que era mais rica em Ca. A propósito, este elemento foi o mais importante em amostras de *biochar* de casca de soja (BC-SS) (9560,19  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), o que provavelmente se deve ao alto conteúdo de cinzas nesse material, conforme mostrado na Tabela 3. Quanto ao S e cobre (Cu), os maiores conteúdos foram registrados em BC-GB, com 1921,76 e 114,43  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. BC-GB e BC-CS apresentaram as maiores concentrações de Mn, nesta mesma ordem, com 191,81 e 232,48  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em comparação aos demais *biochars*. Observaram-se os maiores conteúdos de ferro (Fe), zinco (Zn) e magnésio (Mg) em BC-PS, com 61,48; 1025 e 6220,14  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, em comparação aos demais *biochars*, bem como a presença de traços de Níquel (Ni). O silício foi identificado apenas em BC-PS e palha de milho (BC-MS), nas concentrações de 1731,46 e 5169,68  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. A alta concentração de nutrientes e a baixa concentração de metais pesados nas matérias-primas brutas (Tabela 1) e seus respectivos *biochars* (Tabela 2) são parâmetros importantes que definem seu uso na

agricultura (FIGUEREDO et al., 2017). Portanto, os materiais deste estudo podem ser utilizados para benefícios agrícolas e ambientais.

Os resultados de conteúdo de cinzas, pH e condutividade elétrica (CE) das matérias-primas brutas e seus *biochars* são apresentados na Tabela 3. Os conteúdos de cinza e os valores de pH aumentaram após a pirólise da matéria-prima bruta. Stefaniuk; Oleszczuk (2015) também reportaram que a pirólise tem efeito no aumento do pH e na porcentagem de cinzas no *biochar* produzido. BC-SS teve o maior conteúdo de cinzas (14,24%), seguido por BC-CS (12,35%) e BC-GB (11,23%), e os *biochars* restantes tinham conteúdo de cinzas abaixo de 8%. Resultados similares foram relatados em outros estudos. Kloss et al. (2012) observaram que o maior teor de cinzas (12,7%) foi encontrado no *biochar* derivado da palha de trigo (pirolisado lentamente a 400 °C por 5 h). Mendes et al. (2020), ao estudarem matérias-primas brutas e seus *biochars* derivados de resíduo de soja, bagaço de cana e cavacos de madeira, registraram aumento do pH do *biochar* e observaram maior teor de cinzas (37,5%) no *biochar* derivado de resíduo de soja. Figueredo et al. (2017) relataram que a concentração de cinzas em *biochar* de bagaço de cana (produzido em temperatura de pirólise de 500 °C) foi de 12,67%, o que está de acordo com os resultados deste estudo.

**Tabela 3.** Conteúdo de cinzas, pH e condutividade elétrica (CE) das matérias-primas brutas e seus respectivos *biochars*

Matéria-prima	Alteração	Cinzas %	pH (H <sub>2</sub> O)	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
Palha de cana	Matéria-prima bruta	4,91 ± 0,22	5,19 ± 0,06	360 ± 2,08
	<i>Biochar</i>	12,35 ± 0,39	8,69 ± 0,08	150 ± 1,11
Bagaço de uva	Matéria-prima bruta	4,39 ± 0,29	3,95 ± 0,05	1149 ± 1,39
	<i>Biochar</i>	11,23 ± 0,24	9,12 ± 0,06	769 ± 1,66
Casca de soja	Matéria-prima bruta	4,22 ± 0,08	5,17 ± 0,01	774 ± 1,32
	<i>Biochar</i>	14,25 ± 0,33	9,59 ± 0,05	574 ± 1,52
Casca de amendoim	Matéria-prima bruta	1,68 ± 0,11	5,29 ± 0,06	324 ± 0,69
	<i>Biochar</i>	5,60 ± 0,10	9,59 ± 0,06	302 ± 1,11
Bagaço de mandioca	Matéria-prima bruta	0,93 ± 0,38	4,71 ± 0,10	467 ± 1,30
	<i>Biochar</i>	4,32 ± 0,15	9,32 ± 0,09	327 ± 1,73
Palha de milho	Matéria-prima bruta	2,85 ± 0,21	7,0 ± 0,02	759 ± 1,04
	<i>Biochar</i>	7,41 ± 0,54	9,49 ± 0,04	1237 ± 2,62

Os dados são expressos como média ± desvio padrão da média.

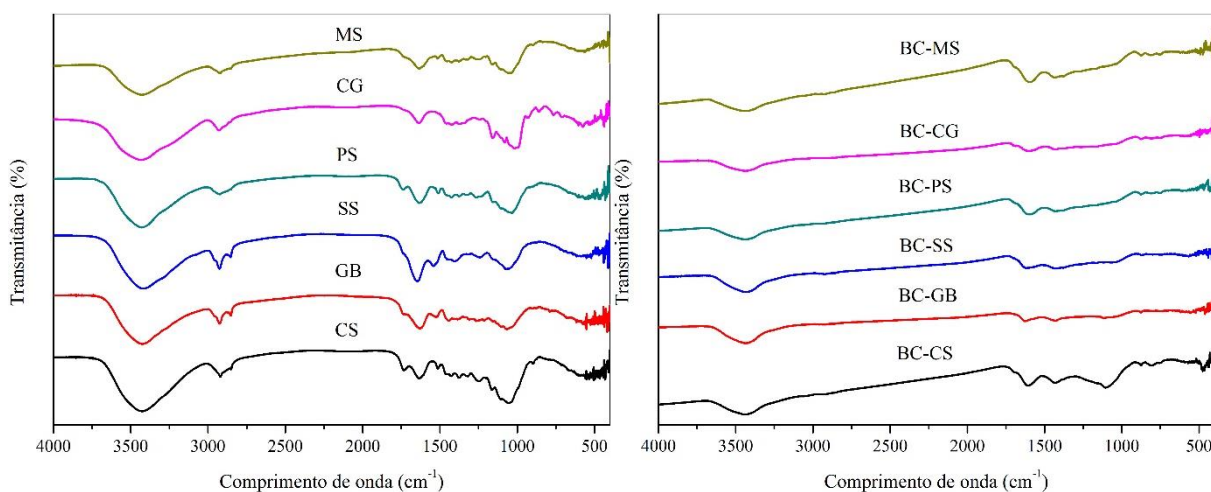
As matérias-primas brutas apresentaram pH ácido, exceto a palha de milho (MS), que teve valor de pH neutro (Tabela 3). Dentre as matérias-primas brutas, GB teve o menor valor de pH (3,95). Os valores de pH para os *biochars* variaram de 8,9 (BC-CS) a 9,59, este último para BC-PS e BC-SS, indicando que as amostras têm maior potencial para produzir características básicas do que ácidas. A pirólise da matéria-prima bruta vegetal geralmente produz *biochar* altamente alcalino (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Mary et al. (2016) estudaram *biochars* derivados de diferentes resíduos de matéria-prima bruta (vagem de ervilha, folhas de couve-flor e casca de laranja), observando valores de pH entre 8,84 a 9,84. O aumento do pH após pirólise da matéria-prima bruta pode estar relacionado à perda na quantidade de grupos funcionais de superfície ácida do *biochar*, tais como carboxilas (-COOH) e hidroxilas (-OH) (LI et al., 2013). Esses resultados são apoiados pelos dados de FTIR mostrados na Figura 1, em que alguns grupos funcionais ácidos mostram intensidade reduzida ou perda de atribuição de bandas.

A condutividade elétrica (CE) diminuiu após a pirólise da matéria-prima bruta, exceto para BC-MS. Este resultado (redução da CE) é diferente do que é comumente observado na maioria dos estudos de *biochar*. Nestes estudos, a condutividade geralmente aumenta após a pirólise da matéria-prima bruta, devido ao conteúdo de cinzas, principalmente o aumento dos elementos que causam salinidade (como K, Na, Cl, Ca e Mg) (CANTRELL et al., 2012; STEFANIUK; OLESZCZUK, 2015). No entanto, assim como nosso estudo, Conz (2015) também relatou a diminuição da CE após pirólise da matéria-prima bruta de palha de cana-de-açúcar e casca de arroz. Os resultados de FTIR (Figura 1) e difração de raios-X (Figura 2) do presente estudo sugerem que a diminuição na CE pode se dever à baixa cristalinidade do *biochar* (relacionada à presença de carbono amorfo) (AI et al., 2021) e à perda de grupos funcionais que têm propriedades condutoras (LI et al., 2013; ONI; OZIEGBE; OLAWOLE, 2019), respectivamente.

As matérias-primas brutas e *biochars* tiveram baixos valores de CE. BC-CS apresentou o menor valor de CE ( $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), ao passo que os maiores valores foram encontrados em BC-MS e GB, com 1237 e  $1149 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente. Gai et al. (2014) também relataram valores de CE semelhantes, com valores de CE em *biochars* (500 °C) obtidos da palha de trigo, palha de milho e casca de amendoim de 108, 864 e  $221 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente. Segundo Carrier et al. (2012), valores de CE em extratos de solução de solo  $\geq 4 \text{ dS m}^{-1}$  podem provocar alta salinidade no solo (solo salino), o que tem impacto negativo no crescimento da planta porque tende a causar toxicidade iônica, reduzir a absorção de água pelas raízes das plantas, limitando a absorção de nutrientes (CHAN et al., 2007). Embora a

CE não tenha sido medida nas amostras de solo alteradas pelas matérias-primas brutas e seus respectivos *biochars*, os resultados deste estudo sugerem que os materiais não devem ter impacto negativo na salinidade do solo.

Os espectros de FTIR das amostras das matérias-primas brutas e seus *biochars* são apresentados na Figura 1. A Tabela 4 mostra a distribuição dos comprimentos de onda e os grupos funcionais/modos de vibração do espectro FTIR. Verificaram-se picos de 3438 a 873  $\text{cm}^{-1}$  para os materiais estudados. A identificação dos grupos funcionais dos modos de vibração dos picos de FTIR foi realizada com base em outros estudos (KEILUWEIT et al., 2010; ÖZÇIMEN; ERSOY-MERIÇBOYU, 2010; ARNOLD et al., 2017). Em geral, os espectros revelaram picos semelhantes entre as amostras de matéria-prima bruta e *biochar*, porém com intensidades diferentes. Exceto para BC-MS, a intensidade dos picos dos espectros dos *biochars* foi reduzida, principalmente nas regiões correspondentes a grupos carboxílicos ou fenólicos. Além disso, alguns picos das matérias-primas brutas (1734-1736  $\text{cm}^{-1}$ ; 1241-1265  $\text{cm}^{-1}$ ) desapareceram após pirólise, o que sugere a remoção de grupos carboxílicos (ASKELAND; CLARKE; PAZ-FERREIRO, 2019). A diminuição na intensidade dos picos dos *biochars* pode se dever à perda de grupos funcionais nos materiais pela degradação de lignina, celulose e hemicelulose durante o processo de pirólise da matéria-prima bruta (LEHMANN; JOSEPH, 2009; ZHAO et al., 2019).



**Figura 1.** Espectros de FTIR das amostras de matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus respectivos *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS). CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho.

