

Resumos

II Encontro de Ciência e Tecnologias Agrossustentáveis
VII Jornada Científica da Embrapa Agrossilvipastoril



8 de Agosto de 2018

Sinop, MT



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agrossilvipastoril
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

**Resumos do
II Encontro de Ciência e Tecnologias Agrossustentáveis e da
VII Jornada Científica da Embrapa Agrossilvipastoril**

Editores Técnicos

Alexandre Ferreira do Nascimento
Daniel Rabello Ituassu
Eulália Soler Sobreira Hoogerheide
Fernanda Satie Ikeda
José Ângelo Nogueira de Menezes Júnior
Marina Moura Morales

***Embrapa
Brasília, DF
2018***

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agrossilvipastoril

Rodovia dos Pioneiros, MT 222, km 2,5

Caixa Postal: 343

78550-970 Sinop, MT

Fone: (66) 3211-4220

Fax: (66) 3211-4221

www.embrapa.br/

www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Unidade responsável pelo conteúdo e pela edição

Embrapa Agrossilvipastoril

Comitê de publicações

Presidente

Flávio Fernandes Júnior

Secretária-executiva

Fernanda Satie Ikeda

Membros

Aisten Baldan, Alexandre Ferreira do Nascimento, Daniel Rabelo Ituassú, Dulândula Silva Miguel Wruck, Eulália Soler Sobreira Hoogerheide, Jorge Lulu, Rodrigo Chelegão, Vanessa Quitete Ribeiro da Silva

Normalização bibliográfica

Aisten Baldan (CRB 1/2757)

1ª edição

Publicação digitalizada (2019)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

Embrapa Agrossilvipastoril.

Encontro de Ciência e Tecnologias Agrossustentáveis; Jornada Científica da Embrapa Agrossilvipastoril (7. : 2018 : Sinop, MT.)

Resumos ... / Encontro de Ciência e Tecnologias Agrossustentáveis e da VI Jornada Científica da Embrapa Agrossilvipastoril / Alexandre Ferreira do Nascimento (et. al.), editores técnicos – Brasília, DF: Embrapa, 2018.

PDF (215 p.) : il. color.

ISBN 978-65-87380-45-2

1. Congresso. 2. Agronomia. 3. Ciências ambientais. 4. Zootecnia. I. Embrapa Agrossilvipastoril. III. Título.

CDD 607

Aisten Baldan (CRB 1/2757)

© Embrapa, 2021

Editores Técnicos

Alexandre Ferreira do Nascimento

Engenheiro agrônomo, doutor em Solos e nutrição de plantas, pesquisador da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT

Daniel Rabello Ituassu

Engenheiro de Pesca, mestre em Biologia de Água Doce e Pesca, pesquisador da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT

Eulália Soler Sobreira Hoogerheide

Engenheira agrônoma, doutora em Genética e Melhoramento de Plantas, pesquisadora da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT

Fernanda Satie Ikeda

Engenheira agrônoma, doutora em Fitotecnia, pesquisadora da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT

José Ângelo Nogueira de Menezes Júnior

Engenheiro agrônomo, doutor em Genética e Melhoramento, pesquisador da Embrapa Meio-Norte, Sinop, MT

Marina Moura Morales

Química, doutora em Agronomia, pesquisadora da Embrapa Florestas, Sinop, MT



Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS) para determinação de carbono pirogênico em amostras de solo

Jussane Antunes Fogaça dos Santos^{1*}, Bruno Rafael Silva², Fabiano André Petter¹ Marina Moura Morales³

¹UFMT, Sinop, MT, *jussaneantunes@hotmail.com, petter.fabiano@gmail.com,

²Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT, bruno.rafael@embrapa.br,

³Embrapa Florestas, Sinop, MT, marina.morales@embrapa.br.

Introdução

O carbono pirogênico (C_{Py}) é formado durante a combustão incompleta de biomassas e possui grande interesse científico por estar associado a fertilidade do solo e no combate ao aquecimento global e poluição ambiental (Sánchez-García et al., 2013; Cernansky, 2015).

A decomposição do C_{Py} por ácido nítrico sob alta temperatura e pressão produz um conjunto de produtos de degradação aromática, os ácidos benzenopolicarboxílicos (BPCAs). Deste modo, os BPCAs permitem quantificar o C_{Py} no solo além de cooperar no entendimento de formação e comportamento deste material (Schneider et al., 2011).

Os BPCAs podem ser analisados por cromatografia gasosa (GC) ou por cromatografia líquida (LC), sendo este primeiro o mais utilizado. Entretanto, a análise por LC tem demonstrado em alguns estudos maiores vantagens e benefícios em razão do menor número de etapas na preparação da amostra, minimizando fontes de erros e perdas sistemáticas (Schneider et al., 2011; Hindersmann; Achten, 2017).

Desta forma, objetivou-se avaliar o método de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial (LC-MS/MS) em comparação ao método por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS), de acordo com a caracterização de BPCAs em amostras de Latossolo e Plintossolo tratados com doses de biocarvão (BC).

