

ANA CECILIA ROMERO RAMÍREZ

**DINÂMICA DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM
BIOCARVÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R763d
2018 Romero Ramírez, Ana Cecilia, 1967-
Dinâmica do indaziflam em solos condicionados com
biocarvão / Ana Cecilia Romero Ramírez. – Viçosa, MG, 2018.
xvii, 111f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antônio Augusto Neves.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Absorção. 3. Adsorção. 4. Solos -
Lixiviação. 5. Solos - Movimento dos herbicidas. 6. Solos -
Análise. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.
II. Título.

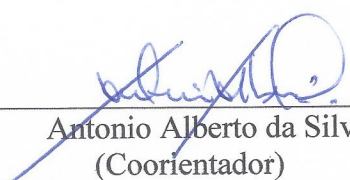
CDD 22. ed. 632.954

ANA CECILIA ROMERO RAMÍREZ

**DINÂMICA DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM
BIOCARVÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 21 de novembro de 2018.



Antonio Alberto da Silva
(Coorientador)

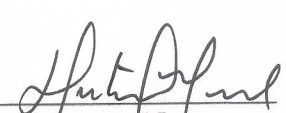


Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz



Leonardo d'Antonino

Elisângela Jaqueline Magalhães



Antônio Augusto Neves
(Orientador)

*Aos meus filhos Angélica, Andrés e Santiago,
aos meus pais Humberto e Marina e
a todos meus novos amigos Brasileiros,
Colômbianos e de outras nacionalidades
Que conheci no Brasil*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por dar saúde, sabedoria e me permitir viajar ao Brasil para cumprir um sonho da minha vida. A meu pai Humberto e minha mãe Marina, e a toda a minha família pelo amor e apoio nesta caminhada.

Aos meus filhos Angélica, Andrés e Santiago por serem minha força, minha luz e por compreenderem as mudanças de país e de condições em nossa família.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial aos Departamentos de Química e Fitotecnia pela oportunidade de realização do doutorado e pela contribuição à minha formação acadêmica.

Ao professor Antônio Augusto Neves pela orientação, confiança, paciência e seus valiosos ensinamentos da química e da vida.

Ao professor Antonio Alberto da Silva, pela orientação e valiosos ensinamentos no manejo integrado de plantas daninhas e por todo o apoio da sua equipe de laboratório, vale de agronomia e estagiários.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, por seus ensinamentos de cromatografia e por dar seu carinho e grande amizade.

Aos professores André Fernando de Oliveira, Francisco Cláudio, Fernanda Fernandes Heleno, Leonardo d'Antonino e Elisângela Jaqueline Magalhães, pelas valiosas sugestões.

Ao professor Claudio Ferreira Lima por toda a informação e apoio no início do doutorado e ser o link entre Colômbia e o Departamento de Química.

Agradeço a todos integrantes (estudantes, funcionários e professores) dos Laboratórios de Química Analítica (LAQUA) e Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD) pelos maravilhosos anos de convivência e amizade.

Ao convênio Organização de Estados Americanos OEA e Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras pela aceitação e concessão da bolsa de Doutorado por meio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Eu sempre falo Deus faz encontrar teu caminho com as pessoas idôneas, assim nestes quatro anos conheci as pessoas que devia encontrar, os professores corretos, amigos verdadeiros e toda uma família em Viçosa, Brasil.

Obrigada a todos!

BIOGRAFIA

ANA CECILIA ROMERO RAMÍREZ, filha de Jorge Humberto Romero e Marina Ramírez, nascida em 11 de novembro, no município de Cali, Valle del Cauca, Colômbia. Mãe de três filhos Angélica, Andrés e Santiago.

Em setembro de 1994 recebeu o título de Engenheiro Agrônomo da Universidade Nacional de Colômbia. Palmira, Colômbia.

Em dezembro de 1999 recebeu o título de Mestrado em Agricultura Ecológica com ênfase em Agricultura Tropical Sustentável do Centro Agronômico Tropical de Investigación y Enseñanza CATIE, Costa Rica.

Experiência na área técnica e de pesquisa em Agronomia com ênfase em Agroecologia, sistemas integrados de produção, culturas de cobertura, manejo de Boas Práticas Agrícolas e análise de resíduos de agrotóxicos com estabelecimento de períodos de carência. Resercher Associate do International Center for Tropical Agriculture (CIAT) por seis anos, coordenação de projetos por mais de 10 anos em agricultura sustentável e desenvolvimento com diversas organizações internacionais: Food and Agriculture Organization (FAO), Heifer International, Centro Internacional de Invesitagación en Cultivos de Cobertura (CIDICCO) e projetos da United States Agency for International Development (USAID). Docente universitário na área de Ecologia e Recursos naturais por seis anos. Par Referee de artigos científicos e Par Acadêmico do Ministério da Educação de Colômbia. Apresentação de palestras e pôsteres científicos em congressos na Colômbia, Peru, Brasil, Itália e Irlanda.

Prêmios e distinções: Prêmio por desempenho como Pesquisador CIAT anos 2013, 2012, 2011 e 2010. Premio Internacional por Póster Científico CIAT 2010. Compensação econômica por mérito acadêmico Universidad Nacional de Colombia anos 1987, 1990, 1991, 1992 e 1994, Bolsa do CATIE de Costa Rica para Mestrado e Bolsa pela Organização dos Estados Americanos (OEA) para doutorado.

Em fevereiro de 2015 iniciou o curso de doutorado no Programa de Pós-graduação em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa da tese em 21 de novembro de 2018.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | ix |
| LISTA DE TABELAS..... | xii |
| RESUMO..... | xiv |
| ABSTRACT..... | xvi |
| INTRODUÇÃO GERAL..... | 1 |
| 1. HERBICIDA INDAZIFLAM..... | 1 |
| 2. TERRAS PRETAS DE ÍNDIO (TP)..... | 2 |
| 3. O USO DE BIOCÁRVÃO NO SOLO..... | 3 |
| 4. COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS NO SOLO..... | 4 |
| OBJETIVOS..... | 6 |
| 1. OBJETIVO GERAL..... | 6 |
| 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 6 |
| REFERÊNCIAS..... | 7 |
| CAPÍTULO 1..... | 12 |
| DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT PARA DETERMINAÇÃO DO INDAZIFLAM EM AMOSTRAS DE SOLOS POR CLAE-UV/VIS..... | 12 |
| RESUMO..... | 12 |
| ABSTRACT..... | 13 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 15 |
| 2.1. PADRÕES E REAGENTES..... | 15 |
| 2.2. PREPARO DO BIOCÁRVÃO | 15 |
| 2.3. LOCAL E AMOSTRAS DE SOLO..... | 16 |
| 2.4. OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT-CLAE-UV/Vis..... | 17 |
| 2.5. MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT-CLAE-UV/Vis | 17 |
| 2.6. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA..... | 18 |
| 2.7. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT-CLAE-UV/Vis..... | 19 |
| 2.7.1. Seletividade..... | 19 |
| 2.7.2. Linearidade de resposta da faixa de trabalho | 19 |
| 2.7.3. Linearidade do método..... | 20 |
| 2.7.4. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)..... | 20 |
| 2.7.5. Exatidão do método..... | 20 |
| 2.7.6. Precisão do método..... | 21 |
| 2.7.7. Fator de enriquecimento (FE)..... | 22 |
| 2.7.8. Efeito de matriz..... | 22 |

| | | |
|--|--|----|
| 3. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 3.1. | CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS..... | 23 |
| 3.2. | OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT-CLAE-UV/Vis | 24 |
| 3.3. | VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESL/PBT-CLAE-UV/Vis..... | 27 |
| 3.3.1. | Seletividade..... | 27 |
| 3.3.2. | Linearidade de resposta da faixa de trabalho | 28 |
| 3.3.3. | Linearidade do método | 29 |
| 3.3.4. | Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) | 32 |
| 3.3.5. | Exatidão do método | 33 |
| 3.3.6. | Precisão do método..... | 33 |
| 3.3.7. | Fator de enriquecimento (FE)..... | 35 |
| 3.3.8. | Efeito de Matriz | 36 |
| 4. | CONCLUSÃO..... | 37 |
| 5. | REFERÊNCIAS | 37 |
| CAPÍTULO 2..... | | 42 |
| ESTIMATIVA DA SORÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLO CONDICIONADO OU NÃO COM BIOCÁRVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MÉTODO BIOLÓGICO..... | | 42 |
| RESUMO..... | | 42 |
| ABSTRACT..... | | 43 |
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 44 |
| 2. | MATERIAL E MÉTODOS..... | 45 |
| 2.1. | LOCAL E AMOSTRAS DE SOLO | 45 |
| 2.2. | ESTUDO DE SORÇÃO | 45 |
| 3. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4. | CONCLUSÃO | 53 |
| 5. | REFERÊNCIAS | 54 |
| CAPÍTULO 3..... | | 57 |
| SORÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO CONDICIONADO OU NÃO COM BIOCÁRVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR..... | | 57 |
| RESUMO..... | | 57 |
| ABSTRACT | | 58 |
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 59 |
| 2. | MATERIAL E MÉTODOS..... | 61 |
| 2.1. | LOCAL E AMOSTRAS DE SOLO | 61 |
| 2.2. | PADRÕES E REAGENTES | 62 |
| 2.3. | ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS..... | 62 |
| 2.4. | ESTUDO DA SORÇÃO DE INDAZIFLAM POR CLAE/UV-Vis | 62 |
| 2.4.1. | Determinação do Tempo de Equilíbrio..... | 62 |

| | |
|--|----|
| 2.4.2. Ensaio de sorção por CLAE..... | 63 |
| 2.5. ENSAIO DE DESSORÇÃO POR CLAE..... | 63 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 64 |
| 3.1. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS | 64 |
| 3.2. SELETIVIDADE..... | 64 |
| 3.3. LINEARIDADE DE RESPOSTA DA FAIXA DE TRABALHO | 65 |
| 3.4. TEMPO DE EQUILÍBRIO..... | 66 |
| 3.5. SORÇÃO DO INDAZIFLAM..... | 68 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 72 |
| 5. REFERÊNCIAS | 73 |
| CAPITULO 4..... | 76 |
| LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR..... | 76 |
| RESUMO..... | 76 |
| ABSTRACT..... | 77 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 78 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 79 |
| 2.1. PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO | 79 |
| 2.2. LOCAL E AMOSTRAS DE SOLO | 79 |
| 2.3. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL | 80 |
| 2.4. PREPARO DAS COLUNAS | 80 |
| 2.5. APLICAÇÃO DO HERBICIDA E SIMULAÇÃO DA CHUVA..... | 81 |
| 2.6. AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA. 82 | |
| 2.7. AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO POR ENSAIO BIOLÓGICO | 82 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 83 |
| 3.1. AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA. 83 | |
| 3.2. AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO POR ENSAIO BIOLÓGICO | 85 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 87 |
| 5. REFERÊNCIAS | 87 |
| CAPITULO 5..... | 92 |
| PERSISTÊNCIA AGRONÔMICA E MEIA-VIDA DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM BIOCARVÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR | 92 |
| RESUMO..... | 92 |
| ABSTRACT..... | 93 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 94 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 96 |
| 2.1. LOCAL E AMOSTRAS DE SOLO | 96 |
| 2.2. ESTABELECIMENTO DO EXPERIMENTO EM CAMPO | 97 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.3. | AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA POR ENSAIO BIOLÓGICO..... | 98 |
| 2.4. | AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA POR CROMATOGRAFIA..... | 99 |
| 3. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 100 |
| 3.1. | PERSISTÊNCIA POR ENSAIO BIOLÓGICO..... | 100 |
| 3.2. | AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DE INDAZIFLAM POR MÉTODO CROMATOGRÁFICO | 104 |
| 4. | CONCLUSÃO..... | 106 |
| 5. | REFERÊNCIAS | 106 |
| | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 111 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Fórmula estrutural da molécula do indaziflam..... | 1 |
| Figura 2. Cromatograma da solução padrão de indaziflam, em várias concentrações em acetonitrila nas condições ótimas, pico atribuído ao indaziflam. | 23 |
| Figura 3. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: pH (1), tempo de agitação (2) e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra (3), sobre a extração do herbicida indaziflam de amostras de solo argiloso sem adição de biocarvão (A) e solo argiloso com adição de biocarvão (B), solo arenoso sem adição de biocarvão (C) e solo arenoso com adição de biocarvão (D) usando ESL/PBT-CLAE-UV/Vis..... | 25 |
| Figura 4. Cromatogramas de extratos obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. A) solo LVA argiloso sem biocarvão, B) solo LVA argiloso com 1% de biocarvão, C) solo arenoso sem biocarvão e D) solo arenoso com 1% de biocarvão; linhas vermelhas – fortificados com o herbicida indaziflam (2,0 mg kg ⁻¹) e linhas pretas - isento de herbicidas. | 28 |
| Figura 5. Curva analítica do Indaziflam em Acetonitrila (A) e gráfico de resíduos da curva analítica de indaziflam preparada em acetonitrila (B). | 29 |
| Figura 6. Curvas analíticas de extratos obtidos da aplicação do método ESL/PBT de amostras de solo fortificadas em diferentes concentrações (0,2 a 6,0 mg kg ⁻¹): A) Solo LVA argiloso, B) Solo LVA argiloso + 1% biocarvão. Ao lado de cada gráfico estão os respectivos gráficos dos resíduos..... | 30 |
| Figura 7. Curvas analíticas de extratos obtidos da aplicação do método ESL/PBT de amostras de solo fortificadas em diferentes concentrações (0,2 a 6,0 mg kg ⁻¹): A) Solo LVA Arenoso e B) Solo LVA Arenoso + 1% de biocarvão. Ao lado de cada gráfico estão os respectivos gráficos dos resíduos. | 31 |
| Figura 8. Curvas analíticas preparadas em acetonitrila e na matriz dos solos avaliados pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. A) solo LVA argiloso, B) solo LVA argiloso com 1% de Biocarvão, C) solo LVA arenoso, D) solo LVA arenoso com 1% de biocarvão pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. | 37 |
| Figura 9. Porcentagem de intoxicação (A) e porcentagem de matéria seca da parte aérea (B) do sorgo aos 21 dias após a emergência cultivada nos substratos de areia tratados com doses crescentes de indaziflam. | 48 |
| Figura 10. Porcentagem de intoxicação do sorgo em relação à intoxicação da testemunha aos 21 dias após a emergência, em diferentes substratos, tratados com doses crescentes de | |

indaziflam: (A) Solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar, (B) Solo LVA com 0,25% de biocarvão, (C) Solo LVA com 0,5% de biocarvão, (D) Solo LVA com 0,75% de biocarvão, (E) Solo LVA com 1% de biocarvão e (F) Solo LVA com 1,5% de biocarvão.....49

Figura 11. Porcentagem da matéria seca da parte aérea de sorgo em relação à massa da matéria seca da testemunha aos 21 dias após a emergência, em diferentes substratos, tratados com doses crescentes de indaziflam: (A) Solo Latossolo Vermelho-Amarelo LVA sem condicionar, (B) Solo LVA com 0,25% de biocarvão, (C) Solo LVA com 0,5% de biocarvão, (D) Solo LVA com 0,75% de biocarvão, (E) Solo LVA com 1% de biocarvão e (F) Solo LVA com 1,5% de biocarvão. 50

Figura 12. Relação da adição entre concentrações de biocarvão e C_{50} (concentração de indaziflam na solução dos substratos necessárias para causar 50% de intoxicação e redução do 50% do acúmulo de matéria seca da parte aérea) para a variável intoxicação (A) e para a variável matéria seca da parte aérea (B). 52

Figura 13. Curva de dose-resposta para indaziflam em solo sem biocarvão (A) e solo condicionado com 1,5% de biocarvão (B). 53

Figura 14. Cromatograma obtido em solução de $CaCl_2$ sem o herbicida (linha preta) e com o herbicida indaziflam 2 mg L^{-1} (linha vermelha). 65