**Tabela 4.** Picos e grupos funcionais dos modos de vibração para os espectros de FTIR das amostras de matérias-primas brutas e seus respectivos *biochars*

Grupos funcionais/vibração	Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )					
	Matéria-prima bruta					
	CS	GB	SS	PS	CG	MS
Estiramento O - H	3424	3424	3418	3431	3438	3425
Estiramento C - H alifático	2918	2924/2852	2926/2872	2923	2928	2922
Estiramento C = O aromático/grupos éster carbonil	1734			1736		
Estiramento C = C aromático/ estiramento C = O	1631	1628	1643	1631	1635	1633
Estiramento C = C e C - H alifáticos	1427	1441	1438	1424	1424	1454
Estiramento C - O aromático	1247	1263	1241	1265	1241	1258
Estiramento C - O e C-O-C	1162	1157			1158	1161
Estiramento C - O e C-O-C		1067	1073	1034	1016	1037
Estiramento C - H aromático	896	876			862	897
	<i>Biochar</i>					
	BC-CS	BC-GB	BC-SS	BC-PS	BC-CG	BC-MS
Estiramento O - H	3424	3424	3437	3435	3438	3438
Estiramento C -H alifático	2923	2925	2924			2924
Estiramento C = C aromático/estiramento C = O	1606	1629	1624	1599	1617	1597
Estiramento C = C e grupos C - H alifáticos	1418	1431	1436	1429	1431	1436
Estiramento C - O e C-O-C	1103	1156		1034	1158	
Estiramento C - H aromático	874	876	876	873	874	874

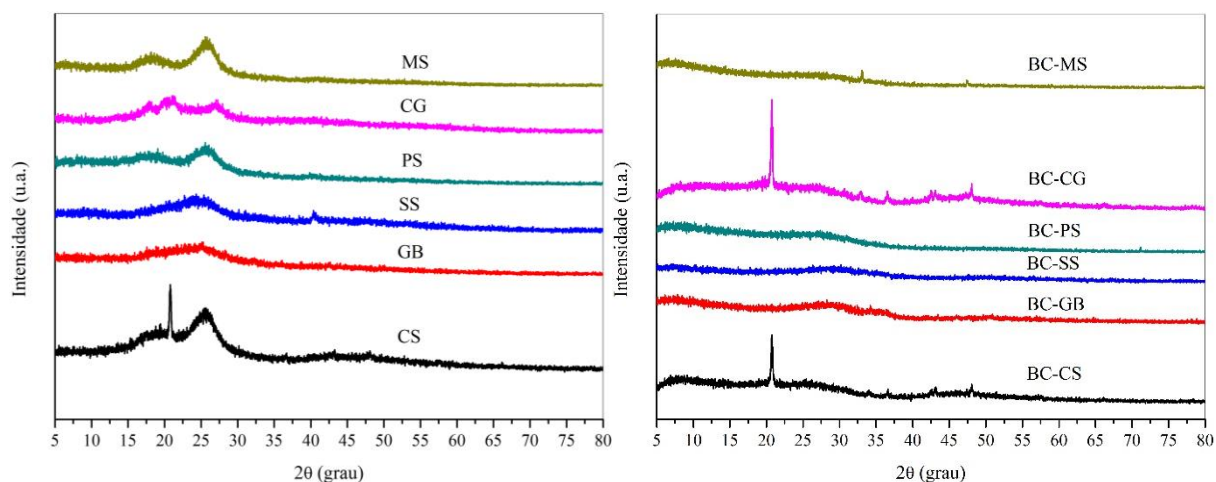
Matérias-primas brutas= CS, GB, SS, PS, CG e MS; *biochars*= BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho.

Os picos registrados entre 3438-3418  $\text{cm}^{-1}$  mostraram uma banda larga (Figura 1 e Tabela 4), que correspondem à vibração de estiramento O-H (hidroxila), sugerindo grande número de grupos carboxílicos ou fenólicos (BANIK et al., 2018; YEBOAH; LI; ZHOU, 2020), e a maior parte do C é estável no *biochar* (JIEN; WANG, 2013). Estes grupos são muito importantes para os processos de sorção de íons no solo (ZHAO et al., 2019). Outros picos importantes registrados nos espectros foram: 2928-2852  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos para as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ) em compostos alifáticos; 1736-1734  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento C=O (grupos ésteres carbonila e cetona); 1643-1597  $\text{cm}^{-1}$  representa a vibração de estiramento dos anéis aromáticos C=C e C=O, principalmente presente na lignina; 1454-1418  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona à vibração de deformação dos grupos  $\text{CH}_2$  e à vibração de estiramento do anel aromático C=C; 1265-1241  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento de C-O, associado à hemicelulose; 1162-1016  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento C-O em celulose, hemicelulose e lignina ou estiramento C-O-C em celulose e hemicelulose; e 897-862  $\text{cm}^{-1}$ , vibração de deformação da ligação C-H de compostos aromáticos. Como resultado, os dados de FTIR indicaram que os materiais estudados têm vários grupos funcionais, incluindo aromáticos, fenólicos, alifáticos, além de grupos carboxílicos e hidroxilas, semelhantemente ao relatado em pesquisa de Arnold et al. (2017). Em outro estudo, Zhao et al. (2019), investigando as propriedades de amostras de matérias-primas brutas e seus *biochars* por FTIR, também identificaram grupos funcionais semelhantes referentes à celulose, hemicelulose e lignina.

As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram a presença de fases cristalinas nas amostras de matéria-prima bruta e *biochar* (Figura 2). No entanto, de forma geral, houve diminuição na intensidade do pico após a pirólise da matéria-prima bruta, o que sugere diminuição na cristalinidade (transição para uma estrutura mais amorfa), confirmando os resultados da análise de FTIR (Figura 1). Os materiais derivados da CS tiveram picos semelhantes aos registrados para CG, com picos de difração de raios-X em  $2\theta$  de aproximadamente nas matérias-primas brutas de 20,8 e 25,3° para CS; 20,3 e 27° em CG. Após a pirólise desses materiais, na mesma ordem, novos picos foram identificados em cerca de  $2\theta = 43$  e 48,1° em cada *biochar*, além dos picos de 20,6° (BC-CS) e 20,7° (BC-CG). O aparecimento de novos picos após a carbonização da matéria-prima bruta indica que o carbono do *biochar* (produzido sob certas condições controladas) é mais desordenado do que o carbono da matéria-prima bruta, e o rearranjo estrutural das formas cristalinas do *biochar* aumentou, tornando-o mais estável (KEILUWEIT et al., 2010). Maior estabilidade do *biochar* é importante para manter e/ou aumentar efeitos agrônômicos positivos, como sequestro de



carbono no solo e retenção de moléculas químicas que podem causar contaminação de águas subterrâneas.

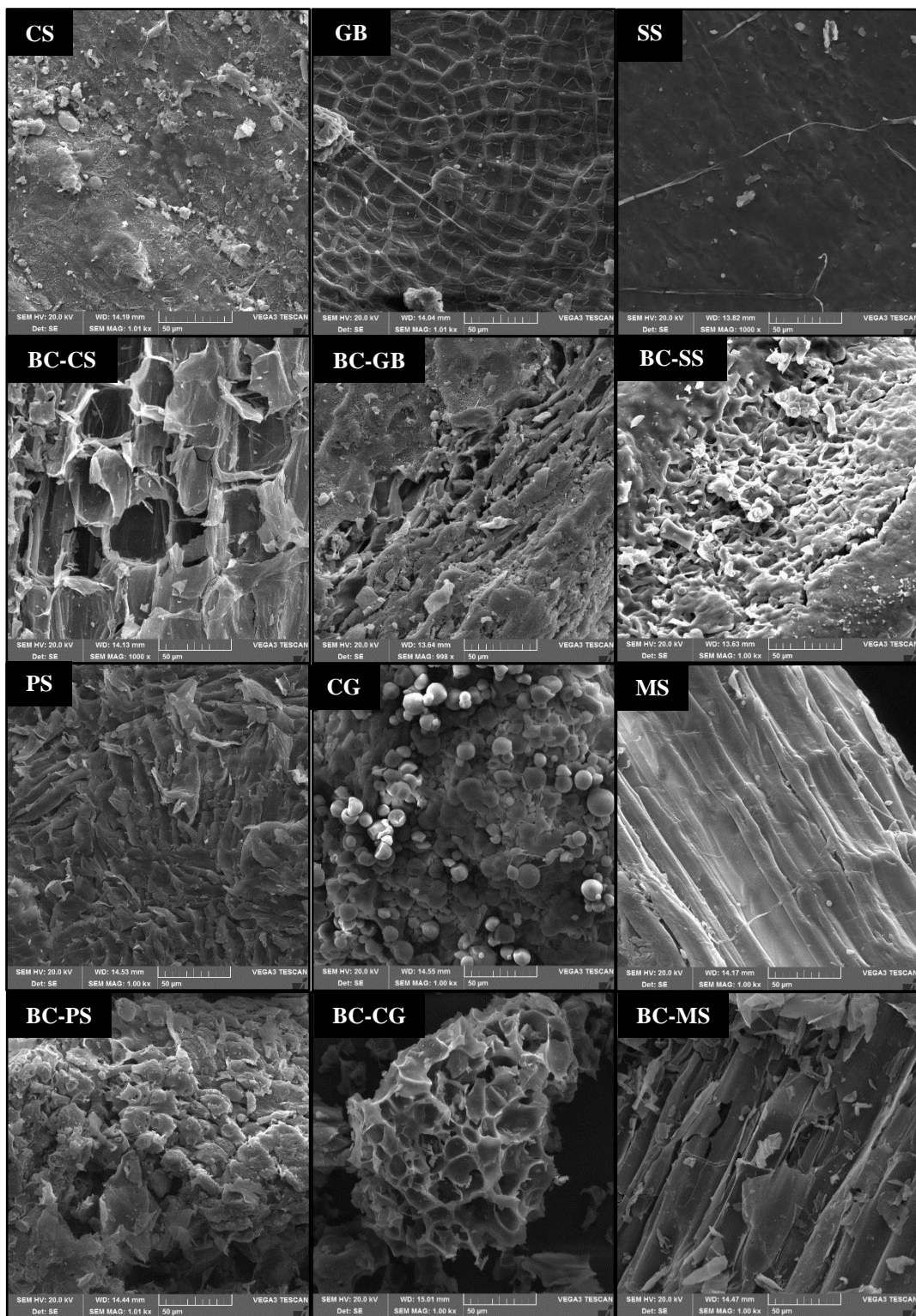


**Figura 2.** Difratoograma de raios-X das matérias-primas brutas e seus *biochars*. Matérias-primas brutas = CS, GB, SS, PS, CG e MS; *biochars* = BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho

Os materiais de GB apresentaram picos em 25, 2° e 28,3°; 29,6 e 50,9° (BC-GB). Dois picos foram encontrados no material de casca de soja, sendo SS em 24,2 e 40,6°; 30,2 e 47,6° (BC-SS). Casca de amendoim mostrou picos de difração de raios-X em 19 e 25,5° para PS; e 23,5° em BC-PS. Para a palha de milho, foram observados os seguintes picos: 18,1 e 25,5° para MS; 24,2 e 33,1° em BC-MS.

