



Remediação de solo contaminado com fipronil: potencial do uso do *biochar* como camada selante

Fernanda Oliva Pintucci¹, Prof. Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espindola^{1 2} e Dr. Thandy Junio da Silva Pinto¹

¹ PPG-SEA e LEEA/CRHEA/SHS, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

² Departamento de Hidráulica e Saneamento (EESC/USP)

Resumo

Devido ao aumento do uso de agrotóxicos, tal como o inseticida fipronil, utilizados em diversas culturas no Brasil, muitos impactos ambientais são causados. Nesse sentido, algumas alternativas surgem para mitigar os efeitos adversos causados pelos agrotóxicos e superar os problemas ambientais supracitados. Dentre elas, o uso do *biochar* – material carbonáceo produzido por pirólise - tem potencial para sorção e remediação de substâncias orgânicas. Dessa forma, este estudo avaliou a eficácia do *biochar* feito a partir da palha da cana-de-açúcar como uma solução para remediar solos contaminados com o inseticida fipronil. Foram realizados experimentos em tubos de PVC contendo solo arenoso, com e sem camada de *biochar*, e contaminados com fipronil. Testes ecotoxicológicos foram conduzidos utilizando a espécie terrestre *Proisotoma minuta* como indicador de remediação. Os resultados mostraram que a camada de *biochar* contribuiu para uma maior sobrevivência da espécie e uma redução na toxicidade do solo contaminado. Conclui-se que o *biochar* é uma alternativa promissora para remediar áreas contaminadas, melhorando a qualidade do solo e reduzindo os problemas de contaminação por agrotóxicos.

Abstract

Due to the increased use of pesticides, such as the insecticide fipronil, in various crops in Brazil, significant environmental impacts are caused. In this sense, some alternatives emerge to mitigate the adverse effects caused by pesticides and overcome the aforementioned environmental problems. Among them, the use of biochar - a carbonaceous material produced by pyrolysis - has the potential for sorption and remediation of organic substances. Thus, this study evaluated the efficacy of biochar made from sugarcane straw as a solution to remediate soils contaminated with the insecticide fipronil. Experiments were conducted in PVC tubes

containing sandy soil, with and without a layer of biochar, and contaminated with fipronil. Ecotoxicological tests were conducted using the terrestrial species *Proisotoma minuta* as a remediation indicator. The results showed that the biochar layer contributed to greater species survival and a reduction in the toxicity of contaminated soil. It is concluded that biochar is a promising alternative for remediating contaminated areas, improving soil quality, and reducing pesticide contamination issues.

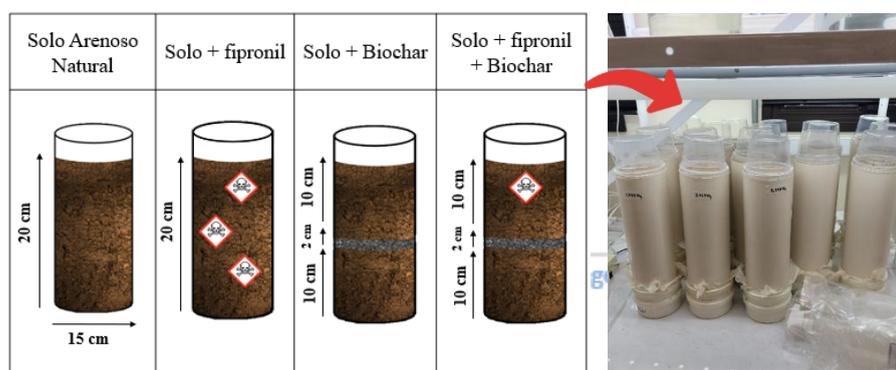
1. Introdução

O aumento da produção agrícola resultou em um crescimento no uso de agrotóxicos, causando impactos ambientais significativos. Para mitigar esses problemas, o *biochar* (ou biocarvão) tem sido considerado uma solução promissora para a remediação de solos contaminados. O *biochar*, material carbonáceo produzido a partir da palha da cana-de-açúcar, possui propriedades de sorção que ajudam a imobilizar contaminantes, melhorando a qualidade do solo (SEABRA *et al.*, 2019). Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo analisar a eficiência de remediação pelo *biochar* como uma camada selante em solo contaminado com o inseticida fipronil, assim como avaliar, por meio de testes ecotoxicológicos, a taxa de redução da toxicidade do inseticida no solo. Para isso, propôs-se testar o solo nos extratos inferiores e superiores a camada de *biochar*, através da utilização da espécie terrestre *Proisotoma minuta* como um indicativo de remediação do solo contaminado pelo fipronil.