Figura 15. Curva analítica do indaziflam preparada em solução de $CaCl_2$ $0,01\text{ mol L}^{-1}$ 66

Figura 16. Sorção para o indaziflam em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) sem biocarvão, LVA com 0,25% de biocarvão, LVA com 0,50% de biocarvão, LVA com 0,75% de biocarvão, LVA com 1,00 % de biocarvão e LVA com 1,50% de biocarvão..... 67

Figura 17. Isotermas de sorção de Indaziflam em amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar com biocarvão (A) e solo LVA condicionado com biocarvão nas concentrações de 0,25% (B); 0,50% (C); 0,75% (D); 1,0% (E) e 1,5% (F). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio..... 68

Figura 18. Isotermas de sorção em amostras de un Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem biocarvão (linha preta) e solo LVA com 1,5% de biocarvão (linha vermelha). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio. 69

Figura 19. Isotermas de dessorção de Indaziflam em amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar com biocarvão (A) e solo LVA condicionado com biocarvão nas concentrações de 0,25% (B); 0,50% (C); 0,75% (D); 1,0% (E) e 1,5% (F). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio..... 72

| | |
|--|-----|
| Figura 20. Preparação das colunas de solo para avaliação da lixiviação do indaziflam por ensaio biológico e por cromatografia..... | 81 |
| Figura 21. Esquema da coluna de lixiviação | 82 |
| Figura 22. Médias das concentrações do indaziflam (mg kg^{-1}) extraídas pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em solos LVA a diferentes profundidades da coluna. (A) LVA arenoso. (B) LVA argiloso..... | 83 |
| Figura 23. Sintomas de intoxicação das plantas de sorgo causados por indaziflam.(A) sintomas iniciais, clorose dos tecidos jovens e (B) necrose e morte de planta. | 85 |
| Figura 24. Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo em relação à intoxicação da testemunha aos 21 após a emergência em amostras de solos LVA condicionados com biocarvão(1% m/m) e sem biocarvão, obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação. (A) LVA arenoso. (B) LVA argiloso. | 86 |
| Figura 25. Distribuição de temperaturas máximas e mínimas diárias e precipitações pluviais, registradas no local e período do experimento de persistência do indaziflam nos solos estudados. | 98 |
| Figura 26. Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de sorgo (<i>Sorghum bicolor</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão. (B) LVA com biocarvão. | 101 |
| Figura 27. Sintomas de intoxicação de plantas de sorgo (<i>Sorghum bicolor</i>) aos 21 dias após emergência (DAE), cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão e (B) LVA condicionados com biocarvão, em cada época de avaliação de desde zero até 240 dias após aplicação (DAA) do indaziflam. | 102 |
| Figura 28. Acúmulo de matéria seca comparado com à testemunha, de plantas de sorgo (<i>Sorghum bicolor</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão. (B) LVA com biocarvão. | 103 |
| Figura 29. Concentrações de indaziflam em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do tempo em amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), determinadas por cromatografia. (A) LVA sem biocarvão e (B) LVA com carvão, coletadas de zero até 240 dias após a aplicação de indaziflam. | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados na validação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. | 16 |
| Tabela 2. Planejamento fatorial 23 para avaliação dos fatores na extração do herbicida indaziflam em amostras de solos (Latosolo Vermelho Amarelo e solo arenosos) sem biocarvão e condicionados com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. | 17 |
| Tabela 3. Parâmetros cromatográficos adotados para análise do indaziflam em CLAE-UV/Vis. | 24 |
| Tabela 4. Parâmetros da equação de regressão linear e limites de detecção e quantificação da curva preparada em acetonitrila. | 29 |
| Tabela 5. Parâmetros das equações de regressão linear das curvas obtidas com aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar fortificadas com o Indaziflam. | 32 |
| Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do indaziflam em amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar observados utilizando o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. | 32 |
| Tabela 7. Porcentagens de recuperação e coeficientes de variação obtidos pelas análises dos extratos das amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar em três replicatas e fortificadas em três níveis e cada um deles em triplicata. | 33 |
| Tabela 8. Área média dos picos atribuídos ao indaziflam e coeficientes de variação obtidos para análise das amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. | 34 |
| Tabela 9. Área média dos analitos e coeficientes de variação (%CV) obtidos para análise das amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar, fortificadas em três níveis de concentração, com sete replicatas em cada nível, diferentes dias (1o, 2o e 3o). | 35 |
| Tabela 10. Fatores de enriquecimento e razão dos efeitos de matrizes obtidas pela aplicação do método ESL/BT-CLAE-UV/Vis em amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. | 36 |
| Tabela 11. Resultados das análises químicas e físicas do Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado na região de Viçosa avaliado nesta pesquisa. | 45 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 12. Dose do indaziflam em g ha ⁻¹ aplicadas nos substratos (amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo condicionadas ou não como biocarvão e material inerte - areia lavada). | 46 |
| Tabela 13. Concentrações de indaziflam na solução dos substratos necessárias para causar 50% de intoxicação e redução do 50% do acúmulo de matéria seca da parte aérea (C50) da planta indicadora e relação de sorção (RS) nos substratos avaliados para ambas variáveis. | 51 |
| Tabela 14. Resultados das análises químicas e físicas do Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado no município de Viçosa avaliado nesta pesquisa. | 61 |
| Tabela 15. Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl ₂ | 66 |
| Tabela 16. Valores obtidos para os parâmetros das isotermas de Freundlich (Kf e 1/n), Kd sorção e Kd dessorção, coeficientes de determinação e índice de histerese (H). | 70 |
| Tabela 17. Resultados da caracterização química e física dos solos utilizados. | 80 |
| Tabela 18. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados | 97 |
| Tabela 19. Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) do indaziflam em solos Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) condicionados com biocarvão de cana-de-açúcar e solos (LVA) sem condicionar calculado com os parâmetros coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico (K _{foc}) e meia vida (t _{1/2}) | 106 |

RESUMO

ROMERO, Ana Cecilia Ramirez, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2018. **Dinâmica do indaziflam em solos condicionados com biocarvão.** Orientador: Antônio Augusto Neves. Coorientadores: Antonio Alberto da Silva e André Fernando de Oliveira.

Para atender a demanda mundial de alimentos é necessário aumentar a produtividade e garantir a sustentabilidade dos solos. Para que isso seja possível é necessário investir em boas práticas agrícolas para tornar o uso dos agroquímicos sustentável ao homem e ao meio-ambiente. Uma das maneiras de reduzir os riscos ambientais decorrentes do uso de agroquímicos como os herbicidas é a utilização de tecnologias que reduzam a contaminação do perfil dos solos como uso destes agrotóxicos. Isto é mais imperativo quando se utiliza um herbicida que apresenta longa persistência no ambiente como o indaziflam. Este herbicida está registrado no Brasil para uso nas culturas de cana-de-açúcar, café, citros, eucalipto e pinus. Por apresentar longa persistência no ambiente o uso do indaziflam sem o conhecimento de sua dinâmica no solo poderá resultar em sérios problemas ambientais e de *carryover* nas culturas subsequentes, além de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Nesta pesquisa foi desenvolvido e validado o método de extração sólido líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT) para determinação do indaziflam em amostras de solos por cromatografia líquida de alta eficiência e detector UV/Vis (CLAE-UV/Vis). Foram também avaliados os efeitos do condicionamento de amostras de solo com biocarvão obtido por pirólise do bagaço da cana-de-açúcar sobre a sorção, dessorção, lixiviação, persistência e meia-vida do indaziflam pelos coloides do solo. Este estudo foi realizado utilizando métodos biológicos e de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, desenvolvido e validado foi seletivo, preciso e exato para determinação de indaziflam nos solos avaliados. As porcentagens de recuperação do herbicida das amostras de solo variaram entre 79,56 e 106,41% e os coeficientes de variação entre 0,9 e 14,4%, conforme os parâmetros de validação estabelecidos. Contatou-se relação direta entre doses do biocarvão utilizadas no condicionamento do solo e a sorção do herbicida. A estimativa da sorção feita pelo método biológico utilizando plantas de *Sorghum bicolor* como indicadores do herbicida no solo. Nas análises por CLAE-UV/vis o tempo de retenção determinado para o indaziflam foi de 4,6 minutos e as isotermas de sorção foram lineares, TIPO C, com coeficientes de sorção (K_f de 8,38 a 16,64) e coeficientes de dessorção (K_f de 16,64 a 75,84). Nos ensaios de

lixiviação o indaziflam ficou retido nos primeiros 5 cm da superfície da coluna nos solos condicionados com biocarvão, e nos solos sem sua adição o herbicida lixiviou até 15 cm de profundidade. A meia-vida do indaziflam foi de 119 dias em solos sem adição de biocarvão e de 89 dias em solos condicionados com biocarvão. O potencial de contaminação da água subterrânea foi estimado pelo índice GUS (Groundwater Ubiquity Score). Este foi de 2,58 para solos não condicionados com biocarvão e para os solos condicionados foi de 1,84. Esses índices permitem classificar o indaziflam com potencial de lixiviação moderado. Os resultados dos ensaios biológicos confirmaram os resultados dos ensaios cromatográficos, podendo ser utilizados de forma isolada ou como complemento para avaliar esses processos no solo. O uso do biocarvão contribuiu para a maior retenção do herbicida no LVA, diminuiu a lixiviação, a persistência e a meia-vida, reduzindo os riscos de contaminação das camadas mais profundas do perfil do solo e de corpos de água subterrânea.

ABSTRACT

ROMERO, Ana Cecilia Ramirez, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2018. **Dynamics of indaziflam in conditioned soils with biochar**. Adviser: Antônio Augusto Neves. Co-Advisers: Antonio Alberto da Silva and André Fernando de Oliveira.

To supply global food demand, it is necessary to increase the productivity and to keep the soils sustainability. For this can be possible, it is necessary to research in good agricultural practices, so that the use of pesticides could be sustainable both human and the environment. One of the ways, to reduce environmental risks caused from the use of agrochemicals such as herbicides, should be the technologies apply that reduce contamination soil by herbicides. This is more necessary, when are applied longer persistence herbicides at the environmental like indaziflam. This herbicide was recently registered in Brazil for the control of weeds in sugarcane, coffee, citrus, and eucalyptus and pine crops. Because, its long persistence at the environmental, the use of indaziflam without the knowledge of its dynamics and dissipation into the soil could result in serious environmental problems like *carryover* in the subsequent crops, besides that surface and groundwater contamination. In this research, a solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP) method was developed and validated for the extraction and quantification of indaziflam in the soil samples by high performance liquid chromatography and ultraviolet detection (HPLC-UV/Vis). The effects of the conditioned soil samples with sugarcane bagasse biochar on sorption, desorption, leaching, persistence and half-life of indaziflam by soil colloids were also evaluated. This study was carried out using biological and high performance liquid chromatography (HPLC) methods. The SLE/LTP HPLC-UV/Vis method, developed and validated, was selective, precise and accurate determination of indaziflam in the evaluated soils studied. The recoveries of the herbicide were between 79.56 and 106.41% and the coefficients of variation were between 0.9 and 14.4%, in conformity with the parameters established by national regulatory agencies. It was found direct relationship between the doses of biochar used in the conditioned soils and the sorption herbicide. Estimated sorption by the biological method used *Sorghum bicolor* like indicator plants of herbicide in the soil. In the analyzes by HPLC-UV / vis the retention time determined for indaziflam was 4.6 minutes and the sorption isotherms were linear, TYPE C, with sorption coefficients (Kf of 8.38 to 16.64) and coefficients desorption (Kf of 16.64 to 75.84). In the leaching experiments the indaziflam was retained in the first 5 cm of the column surface in the conditioned soils

with biochar and in the soils without addition of biochar, the herbicide leached up to 15 cm deep. The indaziflam half-life was 119 days in soils without biochar and 89 days in soils conditioned with biochar. The GUS (Groundwater Ubiquity Score) was 2.58 for without biochar soils and for soils with biochar was 1.84, which could classify indaziflam with moderate leaching potential. The results of the biological experiments confirmed the results of the chromatographic tests, and can be used in isolated or complementary form to evaluate these processes in the soil. The biochar contributed to the greater retention of the herbicide into the soil LVA, decrease leaching, persistence and half-life, thus reducing risks of possible problems that deeper layers soils and groundwater contamination.

INTRODUÇÃO GERAL

O mercado mundial de agroquímicos é estimado em US\$ 45 bilhões. No Brasil, em 2015, as vendas alcançaram US\$ 9,61 bilhões (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2016), sendo 62% correspondente ao mercado dos herbicidas. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2017) o País apresentou um recorde histórico nos registros de novos agrotóxicos em 2016. Foram aprovados 277 novos produtos, o que representa aumento de 99,2% em relação ao ano anterior, quando haviam sido admitidos 139 defensivos agrícolas. Dentre destes novos herbicidas registrados destaca-se o indaziflam, recomendado para o controle de plantas daninhas, gramíneas e algumas eudicotiledôneas nas culturas de cana-de-açúcar, café, citros, eucalipto e pinus (TANCREDO, 2012; TOMPKINS, 2010).

1. Herbicida indaziflam

O herbicida Indaziflam (N-[(1R, 2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) pertence à nova classe química alkylazine (Fluoroalquiltriazinas) (IUPAC, 2010). A sua fórmula estrutural $C_{16}H_{20}FN_5$ está representada na Figura 1. É recomendado para o controle pre-emergente de plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, café, citros, eucalipto e pinus (TOMPKINS, 2010). Seu mecanismo de ação se caracteriza por inibir a biossíntese de celulose, fazendo com que novas células da parede celular não sejam formadas, ocorrendo paralisação do desenvolvimento da planta (GUERRA et al., 2013; BRABHAM, 2016).

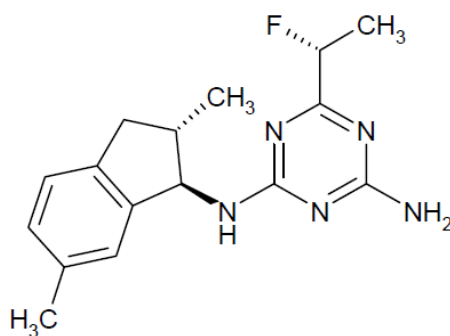


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula do indaziflam.

Quanto às suas características físico-químicas o indaziflam possui baixa solubilidade em água a 20 °C (4,4 mg L⁻¹ (pH 4); 2,2 mg L⁻¹ (pH 7); 2,8 mg L⁻¹ (pH 9)), o $K_{oc} < 1.000 \text{ mL g}^{-1}$ de carbono orgânico. É um ácido fraco com $pka = 3,5$, $\log K_{ow}$ em pH 4; 7 ou 9 = 2,8 sendo levemente lipofílico (BROSNAN et al., 2011). A sua pressão de vapor é de $6,92 \times 10^{-8}$ (pa 50 °C), a massa molar de 301,36 g mol⁻¹, o GUS 2,18 e a meia-vida no solo ($t_{1/2}$) superior a 150 dias (IUPAC, 2010).

De acordo com TOMPKINS (2010), o indaziflam pode ser classificado como moderadamente móvel a móvel no solo dependendo do tipo de solo (ALONSO et al., 2015; JHALA & SINGH, 2012; GONZÁLEZ-DELGADO, 2015). Esses autores além de BROSNAN (2011) e PERRY (2011) recomendam misturar o indaziflam com outros herbicidas para aumentar seu espectro no controle das plantas daninhas, quando é aplicado em culturas perenes como pinus, eucalipto e citros.

Alguns estudos realizados por BROSNAN et al. (2011) foram conduzidos para avaliar a dose ideal do indaziflam no controle de plantas daninhas em gramados. Estes autores observaram 100% de controle de *Digitaria ischaemum* com 35 g ha⁻¹ de indaziflam aplicado em pré-emergência. KAAPRO & HALL (2012) relatam que aplicações do indaziflam em pré-emergência resulta em longo período (superior a 150 dias) de controle das plantas daninhas nas áreas pulverizadas.