Os resultados de difração de raios-X dos materiais estudados mostram amplos picos de difração na faixa  $2\theta = 18^\circ\text{-}30^\circ$  e  $43^\circ\text{-}51^\circ$ , correspondendo à difração de C (002) e a estrutura de grafite (101), respectivamente, revelando a presença de uma estrutura de C amorfa nos materiais (KEILUWEIT et al., 2010; ARNOLD et al.; 2017). De acordo com Darmstadt et al. (2000), devido ao maior tempo efetivo de pirólise após a evaporação da água, o baixo valor de umidade da matéria-prima bruta pode tornar a superfície do *biochar* mais aromática, como o grafite. Estes resultados são consistentes com os encontrados por Yeboah; Li; Zhou (2020).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das matérias-primas brutas e *biochars* ampliadas 1000 vezes mostram que existe uma diferença entre a morfologia e a textura dessas amostras na superfície (Figura 3). Em geral, diferentes matérias-primas brutas resultam em diferentes áreas de superfície, poros e grupos funcionais do *biochar* produzido, afetando as características de sorção do *biochar*.



**Figura 3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS), com fator de aumento de 1.000 ×. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho.

A morfologia da superfície das matérias-primas brutas é mais lisa e densa, ao passo que os *biochars* apresentavam textura de superfície mais áspera e irregular (Figura 3). Portanto, as condições de pirólise (500 °C; 1 h) produziram mais rachaduras ou aberturas na superfície do *biochar*. Como resultado, os *biochars* tiveram características morfológicas para retenção do herbicida. No entanto, isso não foi totalmente suficiente para evidenciar mudança forte em algumas propriedades do *biochar*, como volume de poros (VP) e área de superfície específica (ASE), medidos pela análise BET (N<sub>2</sub> a 77 K). Este método de sorção de N<sub>2</sub> (77 K) é amplamente utilizado. No entanto, devido à difusão limitada de N<sub>2</sub> em poros menores em temperaturas de análise mais baixas, este método pode não ser adequado para materiais microporosos (YAO et al., 2011).

Geralmente, a ASE e VP do *biochar* tendem a aumentar com o aumento da temperatura de pirólise (GAI et al., 2014), o que se deve ao fato de o material bloqueador de poros ser rompido pelo calor, aumentando a área superficial e a porosidade (RAFIQ et al. 2016). No entanto, todos os *biochars* utilizados neste estudo foram produzidos a uma temperatura de 500 °C. Além disso, de acordo com a pesquisa de Fernandes et al. (2020), a presença de grandes quantidades de cinzas pode bloquear os poros do *biochar*, reduzindo sua área de superfície e volume de poros. Resultados semelhantes foram observados em outros estudos. Por exemplo, Lee et al. (2013), comparando as características do *biochar* produzido a partir de diferentes matérias-primas brutas sob condições de pirólise lenta (500 °C), descobriram que algumas amostras de *biochar* tinham áreas de superfície muito baixas. Novak et al. (2009) registraram baixos valores (1,22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) para a área superficial do *biochar* de amendoim obtido na temperatura de 500 °C, mostrando que os resultados de VP e ASE deste estudo (dados não mostrados) estão de acordo com os relatados na literatura acima.

### **3.2 Propriedades do solo não alterado e alterado pelas matérias-primas brutas e seus *biochars***

O solo antes da adição dos materiais (não alterado) foi caracterizado física e quimicamente (Tabela 5). De acordo com tabelas de interpretação de solo (RIBEIRO et al., 1999; SOUSA; LOBATO; REIN, 2004), o solo apresentou textura média argilosa, acidez baixa, altos teores de CO, P, K, Ca e Mg, valor médio de acidez potencial (H + Al), além de elevada soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (V%). A adição das matérias-primas brutas e seus *biochars* ao solo (1,0%; mm<sup>-1</sup>) alterou as propriedades químicas do solo usado neste estudo. A intensidade desta alteração variou de acordo com as propriedades do solo e o tipo de material (matéria-prima bruta ou *biochar*).

**Tabela 5.** Propriedades químicas do solo não alterado e alterado pela adição de matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e seus respectivos *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS).

Propriedades	Solo não alterado <sup>1</sup>	Solo + matéria-prima bruta						Solo + <i>biochar</i>					
		CS	GB	SS	PS	CG	MS	BC-CS	BC-GB	BC-SS	BC-PS	BC-CG	BC-MS
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,6	5,6	5,5	5,6	5,6	5,6	5,5	5,7	5,8	5,9	5,8	5,8	5,8
CO (g dm <sup>-3</sup> )	49,4	49,4	50,0	52,9	52,9	58,1	45,9	44,8	45,9	48,8	54,7	52,3	47,7
P (mg dm <sup>-3</sup> )	68	64	69	65	64	60	60	66	69	66	58	63	61
K (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	12,2	14,5	16	16,5	14,9	13,1	13,9	12	14,2	14,4	12,9	13,7	15,6
Ca (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	84	91	89	98	94	86	84	87	87	85	88	89	82
Mg (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	29	28	31	30	29	28	28	22	24	28	24	26	27
H+Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	31	34	34	31	31	31	31	28	28	28	28	28	28
SB (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	125,2	133,5	136	144,5	137,9	127,1	125,9	121	125,2	127,4	124,9	128,7	124,6
CTC (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	156,2	167,5	170	175,5	168,9	158,1	156,9	149	153,2	155,4	152,9	156,7	152,6
V (%)	80	80	80	82	82	80	80	81	82	82	82	82	82

<sup>1</sup>Propriedade física= 461, 208 e 332 g kg<sup>-1</sup> de areia, silte e argila, respectivamente; classe textural= média argilosa

CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MR/BMR= Resíduo de milho; MS/BC-MS= Palha de milho.

pH = potencial hidrogeniônico; P = fósforo; V = saturação por bases; CO = carbono orgânico; K<sup>+</sup> = potássio; Ca<sup>2+</sup> = cálcio; Mg<sup>2+</sup> = magnésio; H+Al = acidez potencial; SB = soma de base; CTC = capacidade de troca de cátions.

Fonte: Departamento de Ciência do Solo - ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.

Com a adição dos *biochars* ao solo, observou-se aumento do pH do solo em 0,1-0,3 unidades. Além disso, em geral, quanto mais alto o pH do *biochar* (Tabela 3), maior é o pH do solo. Todos os *biochars* tinham um pH alcalino, o que favoreceu o ligeiro aumento do pH do solo. Por outro lado, a adição das matérias-primas brutas GB e MS reduziu o pH do solo em 0,1 unidades. Ao contrário deste estudo, Domingues et al. (2017) verificaram que o *biochar* é um material potencial para aumentar a capacidade tampão da acidez do solo e neutralizar a acidez do solo, podendo substituir parcialmente a grande quantidade de calcário usado para corrigir a acidez dos solos agrícolas brasileiros.

O maior conteúdo de CO foi encontrado no solo com matéria-prima bruta CG, com 58,1 g dm<sup>-3</sup> (Tabela 5), o que representa aumento de 17,6% em comparação com o solo não alterado. Esse resultado pode ser atribuído ao maior conteúdo de CO em CG (Tabela 4). A adição dos materiais reduziu o teor de fósforo (P) no solo, exceto para o bagaço de uva (GB, matéria-prima bruta; BC-GB, *biochar*). A redução do P em solo alterado possivelmente se deve a uma competição dos materiais adicionados com o solo por locais de fixação de P (DARI et al., 2016). Com a adição do bagaço de uva, o teor de P aumentou levemente, provavelmente devido à maior concentração desse elemento no material e à menor relação C/N (Tabela 4). Em geral, os teores de K aumentaram no solo com adição dos materiais, em 7,4-35,2% para solo + matéria-prima bruta e 5,7-27,9% para solo + *biochar*, em comparação com o solo não alterado.

Em comparação com o solo não alterado, os teores de Ca aumentaram em 2,4-16,7% e 1,2-5,9% em solos com matéria-prima bruta e *biochar*, respectivamente (Tabela 5). Esse aumento não foi observado para solos com matéria-prima bruta/*biochar* de palha de milho. Os teores de Mg e H+Al apresentam resultados semelhantes. A adição das matérias-primas brutas (GB e SS para Mg; CS e GB para H + Al) aumentou esses valores, ao passo que a adição de *biochar* reduziu o valor dessas variáveis. Na medida em que a aplicação de *biochar* aumenta o pH do solo, o H + Al deve diminuir. Shetty; Prakash (2020) relataram resultados semelhantes, em que o uso de *biochar* de madeira de eucalipto (10 t ha<sup>-1</sup>) reduziu a acidez trocável (Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup>) na solução do solo. Comparada com o solo não alterado, a soma de bases (SB) aumentou (0,5-15,4%) no solo contendo matéria-prima bruta. Por outro lado, para o *biochar*, esse aumento foi reduzido para BC-SS (1,7%) e BC-CG (2,8%). Em estudo realizado por Albuquerque et al. (2013), a adição de *biochar* ao solo também aumentou a disponibilidade de nutrientes no solo.

Os maiores valores de capacidade de troca catiônica (CTC) foram registrados no solo com adição de matéria-prima bruta, um aumento de 0,4-12,3% em relação ao solo não

alterado (Tabela 5). Por outro lado, a CTC diminuiu em todos os solos com *biochar*. As análises de FTIR e BET sugerem que a redução de CTC do solo alterado pelo *biochar* pode se dever à remoção de grupos funcionais de superfície oxigenados no *biochar* (Figura 1 e Tabela 4) e à baixa ASE e VP do *biochar* (Figura 3). Junqueira et al. (2020) relataram que a mistura de *biochar*-solo (envelhecimento) reduziu a CTC em dois solos brasileiros.

Em geral, no solo em que o *biochar* foi adicionado, a saturação por bases (V%) aumentou (devido possivelmente ao aumento no pH), mas para solos alterados com matéria-prima bruta, o aumento se aplicou apenas para SS e PS (Tabela 5). Outros pesquisadores também relataram que a aplicação de *biochar* pode ter impacto positivo ou negativo nas propriedades do solo (ALBURQUERQUE et al., 2013; JIEN; WANG, 2013; SILVA et al., 2017). As propriedades físicas e químicas do *biochar* determinam a aplicação desse material biológico como aditivo para melhorar a qualidade do solo (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). Além disso, a melhoria das propriedades do solo varia com a quantidade de *biochar* adicionado ao solo (JIEN; WANG, 2013).