2. Métodos e Procedimentos

Quatro tratamentos (n = 3), montados em tubos de PVC (15 cm diâmetro), contendo uma camada de 20 cm de solo arenoso natural (1,5 kg) foram preparados. Dois deles receberam uma camada intermediária (2 cm) de *biochar*. Dois tratamentos - solo com e sem *biochar* - foram contaminados com fipronil (referente a dose de 500 mg por 10.000 m²) e os outros dois foram mantidos como controles. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática das unidades experimentais.

Figura 1 - Desenho esquemático dos modelos da unidade experimental.



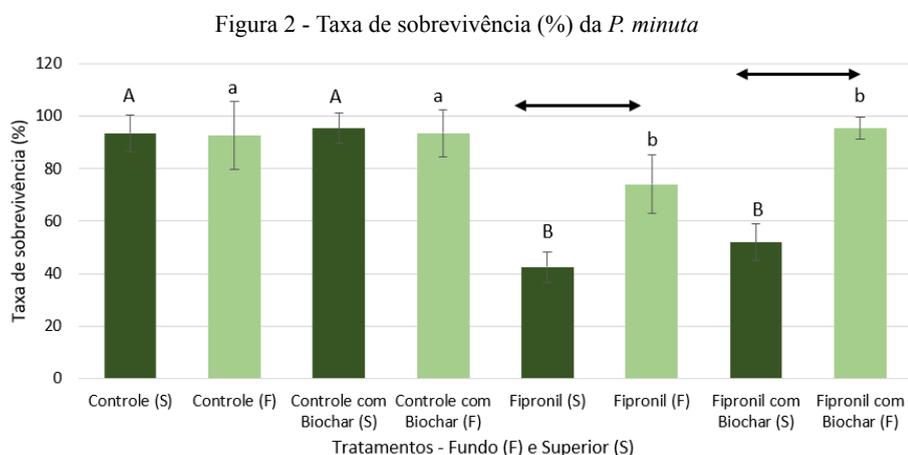
Fonte: Elaboração própria, 2023.

Após a contaminação, foi feita a simulação de 3 chuvas (350 mL de água cada, considerando a média histórica dos últimos 15 anos de chuva em São Carlos/SP): (I) no dia, (II) 4 e (III) 7 dias após a contaminação para carreamento do agrotóxico pela coluna do solo. O experimento foi finalizado após 10 dias da contaminação, quando o solo foi coletado para verificação da toxicidade. Para isso, a camada superficial e a camada mais profunda foram retiradas e preservadas a -20°C em sacos plásticos atóxicos. Os testes de toxicidade foram realizados de acordo com a adaptação da NBR 11267 (2019) em recipientes de vidro de 100 mL, contendo 30 g de solo cada. Foram feitas 3 réplicas por tratamento, sendo adicionados 12 juvenis da espécie *P. minuta* em cada (10 a 12 dias de vida). O teste foi mantido por 28 dias a 20°C com fotoperíodo de 16 h:8 h (claro:escuro). A umidade do solo foi controlada semanalmente e o alimento foi fornecido no início e após 14 dias (fermento biológico seco).

Para a confirmação da quantidade de agrotóxicos aplicada nas unidades experimentais, amostras compostas foram feitas e enviadas para o Laboratório de Química Ambiental (UNICAMP). Os agrotóxicos foram quantificados nos extratos de solo por cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas conforme descrito por GOULART *et al.* (2020). Já para a comparação dos efeitos, foi usada ANOVA de três vias.

3. Resultados e Discussão

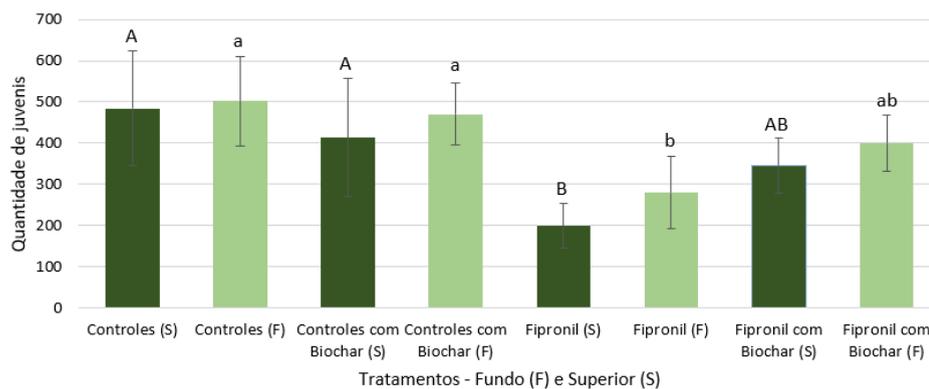
Após 28 dias, o número de adultos vivos foi avaliado nas camadas superficial e fundo dos simuladores. A Figura 2 apresenta a taxa de sobrevivência da espécie *P. minuta*.



Fonte: Elaboração própria, 2023.