Porém, ALONSO et al. (2015) alertam o fato de que esse período poderá ser inferior a 150 dias nas regiões tropicais. As altas temperaturas e chuvas abundantes incrementam a atividade microbiana aumentando a degradação do indaziflam. Nestas condições ocorrerá maior lixiviação do herbicida para camadas mais profundas do perfil do solo (FELDING, 1997). A persistência de um herbicida no ambiente pode ser estimada pela sua meia-vida, que consiste no tempo necessário para a dissipação de 50% da quantidade inicial do produto no solo (GUSTAFSON, 1989; SILVA et al., 2007; SILVA et al., 2012).

2. Terras Pretas de Índio (TPI)

As Terras Pretas de Índio (TPI) são solos de origem antropogênica existentes na região Amazônica. Estima-se que a TPI teria sido formada há mais de quatro mil anos, na era pré-colombiana. Essa TPI é resultante da mistura de resíduos de matéria orgânica que foram carbonizados e depositados no solo ao longo de séculos pelos indígenas. Esta terra

enriquecida em carbono durante muitos séculos formou um solo profundo e fértil que lhe confere alta produtividade agrícola (ZECH et al., 1997).

Esta singularidade dos solos TPI vem sendo atribuída à presença de concentrações elevadas de matéria orgânica carbonizada que em algumas regiões da Amazônia Central chega a 50 toneladas de biocarvão por hectare (GLASER et al., 2001). A matéria orgânica contribui de forma significativa para a retenção dos nutrientes no perfil do solo (DICK et al., 2009), impedindo suas perdas por lixiviação para camadas muito profundas. Além disso, o biocarvão favorece o aumento do pH e da capacidade de troca iônica (AXELSSON et al., 2012). O biocarvão presente nesse solo (TPI) é o resultado da conversão termoquímica da madeira ou biomassa em um produto com baixo teor de O e H e rico em C aromático conferindo-lhe características recalcitrantes e resistentes à decomposição biológica (MUKHERJEE et al., 2014).

Os pesquisadores estão desenvolvendo em laboratório os mesmos efeitos de fertilidade e resistência da TPI para que os agricultores possam aplica-lo. Assim é crescente o número de trabalhos que investigam a hipótese do biocarvão vegetal para ser utilizado como condicionador do solo (HEITKOETTER et al., 2015). Esses estudos indicam que a incorporação de biocarvão vegetal melhora a fertilidade do solo (MESA & SPOKAS, 2011). Entretanto, pesquisas ainda precisam ser feitas pois os dados obtidos até o momento não são suficientes para viabilizar a utilização do biocarvão vegetal em maior escala nas lavouras. Há muito que estudar sobre a influência do mesmo nas propriedades físicas, químicas e sortivas do solo.

A popularização do biocarvão vegetal como um importante insumo agrícola seria um fator econômico importante para o país, que produz 1/3 de toda produção mundial deste material e sua quase totalidade ainda é destinada à produção brasileira para a siderurgia. Quase 75% desse carvão ainda é produzido artesanalmente, utilizando-se principalmente a lenha de mata nativa. A pressão por sistemas produtivos sustentáveis tem dirigido a busca por tecnologias mais limpas e eficientes. (SANTOS & HATAKEYAMA, 2012).

3. O uso de biocarvão no solo

O biocarvão, produto da carbonização de materiais orgânicos como madeiras e resíduos agrícolas, é um material com alta capacidade sortiva por ser rico em carbono, poroso e ter grande área superficial e capacidade de troca iônica (AHMAD et al., 2016).

Em estudos recentes foi demonstrado que o biocarvão poderia ser, em potencial, uma solução para contornar os problemas de contaminação de solos por herbicidas de longo efeito residual como o indaziflam (TRIGO et al., 2014). Desta forma, evitando a lixiviação dos mesmos ou de seus metabólitos para camadas mais profundas do solo, ou até mesmo para os lençóis de água subterrâneos, além de proporcionar a adição direta de nutrientes (SUN et al., 2012; SUN et al., 2016; SPOKAS et al., 2009).

A viabilização do uso do biocarvão de biomassa como condicionador do solo seria de grande importância econômica para as indústrias sucroalcooleiras (INYANG et al., 2010). Estas usinas geram aproximadamente 200 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos, por ano. Estes resíduos muitas vezes não possuem destino adequado e são queimados nos fornos da indústria, para evitar gastos com transporte (SCHNEIDER et al., 2012). O emprego do resíduo sólido, pirolisado (WHITE et al., 2015), nas lavouras poderá tornar o processo de produção sucroalcooleira mais sustentável.

O biocarvão poderá reduzir os riscos da contaminação do ambiente por agrotóxicos. Nas lavouras de cana-de-açúcar do Brasil o consumo de agrotóxicos representa aproximadamente, 13% do total aplicado nas plantações brasileiras, sendo quase a totalidade por herbicidas. Este fato coloca a cultura de cana-de-açúcar como a segunda maior consumidora destes insumos agrícolas (SCORZA JÚNIOR, 2009).

As propriedades físico-químicas do biocarvão influenciam o processo de sorção de alguns agrotóxicos. Na obtenção do biocarvão, vários são os fatores que podem contribuir para que o mesmo tenha características específicas. Por exemplo, a origem da matéria orgânica e a temperatura de pirólise podem definir as propriedades físico-químicas do biocarvão, como pH, área específica e a relação de C:H: O (AHMAD et al., 2016; SPOKAS et al., 2012; HENKEL et al., 2015). No Brasil, 75% dos biocarvões são produzidos artesanalmente, utilizando-se madeira de mata nativa ou de reflorestamento (SANTOS & HATAKEYAMA, 2012). Nesse processo são obtidos biocarvões com características físico-químicas heterogêneas. Essa heterogeneidade justifica a necessidade de estudar o comportamento deste tipo de biocarvão como condicionador de solo e agente mitigador da lixiviação de pesticidas.

4. Comportamento de agrotóxicos no solo

O solo é um sistema aberto e dinâmico no qual os seus constituintes podem, constantemente, movimentar-se ou sofrer transformação física, química e biológica. Como

os herbicidas movem-se, normalmente, a partir da superfície do solo na forma de solução, a compreensão dos fatores que regulam as interações de retenção é essencial para entender o comportamento dessas substâncias no solo. Sabe-se que as moléculas dos herbicidas, quando em contato com o solo, estão sujeitas aos processos de movimento, retenção, transporte e transformação, o que resulta na dissipação destas. Entretanto, o processo de retenção constitui-se num dos processos mais importantes para prever a movimentação dos herbicidas no solo e sua taxa de degradação (física, química e biológica), assim como, conhecer qual a eficiência quando estes forem aplicados para o controle de plantas daninhas (ANDRADE et al., 2010).

Embora a capacidade de permanência do herbicida e sua degradação no solo sejam processos chave na determinação do seu efeito na qualidade ambiental, a sua avaliação é de difícil mensuração e repetitividade. Isso ocorre em razão do solo ser considerado um ambiente heterogêneo sob influência de diversos fatores, onde interagem inúmeros processos de ordem física, química e biológica (NIELSEN & WINDING, 2002). Atualmente, o estudo do comportamento de herbicidas no ambiente tem sido realizado por meio de estimativas das tendências a que estes estão sujeitos em função de três principais processos: retenção, transformação e transporte, que interagem entre si, embora esses processos sejam descritos de forma isolada.

Buscando maior compreensão sobre o comportamento de agrotóxicos nos solos, pesquisadores tem tentado replicar a distribuição e degradação destes compostos no ambiente por meio de ensaios em campo e laboratoriais. Os ensaios de sorção/dessorção são estudos que podem permitir a previsão, ou estimativa, sobre a disponibilidade de um produto químico para a degradação, transformação e absorção pelos organismos vivos. Além de fornecer informações uteis para a descrição dos processos de lixiviação através do perfil do solo e da volatilidade dos agrotóxicos nos mesmos (OECD, 2000).

A grande utilização de agrotóxicos é um problema para o meio ambiente e para a saúde humana devido à contaminação das águas, do solo, do ar e dos alimentos (VASCONCELOS et al., 2009). Como estratégias para minimizar esses impactos ambientais, alguns estudos começaram a ser feitos utilizando biocarvão vegetal como condicionador de solos. Nesta pesquisa foi estudada a influência do condicionamento de um Latossolo Vermelho-Amarelo com biocarvão obtido da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, sobre a dinâmica do indaziflam. Estes estudos foram realizados utilizando-se métodos biológicos e cromatográficos para avaliar o potencial da sorção, a lixiviação, a persistência e a meia-vida deste herbicida.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

Conhecer a dinâmica do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado o não com biocarvão obtido por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

2. Objetivos Específicos

- 2.1 - Desenvolver, otimizar e validar o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura ESL/PBT para detecção e quantificação do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado ou não com biocarvão, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência CLAE-UV/Vis.
- 2.2 - Avaliar por método biológico os efeitos do condicionamento de um Latossolo Vermelho-Amarelo com biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar sobre a sorção do indaziflam.
- 2.3 - Quantificar a sorção e dessorção do indaziflam por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado ou não com biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.
- 2.4 - Estimar, por método biológico, os efeitos do condicionamento de um Latossolo Vermelho-Amarelo com biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar na lixiviação do indaziflam no perfil do solo.
- 2.5 - Quantificar por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) os efeitos do condicionamento de um Latossolo Vermelho-Amarelo com biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar na lixiviação do indaziflam no perfil do solo.
- 2.6 - Estimar por método biológico os efeitos do condicionamento um Latossolo Vermelho-Amarelo com biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar sobre a persistência do herbicida no solo.
- 2.7 - Quantificar por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) a meia-vida do indaziflam em solo condicionado ou não com biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; OK, Y. S.; KIM, B. Y.; AHN, J. H.; LEE, Y. H.; ZHANG, M.; LEE, S. S. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 131–139, 2016.
- ALONSO, D. G.; OLIVEIRA, R. S.; HALL, K. E.; KOSKINEN, W. C.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Changes in sorption of indaziflam and three transformation products in soil with aging. **Geoderma**, v. 239–240, p. 250–256, 2015a.
- ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177–184, 2010.
- AXELSSON, L.; FRANZÉN, M.; OSTWALD, M.; BERNDES, G.; LAKSHMI, G.; RAVINDRANATH, N. H. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.
- BRABHAM, C.; LEI, L.; GU, Y.; STORK, J.; BARRETT, M.; DEBOLT, S. Indaziflam Herbicidal Action: A Potent Cellulose Biosynthesis Inhibitor. **Plant Physiology**, v. 166, p. 1177–1185, 2016.
- BROSNAN, J. T.; MCCULLOUGH, P. E.; BREEDEN, G. K. Smooth crabgrass control with indaziflam at various spring timings. **Weed Technology**, v. 25, 363–366, 2011.
- DICK, D. P.; SILVA, L. B. DA.; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do Sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2289–2296, 2009.

FELDING, G. Pesticide Adsorption as a Function of Depth below Surface. **Pesticide Science**, v. 50. p. 64-66, 1997.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001.

GONZÁLEZ-DELGADO, A.M.; ASHIGH, J.; SHUKLA, M.K.; PERKINS, R. Mobility of indaziflam influenced by soil properties in a semi-arid area. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5, p. 1–12, 2015.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. DE.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M. DE.; BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 3, p. 285-295, 2013.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HEITKOETTER, J.; MARSCHNER, B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production. **Geoderma**, v. 245–246, p. 56–64, 2015.

HENKEL, C.; MULEY, P. D.; ABDOLLAHI, K. K.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. Pyrolysis of energy cane bagasse and invasive Chinese tallow tree (*Triadica Sebifera* L.) biomass in an inductively heated reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 109, p. 175–183, 2016.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8868–8872, 2010.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Nacional, s.; vegetal, d. Defensivos : preços em alta e mercado. 2016. Análise e indicadores do agronegócio.. v. 11, n. 3, março 2016.

IUPAC <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1663.htm>, 2010.

JHALA, A.J.; SINGH, M. Leaching of indaziflam compared with residual herbicides commonly used in Florida citrus. **Weed Technology**, v. 26, n.3, p. 602–607, 2012b.

KAAPRO, J.; HALL, J. Indaziflam a new herbicide for pre-emergent control of weeds in turf, forestry, industrial vegetation and ornamentals. **Weed Science Research**, v. 18, n. 267-270, p. 267–270, 2012.

MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/registro-de-produtos-e-estabelecimentos.2017>.

MESA, A. C.; SPOKAS, K. A. Impacts of biochar (Black Carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides. **Herbicides and environment**, v. 1985, p. 315–340, 2011.

MUKHERJEE, A.; LAL, R.; ZIMMERMAN, A.R. Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 26–36, 2014.

NIELSEN, M. N.; WINDING, A. Microorganisms as indicators of soil health. **NERI technical report** (pp. 1–85). Retrieved from <http://www.dmu.dk>. 2002.

OECD. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. **Oecd Guideline for the Testing of Chemicals**, n. January, p. 1–44, 2000.

PERRY, D.H.; MCELROY, J.S.; DOROH, M.C.; WALKER, R.H. Indaziflam Utilization for Controlling Problematic Turfgrass Weeds. Online. **Applied Turfgrass Science**, v. 8, n.1, 2011.

SANTOS, S. D. F. D. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Produção**, v. 22, n. 2, p. 309–321, 2012.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Estudos Sobre o Comportamento Ambiental de Agrotóxicos em Áreas com Cana-de-açúcar. **Artigos Especiais, Portal DIAdCAMPO**, 2009. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id =20720& secao= Artigos% 20Especiais>>. Acesso em: 03/06/2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, L.L.; D'ANTONINO, L. Mobilidade do Ametryn em Latossolos Brasileiros. **Planta Daninha**, v. 30, p. 883-890, 2012.

SCHNEIDER, V. E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A. C.; BORTOLIN, T. A.; SAMBUICHI, H. R. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e agroindústrias Associadas. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA**, p. 134, 2012.

SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C., BAKER, J. M., & REICOSKY, D. C. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.

SPOKAS, K. A.; CANTRELL K.B.; NOVAK J.M.; ARCHER D.W.; IPPOLITO, J.A.; COLLINS, H.P. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 973–989, 2012.

SUN, K .; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution**, v. 163, n. APRIL 2012, p. 167–173, 2012.

SUN, K.; KANG, M.; RO, K. S.; LIBRA, J. A.; ZHAO, Y.; XING, B. Variation in sorption of propiconazole with biochars: The effect of temperature, mineral, molecular structure, and nano-porosity. **Chemosphere**, v. 142, p. 56–63, 2016.

TANCREDO, A. R. **Eficiência do indaziflam no controle de plantas daninhas e na redução do banco de sementes do solo**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal., 2012. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes – RJ.

TRIGO, C.; SPOKAS, K.A.; COX, L.; KOSKINEN, W.C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n.45, p. 10855–10860, 2014.

TOMPKINS, J. Pesticide Fact Sheet.

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-10.pdf, n. 1501, p. 1–55, 2010.

VASCONCELOS, M.; RÊGO, V.; GIRALDO, L. Vulnerabilidades e situações de riscos relacionados ao uso de agrotóxicos na fruticultura irrigada. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 12, n. 1, p. 39–49, 2009.

WHITE, P. M.; POTTER, T. L.; LIMA, I. M. Sugarcane and pinewood biochar effects on activity and aerobic soil dissipation of metribuzin and pendimethalin. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 737–744, 2015.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T. M.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralisation of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, p. 117–161, 1997.