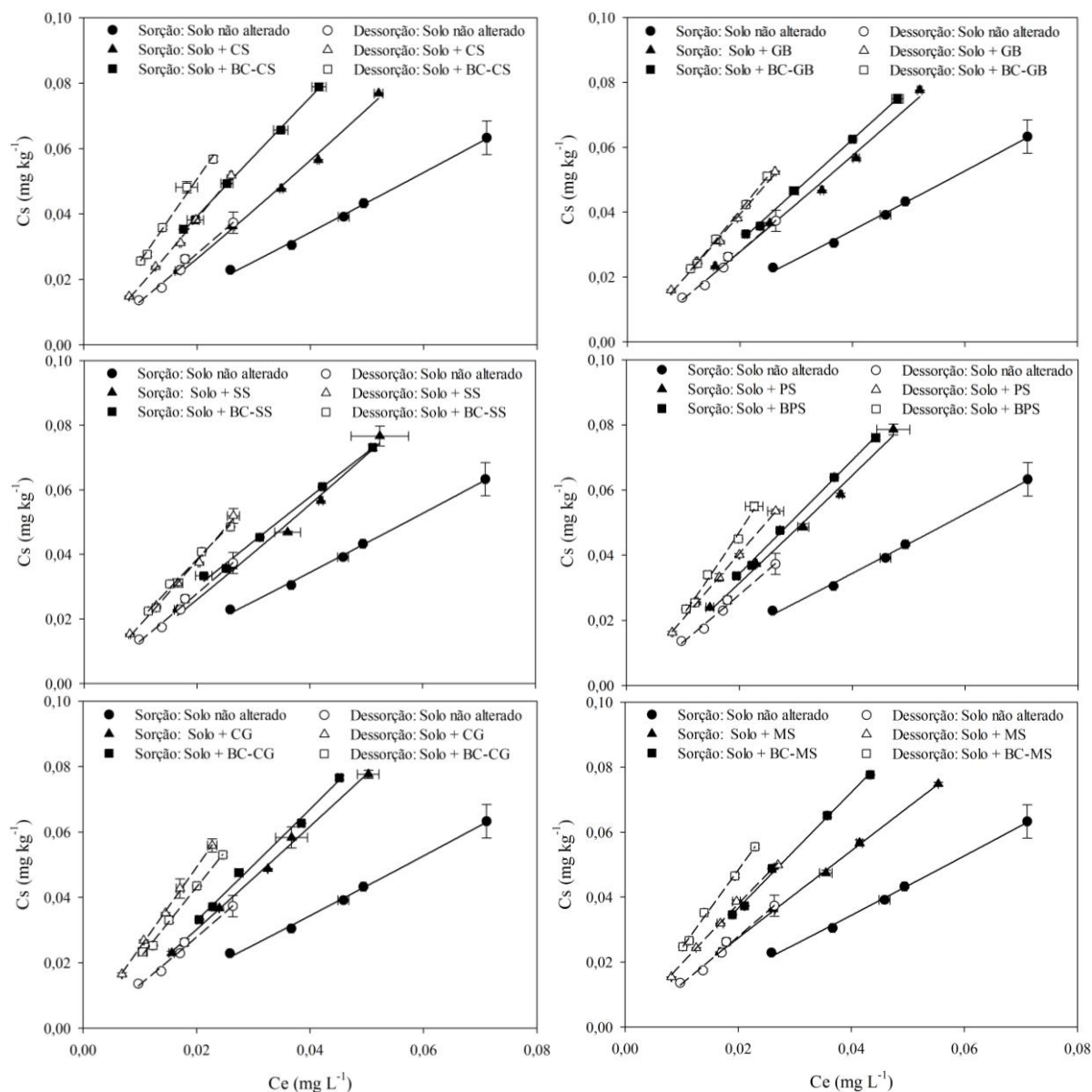
Os resultados deste estudo sugerem que o uso de matéria-prima bruta e *biochar* pode ajudar a melhorar ligeiramente algumas propriedades químicas do solo. Por exemplo, o *biochar* com alto valor de pH contribuiu para aumentar a disponibilidade de alguns nutrientes no solo. Isto já foi evidenciado em outros estudos (ALBURQUERQUE et al., 2013; TEUTSCHEROVA et al., 2017). Novak et al. (2009) descobriram que o efeito dos *biochars* (produzidos a uma temperatura de 250-400 °C) na melhoria da fertilidade do solo se deve à estrutura aromática relativamente estável e aos grupos funcionais C=O e C-H, que podem ser usados como local de troca iônica após a oxidação. Albuquerque et al. (2013) concluíram que o *biochar* pode melhorar as propriedades do solo e aumentar o rendimento das culturas. No entanto, o uso do *biochar* como condicionador de solos agrícolas deve levar em consideração seu alto grau de heterogeneidade, composição mineral, disponibilidade atual (ALBURQUERQUE et al., 2013) e relação custo-benefício de produção (ONI; OZIEGBE; OLAWOLE, 2019). Nesse caso, dependendo da sua finalidade de utilização, o uso da matéria-prima bruta pode ser uma opção também interessante, na medida em que, além de fornecer resultados próximos ao *biochar* neste estudo, é mais barato e mais fácil de obter.

### **3.3 Isotermas de sorção-dessorção do <sup>14</sup>C-saflufenacil**

A sorção e dessorção do saflufenacil no solo não alterado e alterado com matéria-prima bruta ou *biochar* foi bem descrita pelo modelo de Freundlich, com coeficiente de

determinação ( $R^2 \geq 0,99$ ) (Tabelas 6 e 7), mostrando que o modelo é adequado para descrever os resultados de sorção-dessorção do saflufenacil em todos os tratamentos estudados.

As isotermas de sorção do solo não alterado e alterado com os materiais foram lineares (Figura 4 e Tabela 6). Isto pode ser visto claramente pelos valores de linearidade ( $1/n_{\text{sorção}}$ ) das isotermas, que variaram de 0,95-1,10 (Tabela 6). Portanto, na medida em que a concentração de saflufenacil no solo ( $C_s$ ) aumenta, a concentração em equilíbrio ( $C_e$ ) aumenta linearmente, o que indica que os locais de sorção não ficaram saturados. Esta resposta é característica de isotermas do tipo C (GILES et al., 1960; LIMOUSIN et al., 2007). Isotermas lineares de sorção também foram verificadas para herbicidas ácidos fracos em solo alterado por *biochars* (MENDES et al., 2019; JUNQUEIRA et al., 2020).



**Figura 4.** Sorção e dessorção de  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS). As linhas sólidas e as linhas tracejadas representam as isothermas de sorção e dessorção ajustadas à equação de Freundlich, respectivamente. CS/BC-CS= Palha de cana; GB/BC-GB=Bagaço de uva; SS/BC-SS= Casca de soja; PS/BC-PS= Casca de amendoim; CG/BC-CG= Bagaço de mandioca; MS/BC-MS= Palha de milho. As barras verticais e horizontais representam o desvio padrão das médias ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo), respectivamente. Símbolos cobrem parcialmente as barras de desvio padrão menores.



**Tabela 6.** Parâmetros de sorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de sorção de <sup>14</sup>C-saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS)

Tratamentos	$K_d$ (sorção)	$K_{oc}$ (sorção)	$K_{fs}$	$K_{fsoc}$	1/n (sorção)	$R^2$	Sorvido
	(L kg <sup>-1</sup> )	(L kg <sup>-1</sup> )	(mg <sup>1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	(mg <sup>1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )			%
Solo não alterado	0,87 ± 0,02 <sup>c</sup>	19,90 ± 0,40	1,0 (0,57-1,46) <sup>b</sup>	24,33 (14,15-34,52)	1,0 ± 0,13	1,0	61,28
Solo + CS <sup>a</sup>	1,39 ± 0,01	28,17 ± 0,20	1,93 (1,67-2,24)	39,57 (33,71-45,44)	1,10 ± 0,04	0,99	73,53
Solo + BC-CS	1,94 ± 0,03	43,42 ± 0,62	1,60 (1,11-2,12)	36,05 (24,84-47,26)	0,95 ± 0,09	1,0	80,46
Solo + GB	1,44 ± 0,01	28,73 ± 0,20	1,68 (1,58-1,78)	33,60 (31,62-35,58)	1,05 ± 0,02	0,99	73,99
Solo + BC-GB	1,56 ± 0,02	33,96 ± 0,47	1,59 (1,41-1,77)	34,64 (30,64-38,65)	1,0 ± 0,03	1,0	75,98
Solo + SS	1,38 ± 0,05	26,07 ± 1,04	1,86 (0,87-3,27)	39,13 (16,41-61,85)	1,09 ± 0,16	0,99	73,42
Solo + BC-SS	1,47 ± 0,02	30,03 ± 0,44	1,22 (1,01-1,44)	25,10 (20,61-29,59)	0,95 ± 0,05	0,99	74,85
Solo + PS	1,61 ± 0,03	30,36 ± 0,55	1,82 (1,27-2,43)	34,97 (24,01-45,93)	1,04 ± 0,03	0,99	76,03
Solo + BC-PS	1,72 ± 0,03	31,47 ± 0,53	1,80 (1,77-1,82)	32,82 (32,43-33,20)	1,01 ± 0,01	1,0	77,57
Solo + CG	1,53 ± 0,01	26,30 ± 0,23	1,71 (1,28-2,05)	28,66 (21,96-35,35)	1,03 ± 0,07	1,0	74,86
Solo + BC-CG	1,66 ± 0,01	31,77 ± 0,19	1,82 (1,81-1,82)	34,70 (34,57-34,84)	1,03 ± 0,01	0,99	77,25
Solo + MS	1,36 ± 0,01	29,69 ± 0,13	1,29 (1,26-1,32)	28,10 (27,49-28,72)	0,98 ± 0,01	1,0	73,34
Solo + BC-MS	1,82 ± 0,01	38,11 ± 0,01	1,70 (1,63-1,76)	35,53 (34,20-36,87)	0,98 ± 0,01	1,0	79,19

<sup>a</sup> As abreviações dos materiais são as mesmas fornecidas na Figura 4.

<sup>b</sup> Média ( $K_{fs}$  e  $K_{foc}$ ) seguida do número entre parênteses são os intervalos de confiança da média ( $n = 2$ ) ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>c</sup> Média ( $K_d$ ,  $K_{oc}$  e 1/n) seguida do desvio padrão da média ( $n = 2$ ).

O coeficiente linear de sorção ( $K_d$ ) do solo não alterado foi menor do que no solo alterado pelas matérias-primas brutas ou *biochars* (Tabela 6). Este comportamento se manteve para o coeficiente de sorção de Freundlich ( $K_{fs}$ ), bem como para os coeficientes de sorção normalizados para o conteúdo de CO pelo modelo linear ( $K_{oc}$ ) e de Freundlich ( $K_{fsoc}$ ) e para os dados do saflufenacil sorvido (%). Ao comparar os valores de  $K_d$  e  $K_{oc}$  no solo alterado pelas matérias-primas brutas com o solo alterado por *biochars*, verificou-se que a mistura solo-*biochar* apresentou os maiores valores. Esses resultados sugerem que a interação entre a molécula do herbicida, as propriedades do solo e material adsorvente adicionado controla a sorção da saflufenacil no solo.

Os valores de  $K_d$  (sorção) do saflufenacil nos diferentes tratamentos variaram de 0,87 a 1,94 L kg<sup>-1</sup> (Tabela 6), para o solo não alterado e com BC-CS, respectivamente. Este mesmo *biochar* adicionado ao solo também apresentou os maiores valores de  $K_{oc}$ , com 43,42 L kg<sup>-1</sup>, em comparação com os demais tratamentos. Os coeficientes de sorção de Freundlich ( $K_{fs}$  e  $K_{fsoc}$ ) tiveram resultados semelhantes, com valores respectivos de 1,22 a 1,93 para  $K_{fs}$  e 25,10 a 39,57 mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup> para  $K_{fsoc}$ , entre os tratamentos que receberam a adição dos materiais (matéria-prima bruta ou *biochar*), tendo sido o menor e maior valor encontrados em BC-SS e CS, respectivamente, ao passo que o solo não alterado tinha valor de  $K_{fs}$  de 1,0 mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup>. Os baixos valores  $K_d$  e  $K_f$  e  $K_{fsoc}$  encontrados são similares aos reportados na literatura para o saflufenacil em solos não alterados (HIXSON, 2008; PAPIERNIK, KOSKINEN; BARBER, 2012; MATALLO et al., 2014), podendo refletir uma fraca força de sorção entre as moléculas do herbicida e as propriedades do solo e adsorventes. Isso permite que o herbicida tenha alta mobilidade, facilitando a lixiviação, havendo, portanto, risco de poluição das águas.