A partir da observação do gráfico, verificou-se diferenças entre os tratamentos “Fipronil” na região superficial e ao fundo, demonstrando maior sobrevivência dos organismos expostos ao solo da parte inferior do tratamento. Além disso, observou-se diferenças entre os tratamentos “Fipronil com Biochar” na parte superior e inferior, também apresentando maior sobrevivência para as amostras de fundo do tratamento. Pelas análises químicas, verificou-se maior concentração de fipronil ($712,8 \mu\text{g kg}^{-1}$) na superfície do solo que continha a camada selante de *biochar*, em comparação a amostra de solo sem a camada ($359,6 \mu\text{g kg}^{-1}$). Pode-se inferir que houve influência da camada selante de *biochar*, devido a melhorias observadas na taxa de sobrevivência da espécie, caracterizada pelo aumento da sobrevivência nas amostras de fundo do tratamento “Fipronil com Biochar” em relação ao tratamento “Fipronil”. Quanto a quantidade de juvenis produzidos, tem-se a Figura 3, que demonstra a reprodução da espécie.

Figura 3 - Quantidade de juvenis da *P. minuta*.



Fonte: Elaboração própria, 2023.

Não houve diferenças estatisticamente significativas quanto à mudança de posição dos tratamentos. Entretanto, observou-se consideráveis diferenças na presença da camada selante de *biochar*, sobretudo nos tratamentos que possuem agrotóxicos. Dessa forma, é possível indicar que os tratamentos que receberam a camada de *biochar* tiveram maiores taxas de reprodução, independentemente da posição de coleta das amostras de solo.

Para fins comparativos, Alexandre *et al.* (2023) investigaram o uso de biochar, derivado da palha da cana-de-açúcar, como uma estratégia de remediação para solos contaminados pelos agrotóxicos fipronil e 2,4-D, tanto individualmente quanto em mistura. A pesquisa, conduzida por 28 dias em microcosmos, avaliou o efeito do *biochar* nas populações da minhoca terrestre *Enchytraeus crypticus* e no crescimento da planta *E. sativa* L. Os



resultados mostraram que o biochar reduziu a toxicidade do fipronil e 2,4-D, aumentando a reprodução de *E. crypticus* e as taxas de germinação e crescimento das plantas de *E. sativa*. Os autores concluíram que o biochar é uma alternativa viável para reduzir a toxicidade de agrotóxicos por meio de sua incorporação no solo.

Além disso, Coeli *et al.* (2013) estudaram a eficácia do biocarvão de cana-de-açúcar produzido por pirólise a 500°C como material adsorvente para metais polimetálicos. Os experimentos de adsorção competitiva demonstraram que o biocarvão reteve cerca de 52% de carbono, sendo capaz de adsorver eficientemente Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em uma ampla faixa de pH (4 a 8). Os autores sugerem que o biocarvão apresenta potencial como material adsorvente em barreiras reativas permeáveis, destacando sua capacidade de retenção principalmente para Pb e Cu em diferentes níveis de pH.

Nesse sentido, verifica-se que o biochar têm potencial para mitigar os efeitos adversos dos agrotóxicos no solo, conforme visto no presente e em outros estudos, seja através da redução da toxicidade ou da adsorção de contaminantes, ressaltando a importância de explorar materiais carbonáceos como alternativas viáveis para a remediação de solos contaminados.

4. Conclusões

Foi possível verificar maior sobrevivência da espécie *P. minuta* exposta ao solo da parte inferior do tratamento contaminado por fipronil, confirmando que a camada selante de *biochar* influencia, de forma positiva, a sobrevivência da espécie, bem como sua reprodução. Com os resultados obtidos, pode-se inferir que a camada selante de *biochar* foi efetiva para a retenção de agrotóxicos, ajudando na melhoria da qualidade do solo e na redução de problemas de contaminação. Dessa forma, tal técnica é considerada uma boa alternativa para a remediação de áreas contaminadas.

5. Referências bibliográficas

ABNT. ABNT NBR ISO 11267. Qualidade do solo - Inibição da reprodução de Collembola (*Folsomia candida*) por poluentes do solo, 2019.

ALEXANDRE, D. S. et al. Biochar from Sugarcane Straw Reduces the Toxicity of Soils Contaminated with 2, 4-D and Fipronil, Isolated and in a Mixture, on Multispecies Microcosms. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 234, n. 10, p. 1-16, 2023.

COELI BARBOSA, P. R. *et al.* Uso do biocarvão de bagaço de cana na remoção de metais pesados de água sob diferentes condições de pH's. *Águas Subterrâneas*, 2013.



GOULART, B. V. et al. Matrix effect challenges to quantify 2,4-D and fipronil in aquatic systems. *Environ Monit Assess*, 2020.

SEABRA, G. et al. *TERRA: Habitats Urbanos e Rurais*, 2019