CAPÍTULO 1

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ESL/PBT PARA DETERMINAÇÃO DO INDAZIFLAM EM AMOSTRAS DE SOLOS POR CLAE-UV/Vis

RESUMO

O herbicida indaziflam (N-[(1R, 2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é recomendado para o controle de diversas espécies de plantas daninhas nas culturas da cana-de-açúcar, café, citros, eucalipto e pinus. Embora existam diferentes técnicas analíticas para determinar herbicidas nos solos, os trabalhos realizados com o indaziflam são escassos. Nesta pesquisa foi desenvolvido e validado o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para extração e quantificação do indaziflam em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso e arenoso. Amostras de 4 g destes solos condicionados ou não com biocarvão (1% m/m) de 106 µm, obtido da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foram fortificadas com 1 mL da solução de indaziflam na concentração de 2 mg L⁻¹. A extração foi feita com 4 mL de água ultra pura a pH 7.0 e 10 mL de solução acetonitrila: acetato de etila na proporção 8.1:1.9 mL. A mistura foi agitada em vórtex e congelada a -20 °C. O sobrenadante foi filtrado e evaporado até a secura e depois foi recuperado em 1,5 mL de acetonitrila e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta. O método desenvolvido foi seletivo, exato e preciso, podendo ser usado nos estudos do comportamento do indaziflam nos solos estudados. As recuperações do herbicida estiveram entre 79,56 e 106,41% e os coeficientes de variação entre 0,9 e 14,4%, em conformidade aos parâmetros estabelecidos pelos principais órgãos regulamentadores nacionais.

Palavras-chave: herbicida, resíduos, quantificação, eficiência.

ABSTRACT

The herbicide indaziflam (N - [(1R, 2S) -2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl] -6 - [(1R) -1-fluoroethyl] 5-triazine-2,4-diamine) is recommended for the control of various weed species in the sugarcane, coffee, citrus, eucalyptus and pine crops. Although various analytical techniques are available for the determination of herbicides in soils, there have been few studies concerning indaziflam. In this research, a solid-liquid extraction with low temperature partitioning method was developed, optimized, and validated for the identification and quantification of this herbicide in the soil by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection. Samples (4 g) of clayey and sandy Red-Yellow Latosol soils were conditioned with charcoal (1% w/w) obtained from the pyrolysis of sugarcane bagasse, and were fortified with 2 mg L⁻¹ of the herbicide. Extraction was performed using 4 mL of ultrapure water (pH 7.0) and 10 mL of acetonitrile /ethyl acetate in a proportion of 8.1:1.9 mL. The mixture was vortexed and then frozen at -20 °C. The supernatant was filtered, evaporated to dryness, and then recovered in 1.5 mL of ACN, prior to analysis by chromatography. The method provided selective, efficient, and accurate determination of indaziflam in the soils studied. The recoveries of the herbicide were between 79.56 and 106.41% and the coefficients of variation were between 0.9 and 14.4%, in conformity with the parameters established by national regulatory agencies.

Keywords: Herbicide, residues, quantification, efficiency.

1. INTRODUÇÃO

O método químico de controle de plantas daninhas é prática indispensável para viabilizar economicamente a agricultura mundial. Esta tecnologia implica em menor demanda de mão-de-obra, menor custo operacional e maior eficiência no controle das plantas daninhas, condições essenciais para competir em um mercado cada dia mais globalizado (CARLES et al., 2017). Por outro lado, observa-se, também, aumento da preocupação da população quanto à contaminação do meio ambiente por herbicidas, principalmente devido à falta de conhecimento das interações desses produtos com o ambiente (CLARK & TILMAN, 2017).

Entre as novas moléculas de herbicidas registradas para uso no Brasil que apresentam longa persistência no ambiente encontra-se o indaziflam. Suas características físico-químicas são descritas na introdução geral deste documento (página 2) (IUPAC, 2010). Neste contexto nos últimos anos diversos métodos analíticos baseados em cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa têm sido amplamente utilizados em estudos de sorção, desorção, lixiviação e persistência de herbicidas em solos. Esses métodos são considerados adequados para quantificação de resíduos desses compostos no meio ambiente (KEMMERICH et al., 2015). Apesar da existência na literatura de diversos métodos de extração e análise de herbicidas em matrizes como água (VIEIRA et. al., 2007) e solos (PASSOS, 2011), (COSTA et al., 2015), são escassos os trabalhos que relacionam estas metodologias com o indaziflam.

Pesquisas realizadas por GONZÁLEZ-DELGADO et al. (2015) indicam que é possível extrair o indaziflam do solo adicionando acetonitrila: água (80:20 v/v) com extração por micro-ondas. Neste caso as amostras contendo os extratos foram analisadas por cromatografia líquida com espectrometria de massas (LC/MS/MS) seguido de quantificação por padronização interna. Em outra pesquisa ALONSO et al. (2015) extraíram o indaziflam marcado com ^{14}C utilizando a técnica de espectrometria de cintilação em meio líquido.

No Brasil, estudos da determinação (extração e análise) de herbicidas em solo e água têm como base as orientações propostas pelos principais órgãos regulamentadores nacionais Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2011), Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2011). Como são raros os métodos de extração do indaziflam e existe pouca informação sobre as interações deste

herbicida em clima tropical, faz-se necessário desenvolver novos métodos analíticos que possam ser usados para estudar o comportamento deste herbicida em solos tropicais.

Nesta pesquisa foi adaptado, otimizado e validado o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT) do indaziflam em diferentes tipos de solo. A quantificação do herbicida nos extratos de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso e arenoso condicionados com biocarvão e sem biocarvão foram feitas utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV (CLAE-UV/Vis).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Padrões e reagentes

A solução estoque padrão do ingrediente ativo foi preparada na concentração de 1.000 mg L⁻¹ por solubilização de indaziflam BCS-AA10717 (99,5 % w/w adquirida da Bayer, Brasil) em acetonitrila. As soluções de trabalho contendo o indaziflam nas concentrações de 100 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ foram preparadas por diluição da solução estoque padrão com o mesmo solvente. Estas soluções foram armazenadas em freezer a -20 °C. Os reagentes usados foram acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich Seelze, Germany), acetato de etila (99.5% v/v obtido da Vetec), ácido acético P.A. (99.7% v/v adquirido por Isofar, Rio de Janeiro Brasil), água deionizada purificada em um sistema Milli-Q e sulfato de sódio anidro (99 % w/w de Sigma-Aldrich, Seelze, Germany).

2.2. Preparo do biocarvão

Para a elaboração do biocarvão o bagaço de cana-de-açúcar foi seco ao ar e triturado num triturador (Nogueira, S/A Máquinas agrícolas, DPM-JUNIOR, 3500 R.P.M., Itapira, São Paulo, Brasil). A secagem do bagaço triturado foi realizada durante 48 horas até a obtenção de matéria seca constante em estufa de secagem e esterilização (Mod. 320-SE circulação mecânica, FANEM, São Paulo, Brasil) a 60 °C (INYANG et al., 2010). O bagaço seco foi submetido à pirólise em Mufla (Linn Elektro Therm, Eschenfelden, Alemanha) com uma taxa de aquecimento de 9 °C por minuto até 500 °C, equipada com seis cilindros com capacidade total de 18 litros de solo.

O tempo de pirólise foi de 1 hora, na temperatura de 500 °C. Esta temperatura e o tempo de pirólise foram escolhidos de acordo com trabalhos realizados anteriormente por

HEITKOETTER & MARSCHNER (2015); INYANG et al., (2010); WHITE et al., (2015); HENKEL et al., (2016) e CARRIER et al., (2012). Posteriormente o biocarvão foi triturado no moinho de bola (TE-350, Tecnal, Piracicaba/São Paulo, Brasil), e passado por peneiras de 150 mesh resultando em frações com partículas de granulometria < 106 µm. Esse biocarvão foi incorporado às amostras dos solos na proporção de 1% para a realização desta pesquisa.

2.3. Local e amostras de solo

Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso (LVA₁) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo arenoso (LVA₂), coletados no município de Viçosa-MG, Brasil. Coordenadas geográficas: 20°45' 14"S latitude e 42°52'55" W de longitude. A coleta foi realizada na camada de 0-20 cm de profundidade em área isenta da aplicação de herbicidas. Na condução da pesquisa, as amostras dos solos foram utilizadas sem e com condicionamento de 1% (m/m) de biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização físico e química dos solos (Tabela 1) foi realizada no Laboratório de Análise de Solos Viçosa, conforme metodologia proposta pela EMBRAPA (1997).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados na validação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

| Solos | pH | P | K | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | SB | (t) | (T) | V | m | MO |
|----------------------------|------------------|----------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|--|-------|-------|-------|---------------|-------|------------------------|
| | H ₂ O | ---mg dm ⁻³ --- | ----- | ----- | ----- | ----- | cmol _c dm ⁻³ ----- | ----- | ----- | ----- | ----- % ----- | ----- | dag kg ⁻¹ |
| LVA ₁ Viçosa | 4,60 | 1,30 | 13,00 | 0,40 | 0,10 | 0,00 | 4,90 | 0,53 | 1,73 | 5,48 | 10,00 | 0,00 | 1,86 |
| LVA ₂ Viçosa | 4,70 | 2,33 | 41,00 | 2,20 | 0,70 | 0,20 | 5,61 | 3,00 | 3,20 | 8,61 | 35,00 | 6,00 | 2,52 |
| | | Argila | | | Silte | | Areia | | | | | | Classe Textural |
| | | -----% | | | | | | | | | | | |
| LVA ₁ Viçosa | | 49 | | | 12 | | 39 | | | | | | Argiloso |
| LVA ₂ Viçosa | | 17 | | | 7 | | 76 | | | | | | Arenoso |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB)= Saturação de Bases; (t)= capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação por bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ^{1/}Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA₁)do município de Viçosa-MG; ^{2/} Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA₂) do município de Viçosa-MG.

2.4. Otimização do método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

No processo de extração do herbicida nas amostras dos solos sem biocarvão e nos solos condicionados com 1% de biocarvão, foi empregado um planejamento fatorial com três variáveis em dois níveis, 2^3 em 3 replicatas. Foram avaliadas a influência do pH da água, tempo de agitação e volume do solvente em dois níveis, nível mínimo (-) e nível máximo (+), levando a um total de oito experimentos em triplicata, totalizando 24 ensaios (Tabela 2). Os valores de pH da água avaliados foram iguais a 4,0 nível (-) e 7,0 nível (+), tempo de agitação 1 minuto nível (-) e 2 minutos nível (+) e os volumes da mistura extratora acetonitrila/acetato de etila (6.5 mL ACN: 1.5 mL ACT) nível(-) e (8.1 mL ACN: 1.9 mL ACT) nível (+), as demais condições experimentais foram mantidas constantes. As melhores condições na análise de planejamento fatorial foram avaliadas usando-se as respostas cromatográficas (áreas) de cada experimento. Os dados foram analisados usando o software Statistica (versão 10, StatSoft Corp., Tulsa, USA) por meio de diagramas de pareto.

Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 para avaliação dos fatores na extração do herbicida indaziflam em amostras de solos (Latossolo Vermelho Amarelo e solo arenosos) sem biocarvão e condicionados com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar.

| Experimentos | Fatores codificados | | | Fatores Originais | | |
|--------------|----------------------|-------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | pH da solução aquosa | Tempo de Agitação | Volume da solução ext. | pH da solução aquosa | Tempo de Agitação (min) | Volume da solução ext. (mL) |
| E1 | - | - | - | 4 | 1 | 8 |
| E2 | + | - | - | 7 | 1 | 8 |
| E3 | - | + | - | 4 | 2 | 8 |
| E4 | + | + | - | 7 | 2 | 8 |
| E5 | - | - | + | 4 | 1 | 10 |
| E6 | + | - | + | 7 | 1 | 10 |
| E7 | - | + | + | 4 | 2 | 10 |
| E8 | + | + | + | 7 | 2 | 10 |

2.5. Método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

Amostras de solo contendo 4 g (condicionado com 1% (m/m) de biocarvão e sem adição de biocarvão), foram adicionadas em tubos de polipropileno do tipo Falcom de

fundo cônico com capacidade de 50 mL e fortificadas com 1 mL da solução do herbicida na concentração de 2 mg L⁻¹. Depois da fortificação, os tubos foram agitados por 15 segundos a mão para obter maior homogeneidade e deixados em repouso por 48 horas para evaporação do solvente oriundo da solução de trabalho.

O método de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) foi otimizado e validado segundo trabalhos realizados para extração de outros herbicidas no solo por (PASSOS, 2011) (COSTA et al., 2015) (DICK et al., 2009) e (FREITAS, 2015). Foram utilizadas amostras de 4 g de um Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso e arenoso. As amostras eram sem adição de biocarvão e condicionados com 1% de biocarvão, fortificadas ou não com o indaziflam.

O procedimento de extração do indaziflam consistiu em adicionar 4 mL de água Milli Q em pH 7,0 e 10 mL de solução acetonitrila (ACN) /acetato de etila (ACT) (8.1:1.9 mL) como solução extratora. A mistura foi agitada por 2 minutos em vórtex, esfriada a -20 °C por 4 horas em um freezer, visando o congelamento da fase aquosa. O sobrenadante (fase orgânica) foi passado por um papel de filtro contendo 1 g de Na₂SO₄. A fase congelada foi lavada com 2 mL de acetonitrila esfriada a -20 °C. O solvente foi evaporado em rotoevaporador (Fisatom model 802, São Paulo) a 105 R.P.M., Banho termostático a 50 °C (Technal TE-184, São Paulo, Brasil) à secura e recuperado em 1,5 mL de acetonitrila, filtrado em membrana de 0,45 micrômetros e analisado por CLAE-Uv/vis.

2.6. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (modelo Shimadzu LC - 20AT) equipado com detector UV-Vis (modelo Shimadzu SPD- 20AT). Coluna de fase reversa C18 de aço inox (Shimadzu VP-ODS) com comprimento de 150 mm e diâmetro interno de 4,6 mm, empacotado com partículas de 4,6 ± 0,3 µm de diâmetro, e forno à temperatura de 30 °C. As condições cromatográficas otimizadas foram obtidas por um planejamento univariado, no qual se procurou obter respostas cromatográficas com maiores áreas, maiores simetrias de pico e menor tempo de retenção. As variáveis avaliadas para a escolha das melhores condições foram as diferentes composições da fase móvel, a temperatura do forno, a vazão da fase móvel, o volume de injeção, comprimento de onda. Os melhores resultados foram obtidos injetando 20 microlitros de amostra usando como fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01%

de ácido acético) a uma proporção de 60:40, temperatura do forno de 30 °C e comprimento de onda de 190 nm.

A quantificação do indaziflam nas amostras de solo foi determinada pelo método de padronização externa. Este método consistiu em analisar soluções padrão de indaziflam em diferentes concentrações e construir a curva analítica relacionando à área do pico no tempo de retenção (t_R) do analito à sua respectiva concentração. A curva foi obtida por meio das análises das soluções-padrão do herbicida preparadas em acetonitrila, na faixa de 0,2 e 4,5 mg L⁻¹ em três replicatas para cada concentração. A identificação foi realizada pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico de indaziflam.

2.7. Validação do Método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

A metodologia utilizada foi validada mediante as principais figuras de mérito: seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, exatidão e precisão (repetitividade e precisão intermediária), fator de enriquecimento e efeito de matriz, segundo os órgãos regulamentadores como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2011), o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2011), além do artigo de Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos (RIBANI et al., 2004) e o capítulo de validação do livro de LANÇAS, 2004.

2.7.1. Seletividade

A seletividade do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis foi validada pela comparação dos cromatogramas de extratos obtidos pelo método otimizado, da matriz isenta do herbicida com o cromatograma da matriz fortificada com o indaziflam.

2.7.2. Linearidade de resposta da faixa de trabalho

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela análise de regressão dos dados cromatográficos em função da concentração do herbicida em solvente orgânico na faixa de 0,2 a 4,5 mg L⁻¹. Para isto injetou-se soluções contendo o indaziflam nas concentrações de 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5 mg L⁻¹ em acetonitrila. Com

as áreas obtidas para cada concentração foi construída a curva analítica. A qualidade da regressão foi avaliada pelo coeficiente de determinação e pela análise dos resíduos.

2.7.3. *Linearidade do método*

Para avaliar a linearidade do método foram fortificadas amostras dos solos argiloso e arenoso, condicionados com biocarvão e sem biocarvão nas concentrações de 0,2; 0,5; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; e 6,0 mg kg⁻¹ de indaziflam e submetidas ao método de extração ESL/BT-CLAE-UV/Vis otimizado. Com as áreas obtidas para cada concentração foi construída a curva analítica para cada solo. A linearidade do método foi avaliada por regressão linear obtida para cada solo e pela análise dos resíduos.