A primeira explicação para o porquê do solo alterado pelos materiais ter maior capacidade de sorção é que a adição dos materiais, principalmente *biochar* (devido ao aumento na concentração de minerais após a pirólise), aumenta a capacidade de sorção do saflufenacil ao solo. Isto pode estar relacionado à composição mineral do adsorvente (ZHAO et al., 2019). Uma grande quantidade de minerais (como Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) pode fornecer mais locais de sorção (força de atração eletrostática), aumentando a sorção do herbicida (LI et al., 2017).

A maior sorção do saflufenacil na interação *biochar*-solo também pode se dever à partição com as superfícies hidrofóbicas, que se deve ao maior conteúdo de matéria orgânica não carbonizada (amorfa) e baixa área superficial do *biochar* (KEILUWEIT et al., 2010). Embora a partição não seja um mecanismo específico que possa ser determinado, ela descreve o processo de sorção do herbicida na solução após uma isoterma linear (GÁMIZ et al., 2019),

observada na Figura 4 e Tabela 1. A capacidade do *biochar* na sorção de herbicidas é geralmente atribuída às suas propriedades físicas (como alta ASE e porosidade) e químicas (pH, conteúdo mineral e grupos funcionais com carga negativa e positiva) (LI et al., 2017). Em nosso estudo, os *biochars* tiveram valores insignificantes de ASE e VP (dados não mostrados), o que sugere que as propriedades químicas (principalmente a interação eletrostática nos grupos funcionais de superfície) têm maior impacto na sorção do saflufenacil. Além disso, os materiais estudados possuem vários grupos funcionais (por exemplo, grupos carboxila, hidroxila e fenólicos), que podem sorver o saflufenacil. Todavia, é difícil determinar a contribuição individual de cada mecanismo específico. Na literatura, também é mostrado que os mecanismos de sorção de compostos ionizáveis (como saflufenacil) em *biochar* incluem precipitação de superfície, adsorção física (aprisionamento nos poros internos do *biochar*) e ligações de hidrogênio (AMBAYE et al., 2020).

O pH da solução afeta a sorção de compostos ionizáveis, como o saflufenacil, na interação *biochar*-solo e está relacionado às cargas dependentes de pH de superfície do adsorvente (PASZKO et al., 2014; AMBAYE et al., 2020). O solo com menor capacidade de sorção foi alterado pelo BC-SS, tendo o maior valor de pH. Isto sugere que quanto mais alto o pH do solo acima do pKa (a situação encontrada aqui), mais o saflufenacil se dissocia (predomínio da forma aniônica) (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020), o que provoca repulsão entre as moléculas do herbicida carregadas negativamente, os grupos funcionais do *biochar* (TRIGO; COX; SPOKAS, 2016; BANIK et al., 2018) e as cargas líquidas negativas da superfície dos colóides do solo (OLOLADE et al., 2015), dificultando a retenção do saflufenacil e facilitando seu retorno à solução do solo. Além disso, o processo também é afetado pelas características físico-químicas do saflufenacil, como alta solubilidade em água (2.100 mg L<sup>-1</sup> em pH 7) e moderado coeficiente de partição octanol-água (log Kow de 2,6) (PPDB, 2021). Por exemplo, Barcellos Júnior et al. (2020) verificaram que o conteúdo de matéria orgânica do solo exerceu influência maior do que o pH na sorção do saflufenacil, e o conteúdo de matéria orgânica do solo aumenta a sorção do saflufenacil em solos tropicais.

Maiores porcentagens do saflufenacil sorvido no solo foram encontradas sob a influência de BC-CS, com 80,46%, seguido do BC-MS, que sorveu 79,19% do saflufenacil aplicado (Tabela 6). Os demais tratamentos mostraram que a porcentagem do herbicida sorvido não mudou muito (73,34-77,57%), ao passo que no solo não alterado a sorção do saflufenacil aplicado foi de 61,28%. A ordem do herbicida sorvido do maior para o menor foi a seguinte: solo + biochar > solo + matéria-prima bruta > solo não alterado. Estes resultados

são consistentes com os de Mendes et al. (2020), que constataram que a porcentagem de sorção de metolachlor (ácido fraco) no solo alterado com *biochar* (10%, m m<sup>-1</sup>) derivado de resíduos de soja, bagaço de cana-de-açúcar e lascas de madeira foi maior do que no solo alterado com matéria-prima bruta. Tatarková; Hiller; Vaculík (2013) demonstraram que a sorção de MCPA em solo alterado com *biochar* (1,0% m m<sup>-1</sup>) foi 2,53 vezes mais alta do que no solo não alterado.

Tal como acontece com os dados de sorção, as isotermas de dessorção do saflufenacil foram lineares (Figura 4 e Tabela 7). O valor da histerese (H) foi próximo a 1 em todos os tratamentos, indicando que ocorreu a reversibilidade do processo de sorção do herbicida. Isto se deve à fraca energia de sorção do saflufenacil no solo e na interação solo-materiais, que faz o composto retornar à solução do solo, onde a molécula pode ser novamente absorvida pelas plantas, transportada para o lençol freático ou degradada por microrganismos. Estes resultados estão de acordo com os relatados por Matallo et al. (2014), que também relataram que o valor de H do saflufenacil em dois solos brasileiros é próximo a 1. Geralmente, um valor de H próximo a 1 significa que o processo de dessorção é tão rápido quanto a sorção, não havendo, portanto, histerese (LIU et al., 2010). O solo alterado com CS tem um valor de H mais alto (1,16), o que reflete a maior taxa de dessorção do saflufenacil (Tabela 7). A reversibilidade da sorção em herbicidas altamente polares (como o saflufenacil) pode ser atribuída às propriedades do solo, como pH, conteúdo de argila, CO e CTC (BARCELLOS JÚNIOR et al., 2020), e do material adsorvente - ASE, CTC, porosidade e aromaticidade do material (DECHENE et al., 2014; TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). Além disso, em solos com alto conteúdo de matéria orgânica, a reversibilidade da sorção é controlada principalmente pela matéria orgânica do solo (LIU et al., 2010).

**Tabela 7.** Parâmetros de dessorção de Freundlich, coeficientes de distribuição linear e porcentagem de dessorção de <sup>14</sup>C-saflufenacil em solo não alterado e alterado com diferentes matérias-primas brutas (CS, GB, SS, PS, CG e MS) e *biochars* (BC-CS, BC-GB, BC-SS, BC-PS, BC-CG e BC-MS).

Tratamentos	$K_d$ (dessorção)	$K_{oc}$ (dessorção)	$K_f$ (dessorção)	$K_{foc}$ (dessorção)	1/n	$R^2$	H	Dessorvido
	(L kg <sup>-1</sup> )	(L kg <sup>-1</sup> )	(mg <sup>-1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	(mg <sup>-1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )				%
Solo não alterado	0,87 ± 0,02 <sup>c</sup>	19,90 ± 0,40	1,79 (0,57-1,46) <sup>b</sup>	24,33 (14,15-34,52)	1,06 ± 0,03	0,99	1,01	41,08
Solo + CS <sup>a</sup>	1,90 ± 0,02	38,38 ± 0,32	2,73 (2,40-3,07)	55,36 (4,64-62,09)	1,09 ± 0,04	1,0	1,16	33,72
Solo + BC-CS	2,55 ± 0,08	56,92 ± 1,74	2,38 (1,96-2,46)	36,05 (33,71-45,44)	0,98 ± 0,04	0,99	1,03	27,41
Solo + GB	1,98 ± 0,01	39,54 ± 0,15	2,08 (1,96-2,21)	41,70 (39,30-44,10)	1,01 ± 0,01	0,99	0,97	32,59
Solo + BC-GB	2,01 ± 0,02	43,75 ± 0,44	2,45 (2,04-2,92)	54,03 (44,48-63,58)	1,05 ± 0,04	1,0	1,05	32,09
Solo + SS	1,89 ± 0,03	35,77 ± 0,65	2,34 (2,15-2,47)	43,67 (40,73-46,61)	0,95 ± 0,03	0,99	0,96	33,32
Solo + BC-SS	1,94 ± 0,01	39,73 ± 0,17	1,59 (1,56-1,61)	32,48 (32,04-32,91)	0,95 ± 0,01	0,99	1,0	33,08
Solo + PS	2,03 ± 0,01	38,41 ± 0,12	1,95 (1,46-2,56)	38,0 (27,57-48,42)	0,99 ± 0,06	1,0	0,96	29,42
Solo + BC-PS	2,28 ± 0,01	41,75 ± 0,26	3,87 (1,67-6,99)	79,16 (30,55-127,76)	1,13 ± 0,16	0,99	1,12	27,52
Solo + CG	2,46 ± 0,01	42,38 ± 0,16	2,47 (1,61-3,39)	43,03 (27,69-58,36)	1,0 ± 0,09	1,0	0,98	27,52
Solo + BC-CG	2,16 ± 0,06	41,26 ± 1,16	2,21 (1,74-2,75)	42,93 (33,33-52,52)	1,0 ± 0,06	1,0	0,98	30,67
Solo + MS	1,91 ± 0,01	41,54 ± 0,17	1,60 (1,48-1,69)	34,53 (32,22-36,84)	0,96 ± 0,01	1,0	0,96	32,75
Solo + BC-MS	2,42 ± 0,01	50,78 ± 0,12	2,36 (2,26-2,45)	49,37 (47,44-51,30)	0,99 ± 0,01	1,0	1,02	28,38

<sup>a</sup> As abreviações dos materiais são as mesmas fornecidas na Figura 4.

<sup>b</sup> Média ( $K_f$  e  $K_{foc}$ ) seguida do número entre parênteses são os intervalos de confiança da média ( $n = 2$ ) ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>c</sup> Média ( $K_d$ ,  $K_{oc}$  e  $1/n$ ) seguida do desvio padrão da média ( $n = 2$ ).

Os valores de  $K_d$ ,  $K_{oc}$  e  $K_{foc}$  (dessorção) do saflufenacil no solo com material adicionado (matéria-prima bruta ou *biochar*) foram maiores do que no solo não alterado (Tabela 7). Para  $K_f$  (dessorção), observou-se que, à exceção do solo com adição de BC-SS e MS, o solo alterado com os materiais possui valor superior ao solo não alterado, indicando que estes materiais reduzem a dessorção do herbicida na solução do solo, o que afeta sua biodisponibilidade. Mendes et al. (2020) também relataram que os valores de  $K_d$  e  $K_{oc}$  de metolachlor foram maiores em solos alterados por *biochar* em comparação ao solo não alterado (controle). Hixson (2008) avaliou a sorção-dessorção de saflufenacil em seis solos americanos, descobrindo que solos com maior conteúdo de matéria orgânica tinham  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  mais elevados. Ao comparar a influência entre as matérias-primas brutas e os *biochars*, observa-se que o valor de  $K_d$  (dessorção) e  $K_{oc}$  (dessorção) do solo misturado ao *biochar* são maiores, exceto para o tratamento solo + BC-CG, variando de 1,89-2,55 L kg<sup>-1</sup> para  $K_d$ , e 35,77-56,92 L kg<sup>-1</sup> para  $K_{oc}$ . O comportamento do  $K_f$  e  $K_{foc}$  da dessorção foi similar, com variação de valores entre 1,50-3,87 mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup> ( $K_f$ ) e 32,48-79,16 mg<sup>1-1/n</sup> kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup> ( $K_{foc}$ ).