Material e Métodos

O estudo foi realizado na Embrapa Agrossilvipastoril, localizada no município de Sinop, MT. Os equipamentos utilizados foram: cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (7890A) e cromatógrafo líquido acoplado a espectrômetro de massas sequencial (UPLC-MS/MS) ambos Agilent Technologies.

As amostras de Latossolo e Plintossolo foram obtidas em área experimental instaladas no município de Nova Xavantina, MT, para cultivo agrícola. Na área com Latossolo, aplicou-se, em 2006, 0, 5 e 16 t ha⁻¹ de biocarvão produzido a partir de serragem de espécies nativas do Cerrado, onde foi cultivado soja. No Latossolo, aplicou-se em 2008, 0, 16 e 32 t ha⁻¹ de



biocarvão produzido a partir de serragem de eucalipto, onde foram cultivados arroz nos 2 primeiros anos e soja. Os biocarvões foram produzidos por pirólise lenta a 450 °C e aplicados aos solos manualmente a lanço, incorporando-se a 15 cm de profundidade com enxada rotativa. As amostras foram coletadas na safra 2015/2016.

Baseando-se na metodologia descrita por Glaser et al (1998) as amostras foram hidrolisadas com ácido trifluoroacético (TFA) 4 M, após filtração e secagem, e 100 mg de cada material hidrolisado foram oxidados em tubos de digestão com 2 mL de ácido nítrico 65% submetendo-os a 170 °C por 8 horas em aparelho de digestão de alta pressão (Mars 6 CEM). Filtrou-se a solução da digestão e os resíduos foram avolumados em balão volumétrico de 10 mL. Inseriu-se alíquotas de 2 mL em tubos de ensaio contendo 4 mL de água e 100 µL de solução de 6 mmol de ácido ftálico (padrão interno 1) e, em seguida, transferiu-se a mistura para colunas Dowex 50WX8 (colunas de 20 cm com 4 g de resina Dowex) para purificação. Os padrões externos foram preparados e evaporados, os resíduos foram redissolvidos para derivatização em 3 mL de metanol evaporando o solvente. Em seguida, 100 µL de solução de 25 mg de bifenil-2,2-ácido dicarboxílico dissolvidos em 25 mL de metanol (padrão interno 2) foram adicionados e novamente evaporado. Em cada amostra transferiu-se 98 µL de BSTFA, 2 µL de TSIM e 50 µL de tolueno, os frascos foram vedados e aquecidos a 90 °C por 2 horas para análise por GC.

Na análise por LC, após a etapa de evaporação, adicionou-se 500 µL de ácido fórmico 4% centrifugando-se em seguida a 1.4000 rpm por 5 minutos. As condições cromatográficas contou com duas fases móveis, ácido fórmico 4% (fase móvel A) e acetonitrila (fase móvel B). Utilizou-se coluna Zorbax Eclipse C18 4,6x150 mm 3,5 µm e o volume de injeção foi de 20 µL. Aplicou-se um gradiente de eluição inicial de 90% da fase móvel A até 30% em 12 minutos com fluxo de eluente de 0,3 mL min⁻¹. Para as condições de espectrometria de massas utilizou-se modo MRM e transições monitoradas (241-152,1; 165-120,7; 209-120,8; 209-164,6; 253-120,7; 341-190,3).

Resultados e Discussão

Os cromatogramas dos padrões de referência analisados por LC e GC estão contidos na Figura 1. Em ambos os cromatogramas é possível perceber uma boa resolução cromatográfica, entretanto na análise por GC os padrões dos ácidos triméltico, hemiméltico e trimésico ficaram abaixo do limite de quantificação esperado (1 ppm). Em contrapartida, a sensibilidade na análise por LC ficou abaixo de 100 ppb para todos os compostos analisados.

O equipamento de UPLC-MS/MS possui alta sensibilidade alcançando baixos limites de quantificação, ou seja, valores mínimos de concentração de BPCAs puderam ser



quantificados. No entanto, resultados não puderam ser obtidos por GC-MS uma vez que a curva de calibração não pôde ser formada.