2.7.4. *Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)*

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos segundo RIBANI et al., 2004. O LD representa a concentração mínima da substância de interesse que é possível ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão, determinada pela razão da estimativa do desvio-padrão (s) da resposta analítica gerada pelo branco, pela inclinação da curva analítica (S), multiplicando esta razão por 3,3 (Equação 1).

$$LD = 3,3 \times s/S \quad \text{Equação 1.}$$

O LQ representa a quantidade mínima da substância de interesse possível de ser quantificada com exatidão e foi determinado usando os mesmos parâmetros adotados para o LD, porém a relação desvio/inclinação foi de 10:1 (Equação 2).

$$LQ = 10 \times s/S \quad \text{Equação 2.}$$

2.7.5. *Exatidão do método*

A exatidão expressa concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência. Foi avaliada em ensaios de recuperação (%R) (RIBANI et al., 2004). As amostras de solos (condicionado com biocarvão e na ausência

do mesmo) foram fortificadas em três níveis de concentração: 1, 3 e 5 vezes o limite de quantificação (0,5; 1,5 e 2,5 mg kg⁻¹), em triplicatas, e submetidas ao método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado.

2.7.6. Precisão do método

A precisão representa a dispersão de resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. Neste estudo foi expressa pela repetitividade e pela precisão intermediária (LANÇAS, 2004). Foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV, expresso em %) (Equação 3), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), obtido da seguinte forma (INMETRO, 2011):

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 3.}$$

Onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

2.7.6.1. Repetitividade do método

A repetitividade é a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, realizados por um mesmo analista utilizando a mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo. Para determinar a repetitividade foram fortificadas amostras em três níveis de concentração (0,5; 1,5 e 2,5 mg kg⁻¹) e posteriormente determinou-se o coeficiente de variação em sete repetições sendo que toda a preparação das amostras foi realizada em um único dia.

2.7.6.2. Precisão intermediária do método

A precisão intermediária indica as variações dentro do laboratório, como diferentes dias, diferentes analistas, e equipamentos ou uma combinação destes fatores. Foi avaliada por meio do estudo de repetitividade ao longo de três dias não consecutivos (1º, 3º e 5º dias) em três níveis de concentração (0,5; 1,5 e 2,5 mg kg⁻¹) e sete repetições para um mesmo analista e os mesmos equipamentos. O parâmetro adotado para avaliação foi o coeficiente de variação (CV) referentes as áreas cromatográficas obtidas nas análises.

2.7.7. Fator de enriquecimento (FE)

Para determinar o fator de enriquecimento da técnica de ESL/PBT foram fortificadas amostras no nível de concentração de 1,5 mg kg⁻¹ em solo condicionado com biocarvão e na ausência do mesmo. Os ensaios foram conduzidos em triplicata. A partir da curva analítica de indaziflam no solvente (ACN) foram calculadas as concentrações (C_{sol}) dos extratos obtidos após aplicação do método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. O fator de enriquecimento foi obtido usando a Equação 4:

$$FE = \frac{C_{sol}}{C_{fort}} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde C_{sol} é a concentração do analito no extrato obtido pela curva analítica no solvente (em mg L⁻¹) e C_{fort} concentração de fortificação da amostra (mg kg⁻¹). Para transformar a C_{fort} de m/m para m/v, esta foi dividida pela densidade do solo (considerada 1 kg L⁻¹).

2.7.8. Efeito de matriz

O efeito de matriz na resposta cromatográfica de extratos obtidos do método de ESL/PBT de indaziflam em amostras de solo foi determinado por comparação da resposta cromatográfica destas com as de solução padrão do herbicida em solvente orgânico. Foram obtidas curvas analíticas de amostras dos solos (Latosolo Vermelho-Amarelo (argiloso e arenoso) puros e condicionados com 1% de biocarvão, contaminados com o indaziflam nas concentrações de 0,2; 0,5; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; e 6,0 mg kg⁻¹. As curvas analíticas no solvente puro foram de 0,2; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; e 4,5 mg L⁻¹. O efeito de matriz foi determinado pela razão das inclinações das curvas analíticas preparadas na matriz do solo e no solvente puro (Equação 5):

$$ra = \frac{Sm}{Ss} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde ra é o efeito de matriz, S_m é o coeficiente angular da curva obtida de amostras de solo contaminado e S_s o coeficiente angular da curva obtida de soluções padrão em solvente puro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Condições cromatográficas

As condições cromatográficas para análise do indaziflam foram estabelecidas por um planejamento univariado. Foram observadas as melhores condições em função da melhor resposta cromatográfica, isto é, maior área do pico, melhor simetria do pico e menor tempo de retenção. Nas condições cromatográficas escolhidas foi possível identificar o pico atribuído ao indaziflam, em solvente orgânico, com boas características e o tempo de retenção igual a 4,6 min (Figura 2).

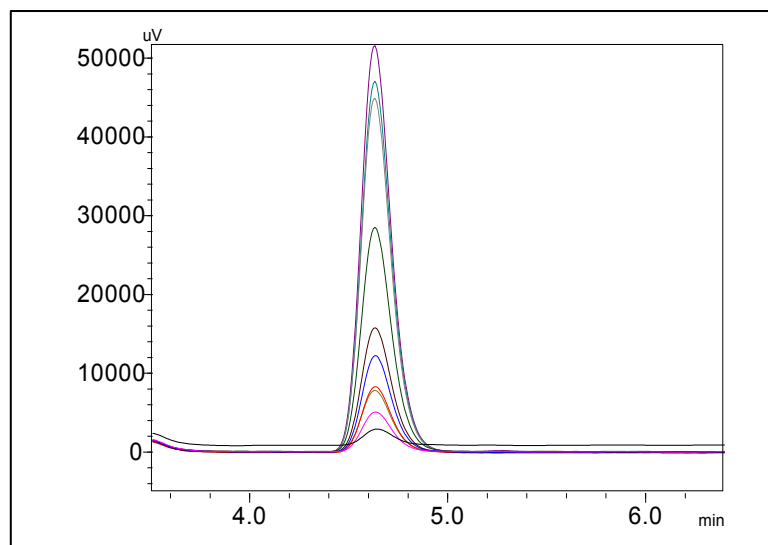


Figura 2. Cromatograma da solução padrão de indaziflam, em várias concentrações em acetonitrila nas condições ótimas, pico atribuído ao indaziflam.

As condições cromatográficas estabelecidas como ótimas para a análise do indaziflam estão na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros cromatográficos adotados para análise do indaziflam em CLAE-UV/Vis.

| Variável | Valor adotado |
|--------------------------|--|
| Composição da fase móvel | Acetonitrila: Água 0,01% Ac Acético 60 : 40 (V/V) |
| Tempo total de análise | 6,5 min |
| Temperatura do forno | 30 °C |
| Comprimento de onda | 190 nm |
| Tempo de retenção | 4,6 min |
| Volume injetado | 20 µL |
| Vazão | 1 mL min ⁻¹ |

3.2. Otimização do método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

Uma vez estabelecidas as condições cromatográficas adequadas, procurou-se estabelecer as melhores condições do método de extração para extração e análise do indaziflam nas amostras de solo condicionadas ou não com biocarvão. Na Figura 3, estão representados os diagramas de Pareto para os efeitos das variáveis pH, tempo de agitação e volume da solução extratora e suas interações, na extração de indaziflam do Latossolo Vermelho-Amarelo arenoso e argiloso com e sem biocarvão.

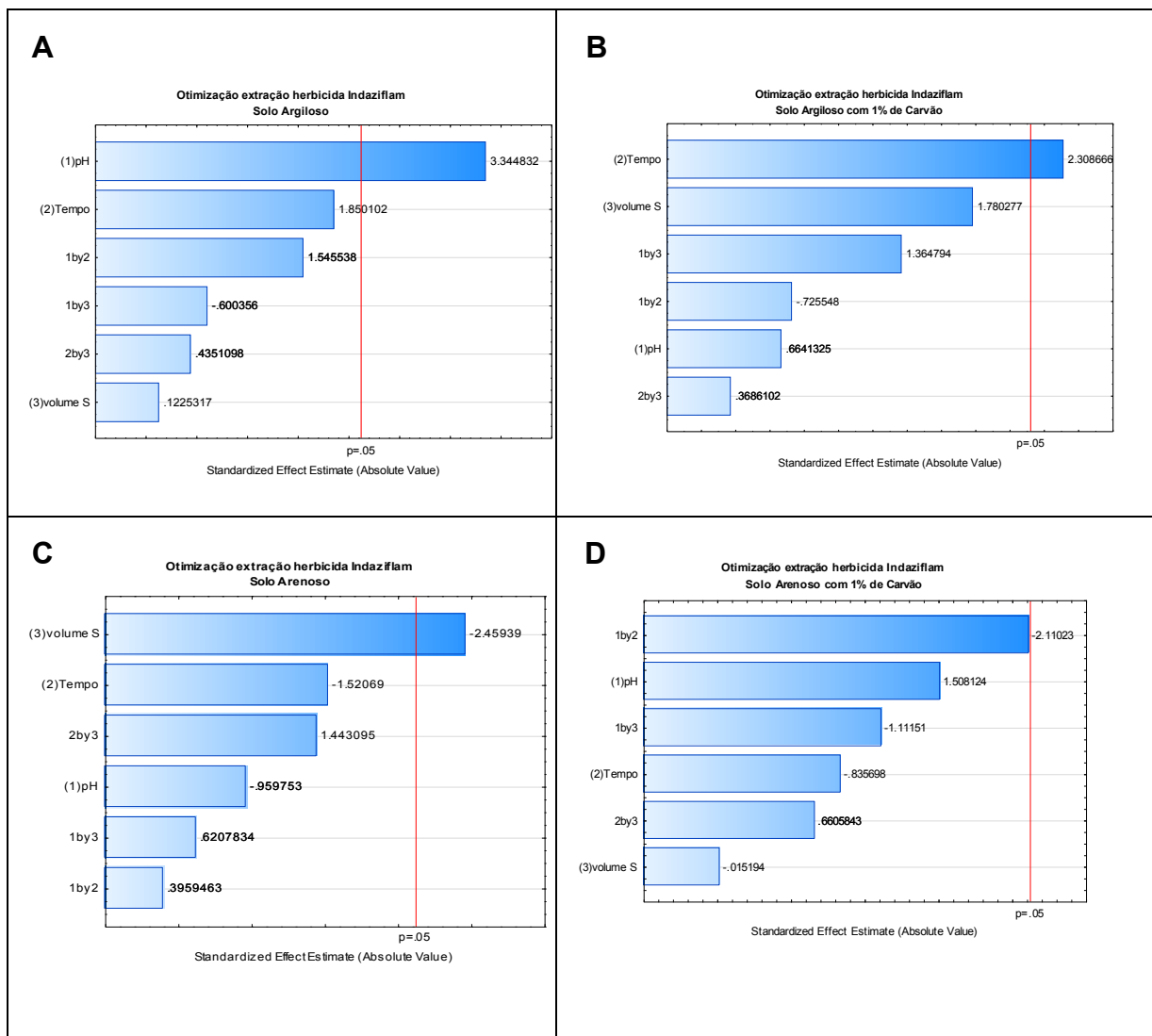


Figura 3. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: pH (1), tempo de agitação (2) e a razão volume da solução extratora pela massa de amostra (3), sobre a extração do herbicida indaziflam de amostras de solo argiloso sem adição de biocarvão (**A**) e solo argiloso com adição de biocarvão (**B**), solo arenoso sem adição de biocarvão (**C**) e solo arenoso com adição de biocarvão (**D**) usando ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Pela análise dos diagramas verificou-se que para o solo argiloso sem a adição de biocarvão (Figura 3A) apenas o pH apresentou efeito significativo sobre a extração do indaziflam ao nível de 95% de confiança ($\alpha < 0,05$). Isto confirma a menor solubilidade do indaziflam em pH 7 do que em pH 4. Quando se observa este mesmo solo com adição de biocarvão (Figura 3B), o tempo de agitação passa a ser a variável que influencia com melhor efeito a extração do herbicida. Esse resultado pode estar relacionado com o maior poder adsorptivo do biocarvão.

O pH tem influência sobre o comportamento do indaziflam por se tratar de um herbicida classificado como ácido fraco ($pK_a = 3,5$) (INOUE et al., 2003; PALMA, 2015).

Com o aumento do pH a solubilidade em água do indaziflam é diminuída. Com isso maior quantidade de indaziflam é extraída pela fase orgânica.

Quando se adicionam compostos orgânicos como o biocarvão em um solo que já possui granulometria argilosa, espera-se maior sorção de herbicidas. Os compostos orgânicos apresentam acentuada capacidade de sorver herbicidas (BARRIUSO et al., 2010). Essa pronunciada reatividade dos compostos orgânicos está relacionada principalmente com sua elevada área superficial específica e a presença de vários grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas, aminas e estruturas alifáticas e aromáticas (LIAO et al., 2014). No entanto, seu papel é dependente da sua concentração no solo e a composição química pode variar significativamente e, assim, influenciar a natureza e extensão da sorção de herbicidas (DUROVIĆ et al., 2008). De modo geral, quando se observa sorção mais alta de herbicidas em função de compostos orgânicos, a agitação das amostras de solos tende a reverter o processo facilitando a extração do mesmo.

Na análise dos efeitos dos fatores na resposta cromatográfica (áreas) de indaziflam para solo arenoso sem a adição de biocarvão (Figura 3C) ficou claro que apenas o volume da solução extratora apresentou efeito significativo na extração do herbicida. Deste modo, o aumento da eficiência de extração foi observado quando se diminuiu a razão do volume da solução extratora (ACN/ ACT) corroborando com o trabalho publicado por (COSTA et al., 2015) para a quantificação do fomesafen em amostras de solos. Entretanto, para o solo arenoso com adição de biocarvão (Figura 3D) não se constatou diferenças estatísticas entre os parâmetros analisados. Todavia, percebe-se que o maior pH contribuiu para melhor extração do indaziflam.

De modo geral, as melhores condições experimentais aplicando o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis para os solos argilosos sem biocarvão e condicionados com biocarvão foram: pH da solução aquosa igual a 7, tempo de agitação 2 minutos e volume da solução extratora 10 mL razão de acetonitrila (ACN) / acetato de etila (ACT) (8,1:1,9 mL). Entretanto para os solos arenosos sem biocarvão e condicionados com biocarvão foram: pH da solução aquosa igual a 7, tempo de agitação 1 minuto e volume da solução extratora 8 mL razão acetonitrila (ACN) /acetato de etila (ACT) (6,5:1,5 mL) (Ver Tabela 2).

3.3. Validação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis

3.3.1. Seletividade

A seletividade do método utilizado para determinação do indaziflam foi verificada pela comparação dos cromatogramas obtidos do extrato da ESL/PBT em solos fortificados e não fortificados com o indaziflam. Na Figura 4A, são apresentados os cromatogramas dos extratos das matrizes do solo argiloso sem biocarvão, sem o herbicida e as matrizes com o herbicida. A mesma comparação foi feita para o extrato do solo argiloso com biocarvão, sem herbicida e as matrizes com o herbicida (Figura 4B). Na Figura 4C, são apresentados os cromatogramas dos extratos das matrizes do solo arenoso sem biocarvão, sem o herbicida e as matrizes com o herbicida. A mesma comparação foi feita para o extrato do solo arenoso com biocarvão sem herbicida e o extrato com o herbicida (Figura 4D).

Nestes não foi observada a presença de picos interferentes para o tempo de retenção do indaziflam que foi aproximadamente 4,6 min, mostrando que o método é seletivo para análise de indaziflam nos solos LVA argiloso e LVA arenoso, condicionados ou não com 1% (m/m) de biocarvão.