As médias das porcentagens dessorvidas apresentadas na Tabela 7 representam a porcentagem do saflufenacil dessorvido (24 h), em comparação com a quantidade total sorvida em cada tratamento. Comparado com o solo alterado por matéria-prima bruta ou *biochar*, o solo não alterado apresentou maior porcentagem dessorvida (41,08%). Nos tratamentos com materiais adicionados, constatou-se que, ao utilizar matéria-prima bruta e *biochar* à base de palha de cana, a porcentagem dessorvida foi a maior (33,72%) e a menor (27,41%), respectivamente. Este menor percentual é seguido pelos tratamentos BC-PS e CG, ambos com uma porcentagem de dessorção de 27,52%. Ao analisar a média das matérias-primas brutas e *biochars*, a ordem decrescente de dessorção foi: solo não alterado > solo + matéria-prima bruta > solo + *biochar*. Outros pesquisadores que estudaram o comportamento de herbicidas quimicamente semelhantes ao saflufenacil em solos alterados por *biochars* também relataram resultados semelhantes. Por exemplo, Dechene et al. (2014) descobriram que a porcentagem de dessorção de methyl-desphenyl-chloridazon (herbicida polar) no solo após a adição de *biochar* foi menor do que a do solo não alterado. Mendes et al. (2020) registraram menores percentuais de dessorção do metolachlor, bem como redução do potencial de lixiviação destas moléculas em solos alterados pela adição de *biochar* (principalmente lascas de madeira). Tatarková; Hiller; Vaculík (2013) descobriram que a dessorção de MCPA em solo alterado com *biochar* de palha de trigo foi 1,17 vezes menor do que em solo não alterado.

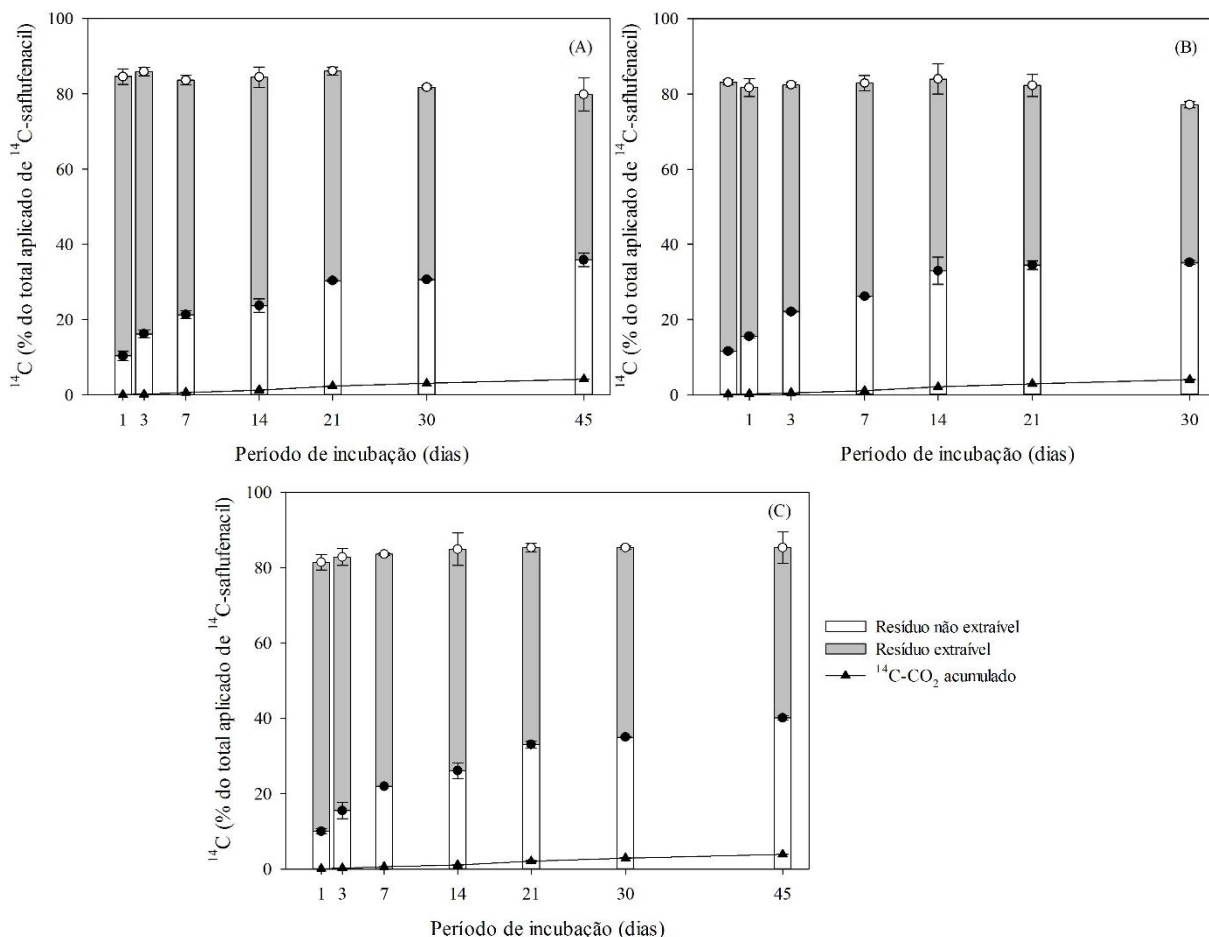
As alterações no solo pela adição das matérias-primas brutas ou *biochars* podem parcialmente modificar o comportamento do saflufenacil no solo. Apesar do aumento da sorção do saflufenacil no solo com adição dos materiais, parte das moléculas do herbicida pode retornar à solução do solo durante o processo de dessorção, devido à fraca força de sorção do herbicida aos coloides do solo. Esse efeito implica questões importantes sobre o destino ambiental do herbicida, podendo, por exemplo, significar maior risco potencial de contaminação do solo e das águas subterrâneas.

### 3.4 Biodegradação do <sup>14</sup>C-saflufenacil

A relação entre a biodegradação do saflufenacil e o efeito dos tratamentos solo não alterado (controle) e alterado por matéria-prima bruta (solo + GB) e *biochar* (solo + BC-GB) de bagaço da uva foi investigada. Os motivos da escolha desses materiais são a riqueza de sua composição física e química e as alterações nas propriedades do solo, que podem afetar a biodegradação do saflufenacil. O balanço de massa da radioatividade para o solo não alterado e alterado por matéria-prima bruta e *biochar* foi de cerca de 90%, 87% e 92%, respectivamente. As diretrizes da OECD (2017) recomendam que o balanço de massa de radioatividade em estudos com radioisótopos esteja entre 90% e 110%. Portanto, o balanço de massa do solo alterado por matéria-prima bruta foi o único balanço que não estava dentro da faixa recomendada, embora esteja muito próximo. No entanto, Mueller; Senseman (2015) acreditam que, dependendo do método, os valores aceitáveis para herbicidas variam entre 80 e 120%.

A quantidade de resíduos extraíveis do saflufenacil diminuiu com o aumento do tempo de incubação em todos os tratamentos (Figura 5). Esta redução na extração do saflufenacil no solo pode ser resultado do aumento da formação de resíduo não extraível (por exemplo, resíduo ligado aos coloides do solo) (GAUTHIER; MABURY, 2020). A adição dos materiais (matéria-prima bruta ou *biochar*) ao solo reduziu ligeiramente, até aos 30 dias de incubação, as porcentagens de resíduos extraíveis, em comparação com o solo não alterado. No estudo de sorção, o solo alterado apresentou maior sorção em comparação ao solo não alterado. Possivelmente, isso contribuiu para uma menor quantidade de saflufenacil passível de extração no solo alterado. Entretanto, com o envelhecimento do produto, a fraca sorção do saflufenacil em todos os tratamentos provavelmente permitiu a liberação de moléculas anteriormente indisponíveis para extração, o que pode explicar a pequena diferença na quantidade extraída entre os tratamentos após o final do período de incubação (45 dias), constatando-se as seguintes quantidades de resíduos extraíveis do saflufenacil: solo alterado

por matéria-prima bruta (41,97%), solo não alterado (43,97%) e solo alterado por *biochar* (45,21%).



**Figura 5.** Percentagem de <sup>14</sup>C-saflufenacil aplicado distribuído entre resíduo extraível, não extraível e <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> acumulado em solo não alterado (A), e alterado com matéria-prima bruta (B) e *biochar* (C) derivados de bagaço de uva durante 45 dias de incubação. As barras verticais indicam o desvio padrão ( $\pm$  DP) da média ( $n = 2$ ).

Para o resíduo não extraível, os valores em todos os tratamentos aumentaram na medida em que aumenta o período de incubação (Figura 5). Ao final do período de incubação (45 dias), o solo alterado por *biochar* apresentou o maior percentual de resíduo não extraível, com 40,11%, em comparação com o solo não alterado (35,85%) e solo alterado por matéria-prima bruta (35,16%). A fração de resíduo não extraível do saflufenacil ligeiramente maior quando o *biochar* foi adicionado ao solo pode estar relacionada aos mecanismos de ligação química mais forte no complexo solo-*biochar* (BRODOWSKI et al. 2005). Portanto, quando



adicionado ao solo alterado por *biochar*, parte das moléculas do herbicida pode ter combinado com os coloides orgânicos e minerais do solo formando resíduos ligados (não extraíveis).

A mineralização de  $^{14}\text{C-CO}_2$  iniciou a partir do primeiro dia de incubação e continuou até o final do estudo (Figura 5). No entanto, foi a partir de 14 dias de incubação que se notou uma mineralização de  $^{14}\text{C-CO}_2$  mais acentuada. Em geral, não foram observadas grandes diferenças na porcentagem de mineralização do saflufenacil entre os tratamentos. Isto fica claro quando analisado o período final de incubação (45 dias), no qual se observou baixa mineralização do herbicida em todos os tratamentos e valores muito próximos, com 4,19; 4,03 e 3,98% para o solo não alterado, e solo alterado por matéria-prima bruta e *biochar*, respectivamente. A degradação lenta do herbicida desde o primeiro dia de incubação sugere que não há uma fase de latência (fase *lag*), em que ocorre a adaptação dos microrganismos às condições do meio. Apesar da maior sorção do herbicida no solo alterado, parte das moléculas estava fracamente sorvida, o que possibilitou sua liberação pelo solo nestes tratamentos. Portanto, era esperado que as moléculas do saflufenacil biodisponíveis na solução do solo fossem completamente (para formar  $\text{CO}_2$ ) ou parcialmente degradadas (para formar metabólitos) por ação de microrganismos. Entretanto, a baixa mineralização e a ausência de metabólitos (não detectados) sugerem que isso não ocorreu, o que pode se dever à baixa atividade da comunidade microbiana do solo durante o período de incubação. Para melhor compreensão deste resultado, é necessário avaliar a atividade microbiana do solo. A baixa mineralização e o aumento dos resíduos ligados aumentam as preocupações sobre a persistência do saflufenacil no solo, afetando diretamente a eficácia do manejo de plantas daninhas, pois uma redução da biodisponibilidade do herbicida (devido à formação de resíduo ligado) pode reduzir o controle das plantas daninhas, exigindo maiores concentrações do herbicida.