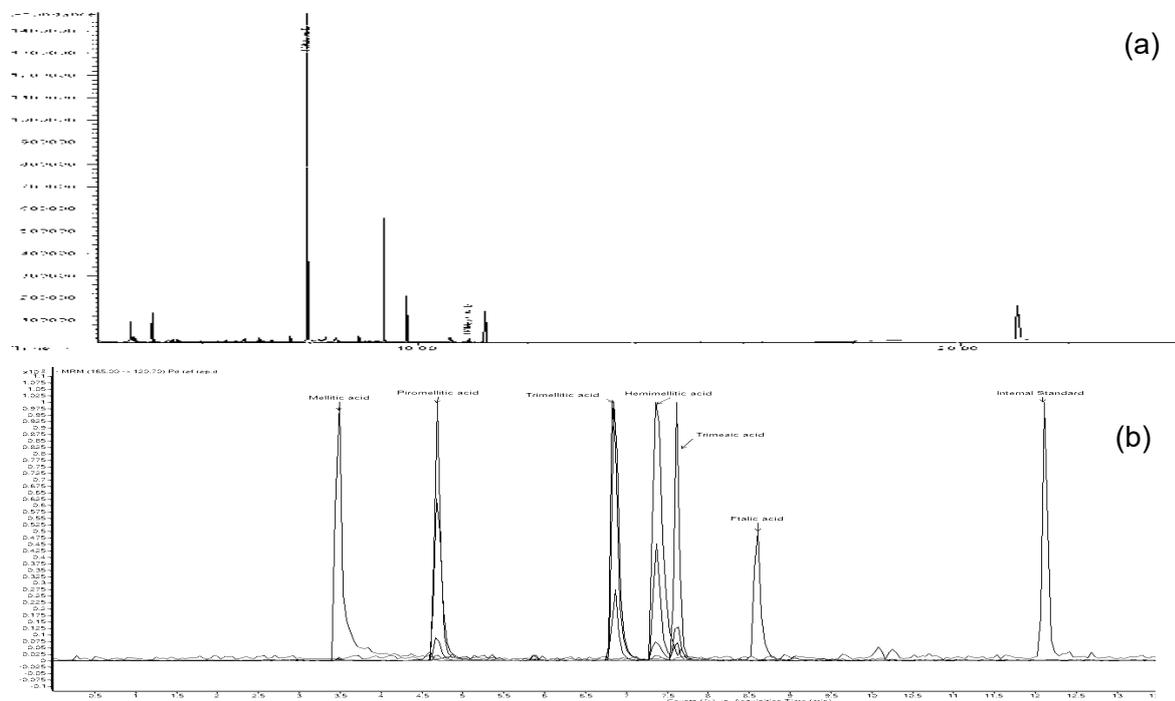


Figura 1. Cromatogramas dos padrões de BPCAs analisados por GC-MS (a) e UPLC-MS/MS (b).

Os resultados obtidos por cromatografia líquida apresentados na Tabela 1, são satisfatórios e evidenciam que o método foi desenvolvido e aplicado com êxito. Somente o ácido trimésico não foi quantificado em nenhuma das amostras analisadas, pois os resultados encontrados ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ) do método de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 1. Resultados das análises de BPCAs por UPLC-MS/MS.

Amostra	BC (t)	Hemimelítico (mg kg^{-1})	Trimelítico (mg kg^{-1})	Trimésico (mg kg^{-1})	Piromelítico (mg kg^{-1})	Melítico (mg kg^{-1})	BPCAs total (mg kg^{-1})
Latossolo	0	< LQ	1,03	< LQ	2,24	0,13	3,40
Latossolo	8	2,79	2,30	< LQ	3,33	< LQ	8,42
Latossolo	16	5,36	3,49	< LQ	5,85	< LQ	14,70
Plintossolo	0	< LQ	1,09	< LQ	1,97	< LQ	3,06
Plintossolo	16	14,17	5,60	< LQ	8,25	< LQ	28,02
Plintossolo	32	6,54	3,35	< LQ	6,91	0,35	17,15



Em estudo realizado por Hindersmann e Achten (2017) a análise por LC-UV também se sobressaiu em relação ao método por GC, segundo os autores, há mais fontes de erros e perdas sistemáticas pelo GC devido várias limpezas e etapas processuais das amostras.

Além da elevada sensibilidade, o método de análise por LC-MS/MS apresentou menor tempo de análise tanto na etapa preparativa, aproximadamente 4 horas a menos em relação ao método por GC-MS, quanto na etapa analítica, 15 minutos a menos por amostra em comparação ao método por cromatografia gasosa.

Conclusão

A análise por cromatografia líquida apresentou melhor resultado nas análises de BPCAs em amostras com baixo teor de C_{py} em relação a GC, apresentando menor limite de detecção, bem como tempo de análise inferior.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Mato Grosso (Fapemat) e Embrapa pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- CERNANSKY, R. State of the art soil. **Nature**, v. 517, n. 7534, p. 258-260, 2015.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 4, 811-819, 1998.
- HINDERSMANN, B.; ACHTEN, C. Accelerated benzene polycarboxylic acid analysis by liquidchromatography-time-of-flight-mass spectrometry for the determination of petrogenic and pyrogenic carbon. **Journal of Chromatography A**, v. 1510, p. 57-65, 2017.
- SÁNCHEZ-GÁRCIA, L.; ANDRÉS, J. R.; GÉLINAS, Y.; SCHMIDT, M. W. I.; LOUCHOUARN, P. Different pools of black carbon in sediments from the Gulf of Cádiz (SW Spain): method comparison and spatial distribution. **Marine Chemistry**, v. 151, p. 13-22, 2013.
- SCHNEIDER, M. P. W.; SMITTENBERG, R. H.; DITTMAR, T.; SCHMIDT, M. W. I. Comparison of gas with liquid chromatography for the determination of benzenepolycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon. **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 3, p. 275-282, 2011.