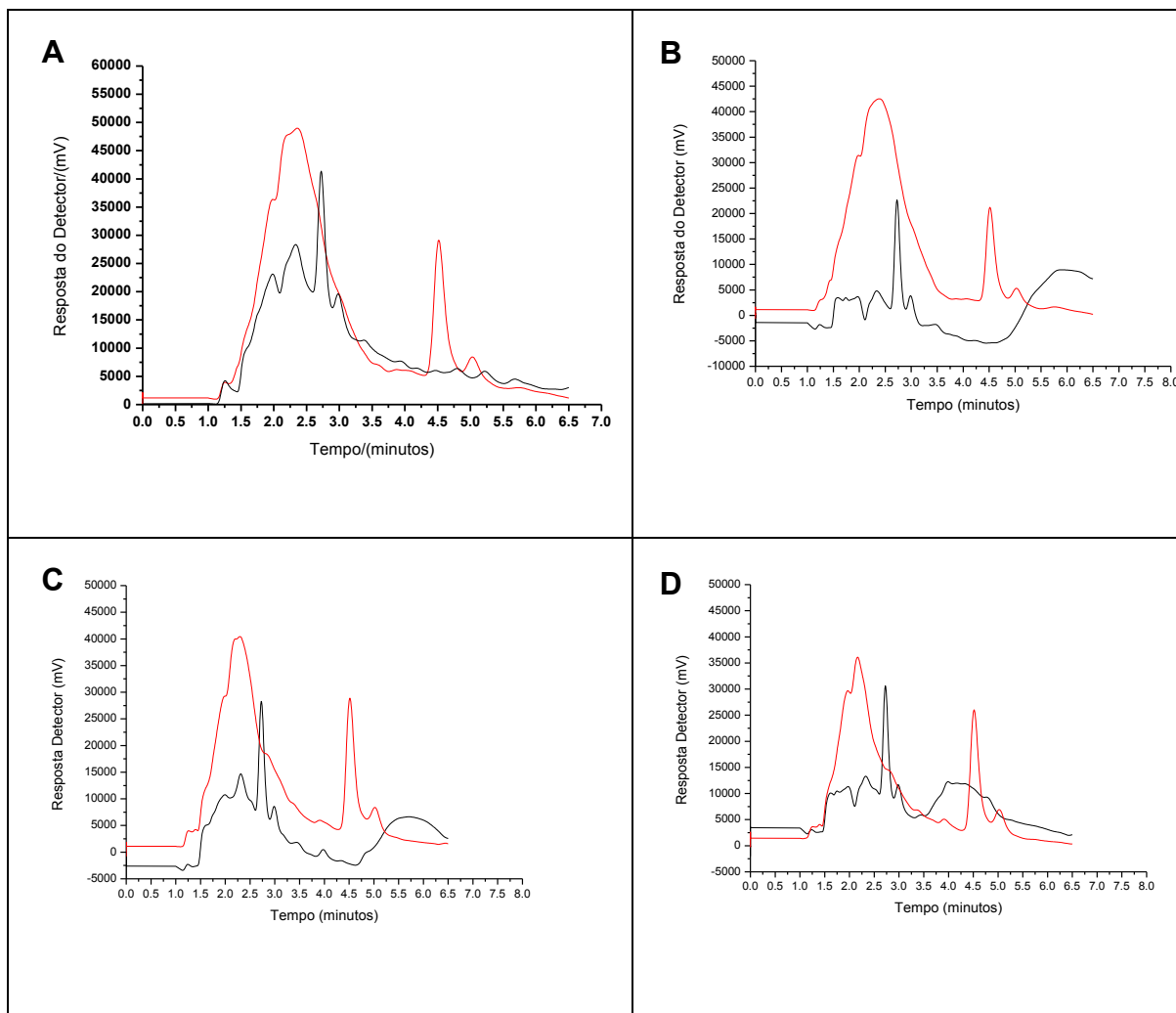


Figura 4. Cromatogramas de extratos obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. **A)** solo LVA argiloso sem biocarvão, **B)** solo LVA argiloso com 1% de biocarvão, **C)** solo arenoso sem biocarvão e **D)** solo arenoso com 1% de biocarvão; linhas vermelhas – fortificados com o herbicida indaziflam ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e linhas pretas - isento de herbicidas.

3.3.2. Linearidade de resposta da faixa de trabalho

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela curva analítica preparada em acetonitrila (Figura 5A) com dez concentrações do padrão de indaziflam na faixa de $0,2$ a $4,5 \text{ mg L}^{-1}$. Foi obtido um coeficiente de determinação de $0,99$ na regressão linear com resultados diretamente proporcionais à concentração do composto em análise, dentro da faixa de estudo. Para avaliar as incertezas do modelo de regressão foi plotado o gráfico de resíduos na Figura 5B, apresentando uma distribuição aleatória indicando bom ajuste do modelo aos dados obtidos. Os dados da regressão linear dos dados estão na Tabela 4.

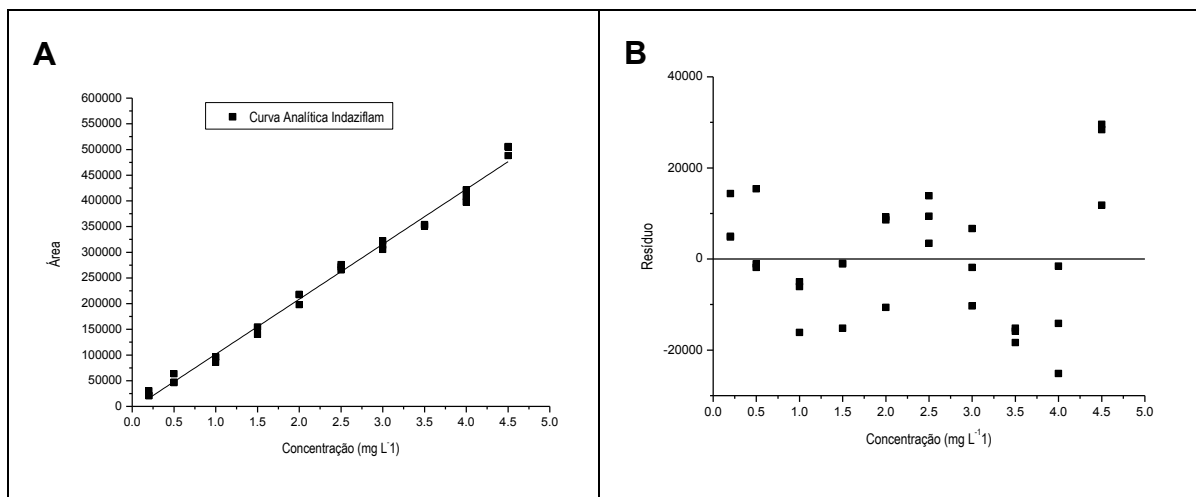


Figura 5. Curva analítica do Indaziflam em Acetonitrila (A) e gráfico de resíduos da curva analítica de indaziflam preparada em acetonitrila (B).

Tabela 4. Parâmetros da equação de regressão linear e limites de detecção e quantificação da curva preparada em acetonitrila.

| a (coeficiente linear) | b (coeficiente angular) | r^2 | r | LD mg L ⁻¹ | LQ mg L ⁻¹ |
|------------------------|-------------------------|---------|------------|--------------------------|--------------------------|
| -5437,35 | 107045,59 | 0,99207 | 0,99602711 | 0,15 | 0,44 |

3.3.3. Linearidade do método

A linearidade do método foi determinada pela injeção dos extratos das amostras (solo LVA argiloso e solo LVA arenoso condicionado com biocarvão e na ausência do mesmo) fortificadas em sete níveis de concentrações (0,2; 0,5; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; e 6,0 mg kg⁻¹) do indaziflam e extraídas pelo método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis. As áreas dos picos atribuídos ao indaziflam foram proporcionais às concentrações do analito de interesse demonstrando a linearidade do método dentro da faixa de estudo, como se pode observar na Figura 6 e Figura 7. Os coeficientes de determinação apresentaram valores maiores que 0,99. Em razão disso, as curvas analíticas obtidas podem ser aplicadas para quantificação dos analitos (ANVISA 2011; INMETRO 2011; e RIBANI et al., 2004). A qualidade das curvas foi avaliada com os gráficos de resíduos e as incertezas dos modelos de regressão. Os gráficos de resíduos apresentaram distribuição aleatória o que caracteriza comportamento homoscedástico e bom ajuste dos modelos. Na Figura 6 são apresentados os resultados para o solo argiloso e na Figura 7 para o solo arenoso.

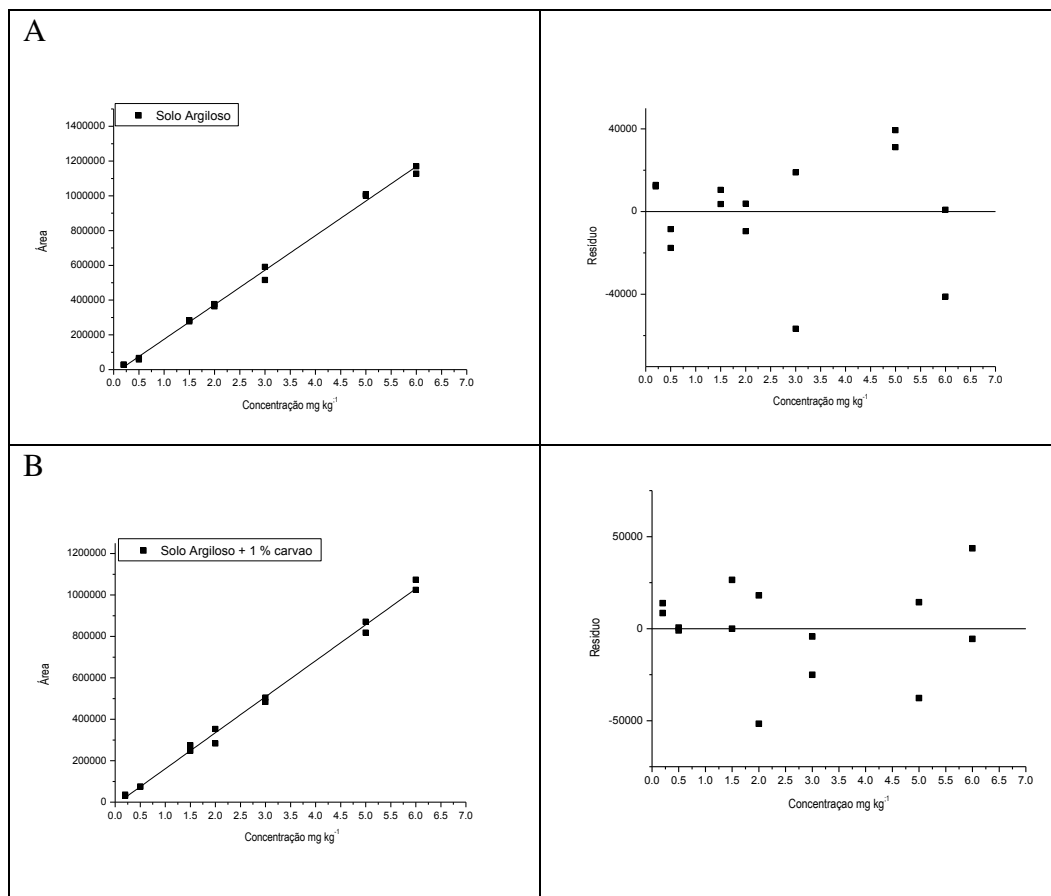


Figura 6. Curvas analíticas de extratos obtidos da aplicação do método ESL/PBT de amostras de solo fortificadas em diferentes concentrações (0,2 a 6.0 mg kg⁻¹): **(A)** Solo LVA argiloso, **(B)** Solo LVA argiloso + 1% biocarvão. Ao lado de cada gráfico estão os respectivos gráficos dos resíduos.

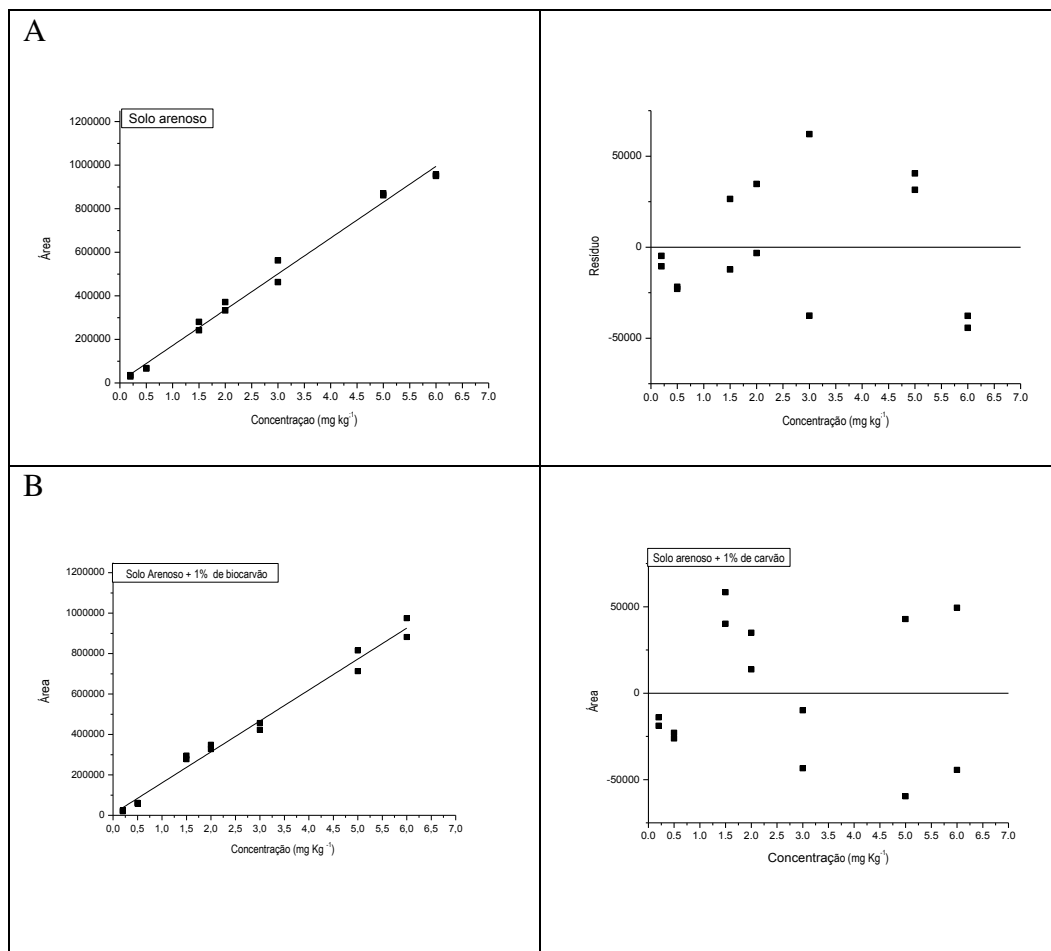


Figura 7. Curvas analíticas de extratos obtidos da aplicação do método ESL/PBT de amostras de solo fortificadas em diferentes concentrações (0,2 a 6,0 mg kg⁻¹). **(A)** Solo LVA Arenoso e **(B)** Solo LVA Arenoso + 1% de biocarvão. Ao lado de cada gráfico estão os respectivos gráficos dos resíduos.

O coeficiente de determinação (r^2) permite estimar a qualidade de uma curva analítica, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Os parâmetros obtidos para cada curva e seus coeficientes de determinação (r^2) e correlação (r) estão na Tabela 5. Todos os coeficientes de determinação apresentaram valores maiores que 0,99; mostrando que as curvas analíticas podem ser aplicadas para quantificação do analito. Além disso, a análise do gráfico dos resíduos mostra dispersão aleatória dos dados demonstrando que os erros são aleatórios e não mostram nenhuma tendência.