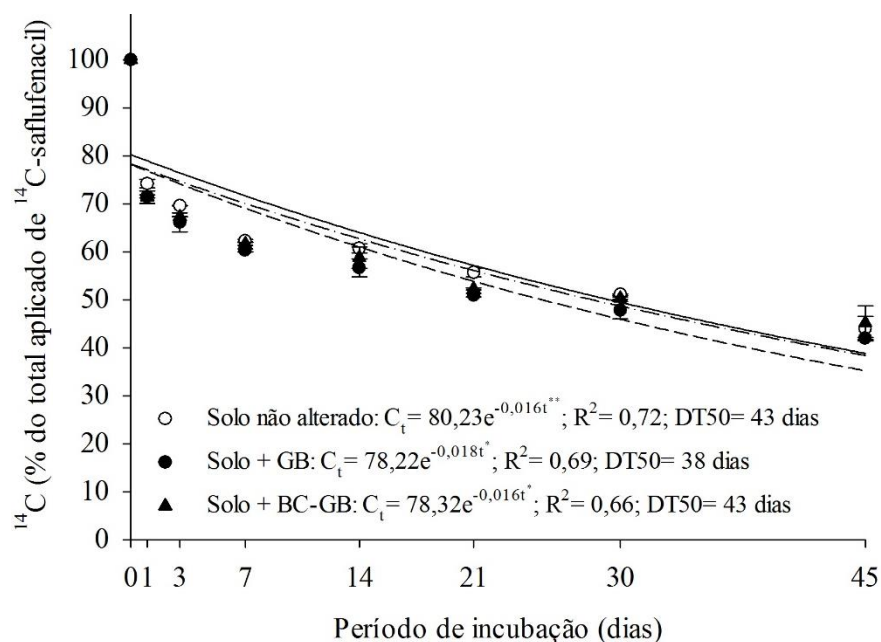
Os resultados deste estudo são consistentes com o relatório publicado pela FAO (2011), que relatou que a taxa de mineralização do saflufenacil em solos americanos é muito baixa e a quantidade de resíduos acumulados no solo aumenta com o tempo. Estudando a biodegradação de sulfometuron-methyl, ácido fraco como o saflufenacil, em solos da Amazônia alterados com *biochar* envelhecido, Alvarez et al. (2021) encontraram resultados semelhantes ao deste estudo, verificando que a quantidade de resíduo de sulfometuron-methyl não extraível (ligado aos coloides do solo) aumentou com a adição de *biochar* ao solo, ao passo que a taxa de mineralização diminuiu.

Durante os períodos de avaliação, não foi observada formação de metabólitos do saflufenacil em nenhum dos tratamentos, utilizando a TLC, que não mostrou separação da

linha de base do padrão analítico do saflufenacil e os possíveis metabólitos nos tratamentos avaliados, o que é evidenciado pelo mesmo fator de retenção ( $R_f = 0,7$ ). A TLC é uma técnica cromatográfica amplamente aceita devido à sua simplicidade, baixo custo e alta sensibilidade para separação de diferentes compostos. Contudo, o fato da TLC identificar metabólitos por comparação com padrões analíticos (método qualitativo) dificulta o uso dessa técnica como método de separação em muitos casos, exigindo outras técnicas mais complexas (como espectrometria de massa) para identificar metabólitos (POGAM et al., 2017). Em estudo avaliando a distribuição e degradação do saflufenacil em amostras de solo, Gauthier; Mabury (2020) identificaram, por meio de espectrometria de massa de alta resolução, a presença de três metabólitos: um metabólito N-desmetilado de anel de uracila: Saf- $\mu\text{CH}_3$ , um metabólito duplamente N-desmetilado: Saf- $2\text{CH}_3$  e um metabólito de clivagem de anel: Saf-RC.

A degradação biológica (microbiana aeróbia) do saflufenacil pode ser o principal mecanismo de degradação no solo (CAMARGO et al., 2013; GAUTHIER; MABURY, 2020). A taxa de degradação de herbicidas depende principalmente da existência e atividade de populações microbianas capazes de degradar herbicidas, bem como da disponibilidade de herbicidas para os organismos (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; CAMARGO et al., 2013). Embora não seja comum, a adição de materiais carbonáceos (incluindo *biochar*) pode reduzir o número de microrganismos (ALVAREZ et al., 2021). No entanto, é importante notar que, como outros herbicidas, sua taxa de degradação pode ser afetada por vários fatores do solo, como temperatura, textura, pH e atividade biológica (KAH; BEULKE; BROWN, 2007; VILLAVERDE; HAH; BROWN, 2008).

O saflufenacil apresentou valores de DT50 (tempo de meia-vida da degradação) em solo alterado por matéria-prima bruta de 38 dias, ao passo que em solo não alterado e alterado por *biochar*, o DT50 do herbicida foi de 43 dias (Figura 6). Estes resultados refletem as quantidades presentes nos resíduos extraíveis dos solos nestes tratamentos (Figura 5) e são consistentes com os reportados por Diesel et al. (2019), que, ao avaliar a meia-vida residual (nível de resíduo, RL50) do saflufenacil em um solo brasileiro (Latossolo) utilizando espécies bioindicadoras, encontraram RL50 de 25-35 dias. Os resultados do presente estudo também estão de acordo com os registrados em solos americanos (camadas entre 0 a 15 cm) (PAPIERNIK; KOSKINEN; BARBER, 2012; CAMARGO et al., 2013), no qual relataram que o saflufenacil tem DT50 de 13-33 dias. Entretanto, Camargo et al. (2013) registraram DT50 mais longa do saflufenacil (64 dias) em um solo (pH= 7,8; CO= 1,21%; argila= 24,1%) de Beaumont (Texas). Além disso, a *Environmental Protection Agency* (EPA) relatou que a DT50 do saflufenacil em solos americanos é de 1 a 36 dias (EPA, 2009).



**Figura 6.** Biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -saflufenacil em solo não alterado e alterado por matéria-prima bruta (solo + GB) e *biochar* (solo + BC-GB) derivados de bagaço de uva em um período de incubação de 45 dias. As barras verticais indicam o desvio padrão ( $\pm$  DP) da média ( $n=2$ ).  $^{**}$  e  $^*$  =  $p < 0,01$  e  $p < 0,05$ , respectivamente (teste F)

Em geral, a adição das matérias-primas brutas ou *biochars* ao solo tem pouco efeito na sorção e dessorção do saflufenacil no solo, bem como na alteração das propriedades químicas do solo. Além disso, o efeito da adição da matéria-prima e *biochar* de bagaço de uva ao solo não afetou de maneira notável a biodegradação do herbicida no solo. Essas informações são muito importantes no processo de aplicação desses materiais ao solo, seja como condicionadores ou para reduzir o risco de uso incorreto do herbicida. No entanto, a eficácia desta estratégia deve variar dependendo das propriedades da interação herbicida, matéria-prima bruta/*biochar* e solo, e a concentração do material aplicado. Portanto, este estudo fornece informações para entender o destino e o comportamento ambiental relacionado ao uso do saflufenacil em solos tropicais alterados ou não por matérias-primas brutas e seus *biochars*.

## CONCLUSÕES

As matérias-primas brutas e seus *biochars* (matéria-prima bruta pirolisada) são materiais muito heterogêneos, exibindo diferentes propriedades físicas e químicas, e essas diferenças podem levar a uma maior ou menor potencial de aplicação ao solo para obtenção de benefícios agronômicos e ambientais.

As matérias-primas brutas e *biochars* adicionadas ao solo alteram ligeiramente as características de fertilidade do solo e pouco contribuem para o aumento da sorção e da redução da dessorção do saflufenacil. Esses efeitos são ligeiramente maiores no *biochar* do que na matéria-prima bruta. As porcentagens sorvidas e dessorvidas do saflufenacil no solo não são afetadas de maneira consistente entre os materiais.

A extração do saflufenacil no solo diminui com o tempo, devido ao aumento na formação da fração resíduo não extraível. A adição da matéria-prima bruta ou *biochar* de bagaço de uva ao solo não influencia a mineralização ou o tempo de meia-vida do saflufenacil no solo. De acordo com esses resultados, a maior parte do saflufenacil no solo não se degrada rapidamente, mas permanece no solo em formas não extraíveis. Isso aumenta as preocupações sobre a persistência do saflufenacil no solo e pode representar riscos de contaminação de águas subterrâneas e para o plantio de culturas sensíveis ao herbicida em rotação/sucessão, especialmente quando o saflufenacil é utilizado no manejo de dessecação de lavouras.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A capacidade de sorção do saflufenacil depende do pH, capacidade de troca catiônica e teor de argila, estando positivamente correlacionada com o teor de carbono orgânico, e a sorção em todos os solos é relativamente fraca, sugerindo que o mecanismo de retenção do herbicida no solo pode estar relacionado a fracas interações de energia. Além disso, o saflufenacil pode ser móvel ou altamente móvel no solo, o que envolve riscos potenciais de contaminar o meio ambiente e os organismos vivos.

As diferenças nas propriedades físicas e químicas entre as matérias-primas e os *biochars*, bem como dentro de cada material observado neste estudo, não foram refletidas nas alterações no solo e na relação com a sorção, dessorção ou biodegradação do saflufenacil no solo. Embora as matérias-primas e seus respectivos *biochars* tenham efeitos semelhantes nas alterações nas propriedades do solo e no comportamento e destino ambiental do saflufenacil no solo, acredita-se que o *biochar* pode ter maior impacto no destino do saflufenacil no solo. Neste estudo, a mesma temperatura de pirólise foi usada para produzir todos os *biochars*, o que pode ser a razão para a pequena diferença de efeito entre os *biochars*. Além disso, recomenda-se que, a fim de melhor utilizar os benefícios do *biochar* em solos tropicais, deve-se levar em consideração sua natureza e propósito, assim como as características do solo que receberá esses materiais.

O saflufenacil é um herbicida relativamente novo, existindo ainda muitas lacunas na compreensão de seu destino ambiental. Portanto, pesquisas futuras são incentivadas a estudar os efeitos de diferentes matérias-primas brutas e/ou *biochars* em vários tipos de solo, bem como condições de pirólise e concentração ideal de cada material, enriquecimento e envelhecimento do *biochar* e outros materiais disponíveis, que podem ser usados para prevenir e mitigar a contaminação do saflufenacil no solo e nas águas subterrâneas.

## REFERÊNCIAS

- AI, JING et al. Biochar catalyzed dechlorination – Which biochar properties matter? **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, e124724, 2021.
- ALBURQUERQUE, J. A. et al. Effects of biochars produced from different feedstocks on soil properties and sunflower growth. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 16-25, 2013.
- ALCARDE, J. C. **Manual de Análise de Fertilizantes**. Piracicaba: Fundação de Estudos Agrários “Luiz de Queiróz”, 2009. 259p.
- ALVAREZ, D. O. et al. Sorption-desorption and biodegradation of sulfometuron-methyl and its effects on the bacterial communities in Amazonian soils amended with aged biochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, e111222, 2021.
- AMBAYE, T. G. et al. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 1, p. 1-22, 2020.
- ARNOLD, S. et al. Slow pyrolysis of bio-oil and studies on chemical and physical properties of the resulting new bio-carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2748-2758, 2018.
- ASKELAND, M.; CLARKE, B.; PAZ-FERREIRO, J. Comparative characterization of biochars produced at three selected pyrolysis temperatures from common woody and herbaceous waste streams. **Peerj**, v. 7, e6784, 2019.
- BARCELLOS JÚNIOR, L. H. et al. Influence of Organic Matter in Sorption of the Saflufenacil in Ferralsols. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 1-6, 2020.
- BANIK, C. et al. Impact of pyrolysis temperature and feedstock on surface charge and functional group chemistry of biochars. **Journal of Environmental Quality**, v. 47, p. 452-461, 2018.
- BASF Agricultural Products. **KIXORTM herbicide: Worldwide technical brochure (GL-69288)**. Agricultural Products Division, Research Triangle Park, 2008.
- BOUYOUCOS, G. J. Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils<sup>1</sup>. **Agronomy journal**, v. 54, n. 5, p. 464-465, 1962.
- BRODOWSKI, S. et al. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray spectrometry. **Geoderma**, v. 128, p. 116–129, 2005.
- BUDD, C. M. et al. Control of glyphosate resistant Canada fleabane with saflufenacil plus tankmix partners in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 10, p. 1-6, 2016.

CAMARGO, E. R. et al. Soil residue analysis and degradation of saflufenacil as affected by moisture content and soil characteristics. **Pest management science**, v. 69, n. 12, p. 1291-1297, 2013.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 419-428, 2012.

CARRIER, M. et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24-32, 2012.

CHAN, K. Y. et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. **Soil Research**, v. 45, n. 8, p. 629-634, 2007.

CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, Brasil, 2015. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-13052015-142608/pt-br.php>>. Acesso em: 17 set. 2019.

DARI, B. et al. Relative influence of soil - vs. biochar properties on soil phosphorus retention. **Geoderma**, v. 280, p. 82-87, 2016.

DARMSTADT, H. et al. Surface and bulk chemistry of charcoal obtained by vacuum pyrolysis of bark: influence of feedstock moisture content. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 53, n. 1, p. 1-17, 2000.

DECHENE, A. et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.

DIESEL, F. et al. Bioassay for determining persistence of the herbicide saflufenacil in an Oxisol. **Planta daninha**, v. 37, e019178636, 2019.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos One**, v. 12, n. 5, e0176884, 2017.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018.

EPA - Environmental Protection Agency. 2009. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P1008R8C.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

EPA - Environmental Protection Agency. **Fate transport and transformation test guidelines**: OPPTS 835.1210 - Soil thin layer chromatography. Washington, DC, 1998. 6p.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Saflufenacil (251)**. 2011. Disponível em:

<[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Saflufenacil.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Saflufenacil.pdf)>. Acesso em: 02 jan. 2021.

FERNANDES, B. C. C. et al. Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. **Materials**, v. 13, n. 24, e5841, 2020.

FIGUEREDO, N. A. et al. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 395-403, 2017.

FRIED, B.; SHARMA, J. **Thin-Layer Chromatography**. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 1999.

GAI, X. et al. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **Plos One**, v. 9, n. 12, e113888, 2014.

GÁMIZ, B. et al. Understanding activation effects on low-temperature biochar for optimization of herbicide sorption. **Agronomy**, v. 9, n. 10, p. 588-602, 2019.

GASKIN, J. W. et al. Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrient status, and yield. **Agronomy Journal**, v. 102, n. 2, p. 623-633, 2010.

GIANESSI, L. P. et al. The increasing importance of herbicides in worldwide crop production. **Pest Management Science**, v. 69, n. 10, p. 1099-1105, 2013.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 3, p. 3973-3993, 1960.

GROSSMANN, K. et al. Saflufenacil (Kixor™): biokinetic properties and mechanism of selectivity of a new protoporphyrinogen IX oxidase inhibiting herbicide. **Weed Science**, v. 59, n. 3, p. 290-298, 2011.

HIXSON, A. C. **Soil properties affect simazine and saflufenacil fate, behavior, and performance**. 2008. 226f. Dissertação (Crop Science) – North Carolina State University, Raleigh, 2008.

IBI (*International Biochar Initiative*). **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. 2015. Disponível em: <[www.biochar-international.org](http://www.biochar-international.org)>. Acesso em: 03 jan. 2021.

JIEN, S.; WANG, C. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, v. 110, p. 225-233, 2013.

JUNQUEIRA, L. V. et al. Sorption-desorption isotherms and biodegradation of glyphosate in two tropical soils aged with eucalyptus biochar. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 66, n. 12, p. 1651-1667, 2020.



KAH, M.; BEULKE, S.; BROWN, C. D. Factors influencing degradation of pesticides in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4487-4492, 2007.

KLOSS, S. et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 990-1000, 2012.

LAN, M. et al. Simultaneous determination of saflufenacil and its two metabolites in soil samples by ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 6, p. 658-664, 2014.

LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. **Bioresource technology**, v. 148, p. 196-201, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: An introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (org.). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1.ed. London: Earthscan, 2009. p. 01-09.

LI, H. et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

LI, X. et al. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional <sup>13</sup>C NMR correlation spectroscopy. **Plos One**, v. 8, n. 6, e65949, 2013.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, MAPA, 2017.

MARY, G. S. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 43-53, 2016.

MATALLO, M. B. et al. Sorption and desorption of saflufenacil in two soils in the state of São Paulo with different physical and chemical attributes. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 393-399, 2014.

MENDES, K. F. et al. Methodologies to study the behavior of herbicides on plants and the soil using radioisotopes. **Planta Daninha**, v. 35, e017154232, 2017.

MENDES, K. F. et al. Natural biochar effect on sorption-desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. **Geoderma**, v. 347, p. 118-125, 2019.

MENDES, K. F. et al. Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three <sup>3</sup>H- and <sup>14</sup>C-labelled pesticides in soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 324, n. 3, p. 1373-1386, 2020.

MENDES, K. F. et al. Anaerobic and aerobic degradation studies of herbicides and radiorespirometry of microbial activity in soil. In: MENDES, K. F. (org.). **Radioisotopes in Weed Research**. 1ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. p. 97-129.

MUELLER, T. C.; SENSEMAN, S. A. Methods related to herbicide dissipation or degradation under field or laboratory conditions. **Weed Science**, v. 63, p. 133-139, 2015.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: SPARKS, D. L. et al. (org.). **Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods**. Madison: Soil Science of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.

NOVAK, J. M. et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**, v. 3, p. 195-206, 2009.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. **OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3: Environmental fate and behavior**, OECD: Paris, 2017. Xxp. Disponível em: <[https://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-3-degradation-and-accumulation\\_2074577x](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-3-degradation-and-accumulation_2074577x)>. Acesso em: 15 jan. 2021.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. **OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Test Number 106, Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD: Paris (2000)**. Disponível em: <[https://www.oecdilibrary.org/environment/test-no-106-adsorption-desorption-using-a-batch-equilibriummethod\\_9789264069602-en](https://www.oecdilibrary.org/environment/test-no-106-adsorption-desorption-using-a-batch-equilibriummethod_9789264069602-en)>. Acesso em: 10 dez. 2020.

OECD. Organisation for Economic Co-Operation and Development. **OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Test Number 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil OEDC, Paris (2002)**. Disponível em: <[https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-307-aerobic-and-anaerobic-transformation-in-soil\\_9789264070509-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-307-aerobic-and-anaerobic-transformation-in-soil_9789264070509-en)>. Acesso em: 5 out. 2018.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97–110, 2001.

LOLADE, I. A. et al. Kinetics and isotherm analysis of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid adsorption onto soil components under oxic and anoxic conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 7, p. 492-503, 2015.

ONI, B. A.; OZIEGBE, O.; OLAWOLE, O. O. Significance of biochar application to the environment and economy. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 64, n. 2, p. 222-236, 2019.

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable energy**, v. 35, n. 6, p. 1319-1324, 2010.

PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C.; BARBER, B. L. Low sorption and fast dissipation of the herbicide saflufenacil in surface soils and subsoils of an eroded prairie landscape. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 44, p. 10936-10941, 2012.

PASZKO, T. Modeling of pH-dependent adsorption and leaching of MCPA in profiles of Polish mineral soils. **Science of the total environment**, v. 494, p. 229-240, 2014.

POGAM, P. L. et al. Mass spectrometry as a versatile ancillary technique for the rapid in situ identification of lichen metabolites directly from TLC plates. **The Lichenologist**, v. 49, n. 5, p. 507-520, 2017.

PPDB - Pesticide Properties Database. 2021. **Saflufenacil**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1244.htm>>. Acesso em: 05 fev. 2021.

RAFIQ, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. **Plos One**, v. 11, n. 6, p. 1-17, 2016.

RAIJ, B. V. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.) **Recomendação Para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais**. 5. ed. Viçosa: CFSEMG, 1999.

RICE, P. J.; KOSKINEN, W. C.; CARRIZOSA, M. J. Effect of soil properties on the degradation of isoxaflutole and the sorption– desorption of isoxaflutole and its diketone nitrile degradate. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 25, p. 7621-7627, 2004.

SALETNIK, B. et al. Impact of the biomass pyrolysis parameters on the quality of biocarbon obtained from rape straw, rye straw and willow chips. **Econtechmod an International Quarterly Journal**, v. 5, n. 2, p. 139-143, 2016.

SHETTY, R.; PRAKASH, N. B. Effect of different biochars on acid soil and growth parameters of rice plants under aluminium toxicity. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.

SILVA, I. C. B. et al. Biochar from different residues on soil properties and common bean production. **Scientia Agricola**, v. 74, n. 5, p. 378-382, 2017.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. Adubação com fósforo. In: SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. (org.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2 ed. Brasília, DF: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004. p. 147-167.

STEFANIUK, M.; OLESZCZUK, P. Characterization of biochars produced from residues from biogas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 157-165, 2015.

TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; JUNQUEIRA, L. V.; ALONSO, F. G.; MORAES, N. G.; TORNISIELO, V. L. Mobility studies of herbicides in the soil: soil thin-layer chromatography, leaching columns, and lysimeters. In: MENDES, K. F. (org.). **Radioisotopes in Weed Research**. 1ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. p. 62-96.

TAKESHITA, V. et al. Adsorption isotherms of diuron and hexazinone in drinking water using four agro-industrial residues. **Planta Daninha**, v. 38, p. 1-10, 2020.

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.

TEUTSCHEROVA, N. et al. Comparison of lime-and biochar-mediated pH changes in nitrification and ammonia oxidizers in degraded acid soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 53, n. 7, p. 811-821, 2017.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.

TRIGO, C.; COX, L.; SPOKAS, K. Influence of pyrolysis temperature and hardwood species on resulting biochar properties and their effect on azimsulfuron sorption as compared to other sorbents. **Science of the Total Environment**, v. 566, p. 1454-1464, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

UNEP (United Nations Environment Programme). **Converting waste agricultural biomass into a resource**. United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry and Economics International Environmental Technology Centre, Osaka/Shiga, Japan. Disponível em: <[www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/WasteAgriculturalBiomassEST\\_Compndium.pdf](http://www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/WasteAgriculturalBiomassEST_Compndium.pdf)>. Acesso em: 20 fev. 2021.

VILLAVERDE, J.; KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 7, p. 703-710, 2008.

YAO, Y. et al. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6273-6278, 2011.

YEBOAH, M. L.; LI, X.; ZHOU, S. Facile fabrication of biochar from palm kernel shell waste and its novel application to magnesium-based materials for hydrogen storage. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 625-633, 2020.

ZHAO, J. et al. Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.