Tabela 5. Parâmetros das equações de regressão linear das curvas obtidas com aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar fortificadas com o Indaziflam.

| Matrizes | a (coeficiente linear) | b (coeficiente angular) | r² | r |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------|
| Solo LVA Argiloso | -24167,63 | 198822,11 | 0,9959 | 0,9979 |
| Solo LVA Argiloso + 1% Biocarvão | -12536,12 | 173749,19 | 0,9954 | 0,9977 |
| Solo LVA Arenoso | 7068,97 | 164560,59 | 0,9902 | 0,9951 |
| Solo LVA Arenoso + 1% biocarvão | 7504,31 | 153044,22 | 0,9944 | 0,9972 |

3.3.4. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os parâmetros limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos das curvas analíticas dos herbicidas, nas diferentes matrizes do solo, determinados pela relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta do branco e a inclinação da curva analítica, através das Equações (1) e (2). Os dados estão representados na Tabela 6.

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do indaziflam em amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar observados utilizando o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

| Matrizes | LD (mg kg⁻¹) | LQ (mg kg⁻¹) |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Solo LVA Argiloso | 0,19 | 0,59 |
| Solo LVA Argiloso + 1% Biocarvão | 0,21 | 0,65 |
| Solo LVA Arenoso | 0,14 | 0,43 |
| Solo LVA Arenoso + 1% Biocarvão | 0,16 | 0,49 |

Os valores de LD e LQ obtidos, pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/vis proposto, na matriz do solo foram semelhantes aos encontrados nos solos condicionados com 1% de biocarvão. Os limites de detecção e quantificação podem ser também calculados pela relação sinal/ruído do cromatograma. Nestas condições o LD e LQ do método foram 0,02 mg kg⁻¹ e 0,07 mg kg⁻¹.

3.3.5. Exatidão do método

A exatidão foi avaliada em amostras de solos (LVA Argiloso e solo LVA Arenoso condicionados com biocarvão e na ausência do mesmo) fortificadas em três níveis de concentração: 1, 3 e 5 vezes o limite de quantificação (0,5; 1,5 e 2,5 mg kg⁻¹) e submetidas ao método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis. As porcentagens de recuperação e os coeficientes de variação estão em conformidade com o guia de validação (INMETRO, 2011) e o artigo (RIBANI et al., 2004), com intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduo entre 70 e 120% e coeficientes de variação inferiores a 20%. Neste trabalho foram encontradas porcentagens de recuperação entre 79,56 e 106,41% e coeficientes de variação entre 0,9 e 14,4% (Tabela 7).

Tabela 7. Porcentagens de recuperação e coeficientes de variação obtidos pelas análises dos extratos das amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar em três replicatas e fortificadas em três níveis e cada um deles em triplicata.

| Matrizes | mg kg ⁻¹ | % R | % CV |
|---|---------------------|--------|------|
| Solo *LVA Argiloso | 0,5 | 84,63 | 1,4 |
| | 1,5 | 87,63 | 2,8 |
| | 2,5 | 96,29 | 4,9 |
| Solo *LVA Argiloso + 1% de Biocarvão | 0,5 | 85,85 | 2,5 |
| | 1,5 | 90,28 | 11,0 |
| | 2,5 | 88,53 | 0,9 |
| Solo *LVA Arenoso | 0,5 | 88,97 | 4,9 |
| | 1,5 | 106,41 | 3,3 |
| | 2,5 | 100,86 | 14,4 |
| Solo *LVA Argiloso + 1% de Biocarvão | 0,5 | 86,83 | 4,0 |
| | 1,5 | 101,60 | 8,0 |
| | 2,5 | 79,56 | 14,4 |

*LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo

3.3.6. Precisão do método

A precisão do método foi avaliada pela repetitividade e pela precisão intermediária.

3.3.6.1. Repetitividade do método

A repetitividade foi determinada fortificando amostras em três níveis de concentração (0,5; 1,5 e 2,5 mg kg⁻¹) e posteriormente determinou-se o coeficiente de variação em sete repetições sendo que toda a preparação das amostras foi realizada em um único dia. Os resultados apresentados na Tabela 8, indicam concordância entre os resultados das análises realizadas, com coeficientes de variação das áreas cromatográficas entre 2 e 12%. Assim o método proposto de ESL/PBT-CLAE/UV-Vis possui boa repetitividade já que os valores encontrados estão abaixo de 20% (RIBANI et al., 2004).

Tabela 8. Área média dos picos atribuídos ao indaziflam e coeficientes de variação obtidos para análise das amostras de solos LVA argiloso e LVA arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar.

| Matrizes | Concentração mg kg ⁻¹ | 1º dia | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------|--------|
| | | Média das Áreas | % CV | % R |
| Solo LVA Argiloso | 0,5 | 82162 | 2,0 | 85,70 |
| | 1,5 | 247418 | 3,7 | 88,00 |
| | 2,5 | 451976 | 4,1 | 96,94 |
| Solo LVA Argiloso + 1% Biocarvão | 0,5 | 84025 | 4,1 | 87,71 |
| | 1,5 | 267363 | 8,0 | 95,17 |
| | 2,5 | 443784 | 6,6 | 95,18 |
| Solo Arenoso | 0,5 | 84906 | 3,5 | 88,66 |
| | 1,5 | 295337 | 6,2 | 105,24 |
| | 2,5 | 473917 | 10 | 101,68 |
| Solo LVA Arenoso + 1% Biocarvão | 0,5 | 84889 | 3,3 | 88,64 |
| | 1,5 | 280242 | 12 | 99,81 |
| | 2,5 | 394271 | 7,7 | 84,49 |

3.3.6.2. Precisão intermediária do método

A precisão intermediária determinada considerando as porcentagens de recuperação (% R) do indaziflam em cada solo e o coeficiente de variação (% CV) em três dias não consecutivos (1º, 3º e 5º dias) são apresentados na Tabela 9. Como se pode observar, os coeficientes de variação estão entre 3,5 e 13,6%, sendo menores que 20% o que indica boa precisão intermediária segundo RIBANI et al. (2004).

Tabela 9. Área média dos analitos e coeficientes de variação (%CV) obtidos para análise das amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar, fortificadas em três níveis de concentração, com sete replicatas em cada nível, diferentes dias (1^o, 2^o e 3^o).

| Matrizes | Concentração mg kg ⁻¹ | Média das áreas | | | Média | % CV |
|--|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|------|
| | | 1 ^o dia | 2 ^o dia | 3 ^o dia | | |
| Solo LVA Argiloso | 0,5 | 82162 | 78966 | 83440 | 81523 | 6,9 |
| | 1,5 | 247418 | 236115 | 238816 | 240783 | 8,9 |
| | 2,5 | 451976 | 375277 | 487523 | 438259 | 12,1 |
| Solo LVA Argiloso + 1% Biocarvão | 0,5 | 84025 | 83833 | 85667 | 84508 | 3,5 |
| | 1,5 | 267363 | 234503 | 231566 | 244477 | 9,9 |
| | 2,5 | 443784 | 375277 | 477598 | 432220 | 13,6 |
| Solo Arenoso | 0,5 | 84906 | 92149 | 86111 | 87722 | 5,2 |
| | 1,5 | 295337 | 279169 | 272189 | 282232 | 5,6 |
| | 2,5 | 473917 | 407579 | 397162 | 426219 | 12,8 |
| Solo LVA Arenoso + 1% Biocarvão | 0,5 | 84889 | 92149 | 83430 | 86823 | 5,8 |
| | 1,5 | 280242 | 279168 | 269259 | 276223 | 7,7 |
| | 2,5 | 394271 | 407579 | 386683 | 396178 | 10,4 |

3.3.7. Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento teórico foi de 2,66, na Tabela 10 são apresentados os fatores de enriquecimento de cada substrato calculados pela Equação 4. Os resultados mostraram valores próximos ao FE teórico e não apresentam tendência quanto às propriedades físico químicas do herbicida e dos solos.

Tabela 10. Fatores de enriquecimento e razão dos efeitos de matriz obtidas pela aplicação do método ESL/BT-CLAE-UV/Vis em amostras de solos argiloso e arenoso sem condicionar e condicionado com 1% de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar.

| Matrizes | Fator de Enriquecimento (FE) | Razão de Efeito de Matriz (ra) |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Solo LVA Argiloso | 2,34 | 2,9 |
| Solo LVA Argiloso + 1% Biocarvão | 2,55 | 2,5 |
| Solo LVA Arenoso | 2,80 | 2,4 |
| Solo LVA Arenoso + 1% Biocarvão | 2,66 | 2,2 |

3.3.8. Efeito de Matriz

O efeito de matriz foi avaliado pela razão dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas das respostas cromatográficas de extratos orgânicos de solos fortificados com indaziflam e submetidos à ESL/PBT e das respostas cromatográficas de soluções padrão em solvente, calculadas por meio da Equação 5. As razões próximas ou iguais a um (1,00), são indicativos de uma baixa (ou ausência de) interferência da matriz na resposta do analito (DE ARAGÃO et al., 2009). Na tabela 10 pode-se observar que os resultados encontrados são diferentes de um, o que indica grande efeito da matriz.

Na figura 8 estão representadas as curvas analíticas das análises cromatográficas de indaziflam no solo LVA argiloso, solo LVA arenoso e nestes condicionados com 1% de biocarvão. Em cada gráfico, as curvas analíticas foram obtidas em solventes puros e em extratos obtidos da ESL/PBT das matrizes, os coeficientes angulares e lineares estão na tabela 5. Quando apenas o coeficiente angular (a) nas duas curvas analíticas para o mesmo agrotóxico é diferente, significa que os componentes das matrizes presentes nos extratos introduzem um erro sistemático proporcional que pode ser calculado pela razão ra expressa como AX_{pm} / AX_{ps} (pm = padrão em extratos da matriz, ps = padrão em solvente puro) (PINHO et al., 2009). Pode-se observar que a presença de biocarvão na matriz do solo não apresentou grandes variações no coeficiente angular da curva analítica.

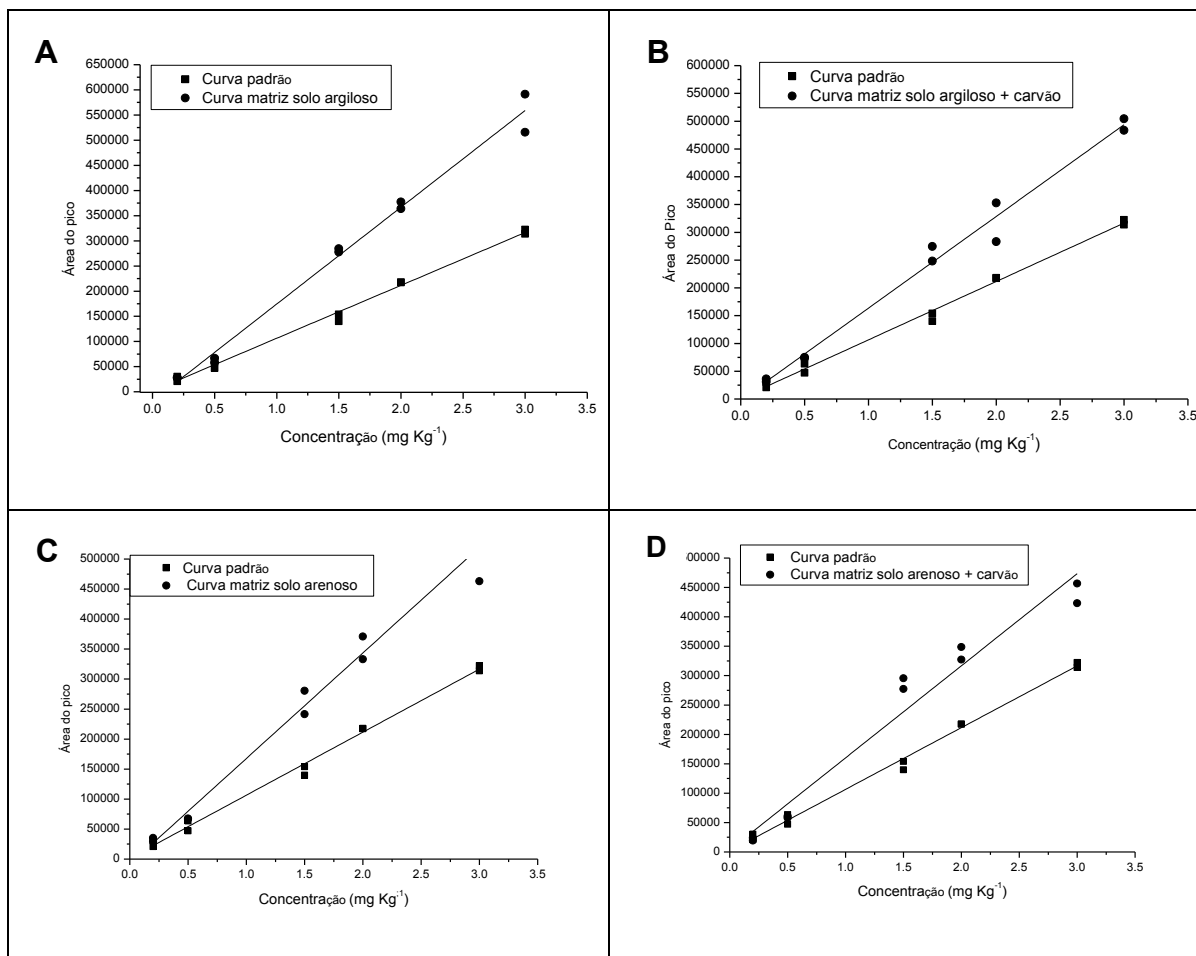


Figura 8. Curvas analíticas preparadas em acetonitrila e na matriz dos solos avaliados pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. (A) solo LVA argiloso, (B) solo LVA argiloso com 1% de Biocarvão, (C) solo LVA arenoso, (D) solo LVA arenoso com 1% de biocarvão pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

4. CONCLUSÃO

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis foi seletivo, preciso e exato para identificação e quantificação de resíduos de indaziflam em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso e arenoso, condicionadas ou não com biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar.

5. REFERÊNCIAS

ALONSO, D. G.; OLIVEIRA, R. S.; HALL, K. E.; KOSKINEN, W. C.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Changes in sorption of indaziflam and three transformation products in soil with aging. *Geoderma*, v. 239–240, p. 250–256, 2015a.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE n 899, 29 de maio de 2011, p. 1–15, 2003.

BARRIUSO, E.; ANDRADESM, S.; BENOIT, P.; HOUOT, S. Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: experimental data and modelling approach. **Biogeochemistry**, v. 106, n. 1, p. 17–33, 2010.

CARLES, L.; JOLY, M.; JOLY, P. Mesotrione herbicide: efficiency, effects and fate in the environment after 15 years of agricultural use. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 45, n. 9, 2017.

CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; URAS, Ü.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. 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, n. March 2016, p. 24–32, 2012.

CLARK, M.; TILMAN, D. Comparative analysis of environmental impacts of agricultural production systems, agricultural input efficiency, and food choice. **Environmental Research Letters**, v. 12, n. 6, 2017.

COSTA, A. I. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; DE ASSIS, R. C.; DOS SOARES, C. E. S.; DA SILVA, A. A.; BELLATO, C. Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 5, p. 3457–3466, 2015.

DE ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. D. C.; DE ANDRADE, J. B. Validação de métodos cromatográficos de análise- Um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da “química verde” na determinação de metilxantinas em bebidas. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2476–2481, 2009.

DICK, D. P.; SILVA, L. B. DA; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do Sul do Brasil por técnicas

convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2289–2296, 2009.

DUROVIĆ, R.; GAJIC-UMILJENDIC, J.; DORDEVIC, T. Effects of Organic Matter and Clay Content in Soil on Pesticide Adsorption Processes. **Pesticide and Phytoremediation**. 2009;24:51–57.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro. 212p. 1997.

FREITAS, M.R. **Condicionamento de um latossolo vermelho com carvão de biomassa de cana-de-açúcar na retenção do clomazone**. 2015. Dissertação Mestrado. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa (UFV). 123p.

GONZÁLEZ-DELGADO, A.M.; ASHIGH, J.; SHUKLA, M.K.; PERKINS, R. Mobility of indaziflam influenced by soil properties in a semi-arid area. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5, p. 1–12, 2015.

HEITKOETTER, J.; MARSCHNER, B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production. **Geoderma**, v. 245–246, p. 56–64, 2015.

HENKEL, C.; MULEY, P. D.; ABDOLLAHI, K. K.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. Pyrolysis of energy cane bagasse and invasive Chinese tallow tree (*Triadica Sebifera* L.) biomass in an inductively heated reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 109, p. 175–183, 2016.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008. 2011.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação

de herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, v. 21, p. 313-323, 2003.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8868–8872, 2010.

IUPAC <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1663.htm>, 2010.

KEMMERICH, M.; BERNARDI, G.; ADAIME, M.B.; ZANELLA, R.; PRESTES, O.D. A simple and efficient method for imidazolinone herbicides determination in soil by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1412, p. 82-89, 2015.

LANÇAS FM. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**. RiMa, São Carlos,SP. 2004.

LIAO, R.; REN, S.; YANG, P. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 6, 2014.

PALMA, G.; DEMANET, R.; JORQUERA, M.; MORA, M.L.; BRICEÑO, G.; VIOLANTE, A. 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, 2015.8

PASSOS, A. B. R. J.; FREITAS, M. A. M.; GONÇALVES, V. A.; SILVA, G. S.; DA SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, D. V. Leaching of Sulfentrazone in Soils of Reforestation in Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 1211-1215, 2015.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 987–995, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

VIEIRA, H.P.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, p. 535–540, 2007.

WHITE, P. M.; POTTER, T. L.; LIMA, I. M. Sugarcane and pinewood biochar effects on activity and aerobic soil dissipation of metribuzin and pendimethalin. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 737–744, 2015.

CAPÍTULO 2

ESTIMATIVA DA SORÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLO CONDICIONADO OU NÃO COM BIOCARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MÉTODO BIOLÓGICO

RESUMO

O indaziflam, por ser um herbicida de registro recente no Brasil, torna-se necessário conhecer as suas interações com os atributos dos solos para se recomendar com segurança esse agroquímico quanto à eficiência agrônômica e ambiental. Por outro lado, acredita-se que a incorporação do biocarvão ao solo aumente a capacidade sorçiva do indaziflam aos coloides do substrato, em razão disso, ocorra redução dos riscos de contaminação do ambiente decorrentes do uso desse herbicida. Nesta pesquisa, utilizando-se ensaios biológicos, foi avaliada a sorção do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado com 0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5% (m/m de biocarvão). O biocarvão foi obtido por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. A espécie indicadora da presença do indaziflam utilizada neste estudo foi o *Sorghum bicolor*. Esta espécie foi cultivada em amostras do solo para elaboração das curvas de dose-resposta para as variáveis de intoxicação e o acúmulo de matéria seca da planta indicadora cultivada nos substratos de amostras de solo e de material inerte (areia lavada). Após isso, foram estimadas as doses do indaziflam (C_{50}) que causaram 50% de intoxicação e a dose capaz (C_{50}) de inibir 50% do acúmulo de matéria seca da planta indicadora. A relação de sorção (RS) do herbicida foi estimada pela comparação da relação dos resultados da C_{50} de cada substrato de solo com diferentes concentrações de biocarvão com a C_{50} obtida na areia lavada. Observou-se relação direta entre a dose do biocarvão incorporado ao solo e a sorção do indaziflam pelos coloides do solo.

Palavras-chave: herbicida; bioensaio, C_{50} , impacto ambiental.

ABSTRACT

Indaziflam is a molecule recently registered in Brazil, needs to know its interactions with soil attributes in order to be environmentally safe and agronomically efficient. It is known that the incorporation of biochar into the soil increases the sorption capacity of indaziflam to soil colloids and, therefore, reduces the risk of environmental contamination by the use of this herbicide. In this research using biological experiments, it was evaluated the behavior of indaziflam in a Red-Yellow Latosol conditioned with biochar in concentrations of 0.25, 0.5, 0.75, 1 and 1.5%. The biochar was obtained by pyrolysis of sugarcane bagasse. The indicator plant used was *Sorghum bicolor*. This plant was cultivated in soil samples to build the dose-response curves for the intoxication variables and the accumulation of dry matter that this indicator plant growth in soil and sand substrates. After that, doses of indaziflam (C_{50}) that caused 50% intoxication and the dose capable (C_{50}) of inhibiting 50% of the dry matter accumulation of the indicator plant were estimated. The sorption relation (RS) of the herbicide was estimated by comparing the relationship of the C_{50} results of each soil with different concentrations of charcoal with the C_{50} obtained in the washed sand. It was observed a direct relation between the dose of de biochar incorporated soil and the indaziflam sorption by the soil colloids.

Keywords: herbicide; bioensaio, C_{50} , environmental impact.

1. INTRODUÇÃO

O indaziflam $C_{16}H_{20}FN_5O$ (N-[(1R, 2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um herbicida recomendado para uso em pré-emergência das plantas daninhas. Apresenta longa persistência no solo e atua como inibidor da biossíntese da celulose impedindo a germinação de sementes e o crescimento das espécies vegetais sensíveis (TANCREDO, 2012).

A sorção de herbicidas em solos pode ser estimada mediante ensaios biológicos. Consistem na utilização de espécies vegetais que apresentam alta sensibilidade ao herbicida. Este método têm sido amplamente utilizado em diversas pesquisas no monitoramento de herbicidas no solo (PESSALA et al., 2004). O uso do método biológico tem algumas vantagens em relação aos demais por ter baixo custo, podendo inclusive, em algumas situações, ser mais sensível para detectar baixas concentrações de herbicidas no solo (SANDÍN-ESPAÑA et al., 2011). Os herbicidas são agentes tóxicos, muitas vezes encontrados em concentrações muito baixas no solo, o que dificulta sua quantificação por método químico. Dessa forma, o bioensaio apresenta-se como alternativa ao método químico, permitindo a detecção dos herbicidas mesmo quando este encontra-se em concentrações muito baixas.

Estudos têm demonstrado que o biocarvão, é um material com alta capacidade sortiva, com uma estrutura complexa formada por um empilhamento em camadas de unidades estruturais poliarômáticas e gráficas (SPOKAS, 2009). Tais unidades exibem grandes diferenças em extensão e nível de organização conferindo-lhe características recalcitrantes e resistentes à decomposição biológica (WILSON, 2014; SUN, et al., 2012).

Existem poucos trabalhos relacionados com o comportamento sortivo do indaziflam no solo, portanto é necessário conhecer os processos e a dinâmica desse herbicida no ambiente. Este conhecimento é necessário para definir alternativas para reduzir possíveis problemas de contaminação que o herbicida possa causar. Neste trabalho utilizando ensaio biológico foi avaliada a atividade do biocarvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar por pirólise na sorção do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo arenoso condicionado com diferentes teores de biocarvão (0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5% (m/m). Para interpretar os resultados e extrapolar os dados foi calculada a Relação de Sorção (RS) visando estabelecer recomendações que permitam reduzir os riscos de contaminação de águas subterrâneas pelos agrotóxicos de longo efeito residual, fornecendo dessa maneira uma agricultura mais sustentável.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local e amostras de solo

Para realização desta pesquisa amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) arenoso foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, em áreas sem histórico de utilização de herbicidas. A seguir essas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malhas de 4 mm, caracterizadas física e quimicamente (Tabela 11). A caracterização físico-química das amostras do solo foi realizada no Laboratório de Análises de Solos Viçosa, pela metodologia da EMBRAPA (1997). O biocarvão utilizado para o condicionamento das amostras de solo foi obtido por pirólise do bagaço da cana-de-açúcar, como descrito no Capítulo 1 deste documento (página 15).

Tabela 11. Resultados das análises químicas e físicas do Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado na região de Viçosa avaliado nesta pesquisa.

| Solo | pH H ₂ O | P --mg dm ⁻³ -- | K dm ⁻³ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | SB | (t) | (T) | V | m | MO |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|---|------------------|------------------|------|--------------------|------|------|--------|------|----------------------|
| | | | | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | -----% | | dag kg ⁻¹ |
| LVA _{Viçosa} | 5,70 | 1,80 | 27,00 | 1,6 | 1,0 | 0,00 | 2,6 | 2,67 | 1,15 | 5,31 | 50,0 | 0,00 | 2,18 |
| LVA _{Viçosa} | | Argila | | Silte | | Areia | | Classe Textural | | | | | |
| | | -----% | | -----% | | -----% | | | | | | | |
| | | 25 | | 15 | | 60 | | Arenoso | | | | | |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB) Saturação de Bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação de bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica. LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

2.2. Estudo de sorção

O experimento de sorção foi realizado em casa de vegetação no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 10 x 6 com quatro repetições, onde o fator A representou as doses do indaziflam aplicadas. O fator B os substratos avaliados (amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo sem condicionar e condicionadas com biocarvão nas concentrações de 0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5% (m/m) além do substrato inerte composto por areia lavada. Para a areia ser considerada como material inerte esta passou por um tratamento que consistiu em sua incubação em solução HCl (PA) por 24 horas, diluído em água, numa proporção de 600 mL de ácido para cada 10 L de água (0,7 mol L⁻¹), mantendo-se uma lâmina de 10 cm da solução ácida acima do nível do substrato, em baldes

de polietileno. Em seguida foi feita nova incubação por 36 h com solução de NaOH, e lavagem sequencial com água limpa em abundância até se atingir pH 7,0.

Após o preparo de todos os substratos estes foram colocados em bandejas de dez centímetros de altura preenchidas com 1200 g de cada substrato. A seguir foram realizadas as aplicações do herbicida. Estas foram realizadas utilizando um pulverizador de precisão. Após a aplicação do herbicida os substratos foram homogeneizados e colocados em vasos plásticos contendo 300 g de cada substrato. Esses vasos tinham os fundos vedados para evitar perda do herbicida por lixiviação, sendo em seguida semeado o *Sorghum bicolor* que foi a espécie utilizada como indicadora (BRAGA, 2017) da presença do indaziflam na solução dos (solo) substratos. As doses aplicadas (Tabela 12) foram definidas em ensaios preliminares (GONÇALVES, 2018).

Tabela 12. Dose do indaziflam em g ha^{-1} aplicadas nos substratos (amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo condicionadas ou não como biocarvão e material inerte - areia lavada).

| Material inerte: Areia lavada | Solos |
|--|--|
| Dose indaziflam g ha^{-1} | Dose indaziflam g ha^{-1} |
| 0 | 0 |
| 0,06 | 1 |
| 0,12 | 2 |
| 0,25 | 4 |
| 0,5 | 8 |
| 1,0 | 16 |
| 2,0 | 32 |
| 3,0 | 64 |
| 5,0 | 100 |
| 10,0 | 200 |

Produto comercial (Alion) contendo 500 g L^{-1} de indaziflam

Durante a condução do experimento, os vasos foram irrigados diariamente mantendo-se a umidade do solo próxima à capacidade de campo. Para garantir o bom crescimento das plantas indicadoras estas foram fertilizadas com uma solução nutritiva equilibrada para cada um dos substratos.

Aos 7, 14 e 21 dias após o plantio (DAP) de sorgo foram realizadas avaliações da intoxicação das plantas indicadoras utilizando a escala da Asociación Latinoamericana de Malezas (ALAM, 1974), modificada. Foram atribuídas notas variando de 0 a 100, em que 0 (zero) significa planta isenta de sintomas de intoxicação e 100 representa a morte da planta indicadora. Em seguida, 21 DAP, as plantas foram cortadas rente à superfície do solo para determinar a massa da matéria seca da parte aérea das plantas. Esse material foi

seco em estufa com circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante, sendo determinada a massa da matéria seca do tecido seco das plantas em balança com precisão de 0,0001 g. Os valores de massa da matéria seca da parte aérea do sorgo (MSPA) foram transformados em porcentagem e comparados com a MSPA da testemunha (tratamento sem herbicida para cada substrato), adotando-se 100 % para a testemunha.

Os resultados obtidos foram interpretados, a partir da comparação dos valores da massa da matéria seca da parte aérea dos substratos tratados com herbicida com o tratamento sem herbicida (dose zero), sendo submetidos à análise estatística, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por SEEFELDT et al., (1995) apresentado na Equação 1:

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

Onde Y é a variável dependente (% matéria seca ou % de intoxicação da planta indicadora), C e D correspondem ao nível mínimo e máximo da curva de dose-resposta; b, ao declive da curva em torno da C_{50} ; e o C_{50} à dose de indaziflam que causou 50% de intoxicação nas plantas de sorgo ou redução de 50% da massa de matéria seca da parte área da planta indicadora. A partir dos dados obtidos de C_{50} para cada solo e para areia, foi calculada a relação de sorção (RS) do solo (Equação 2) em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora (SOUZA, 1994):

$$RS = \frac{C_{50\text{solo}} - C_{50\text{areia}}}{C_{50\text{areia}}} \quad \text{Equação 2.}$$

Valores de RS elevados indicam grande capacidade de sorção do herbicida no solo e, conseqüentemente, menor potencial de lixiviação do composto no perfil do substrato.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo log-logístico, não linear, proposto por SEEFELDT et al. (1995), (Equação 1) foi ajustado aos dados obtidos para as variáveis intoxicação e matéria seca da planta indicadora de sorgo após de 21 dias de cultivo nos diferentes substratos, em função da dose do herbicida. Considerando que não ocorre sorção do herbicida no substrato inerte as

respostas das plantas à dose do indaziflam estão representadas nas Figuras 9A e 9B, quanto aos sintomas de intoxicação e acúmulo de matéria seca pelas plantas indicadoras, respectivamente.

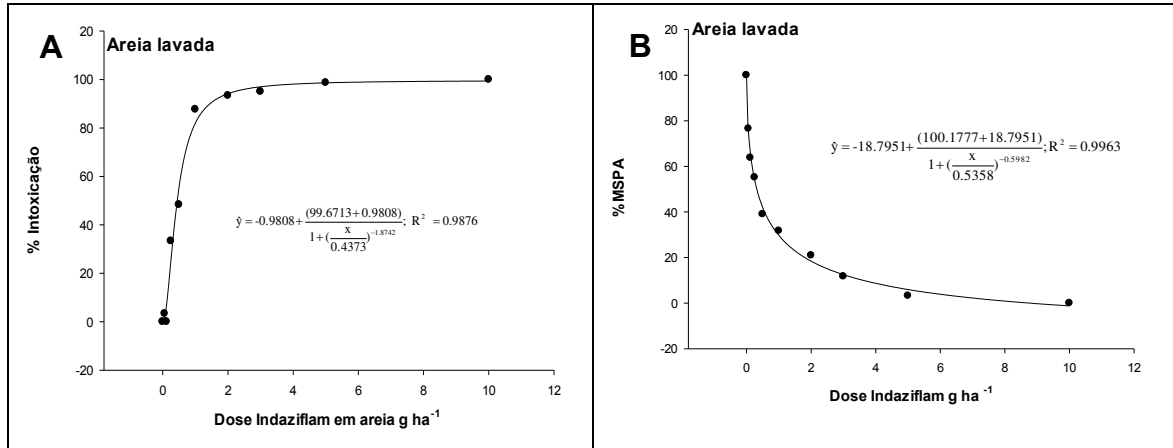


Figura 9. Porcentagem de intoxicação (A) e porcentagem de matéria seca da parte aérea (B) do sorgo aos 21 dias após a emergência cultivada nos substratos de areia tratados com doses crescentes de indaziflam. (MSPA: matéria seca da parte aérea).

Quando o herbicida é aplicado no substrato de solo, parte desse herbicida pode ficar sorvido aos coloides do mesmo. Esta parte que está sorvida aos coloides não apresenta atividade herbicida. Nas Figuras 10 e Figura 11, respectivamente, estão representados os dados relativos às variáveis intoxicação e redução do teor de matéria seca da parte aérea das plantas de sorgo após de 21 dias de cultivo, em função da dose do herbicida no substrato, um LVA, sem condicionar e condicionado com diferentes porcentagens de biocarvão (0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5%).

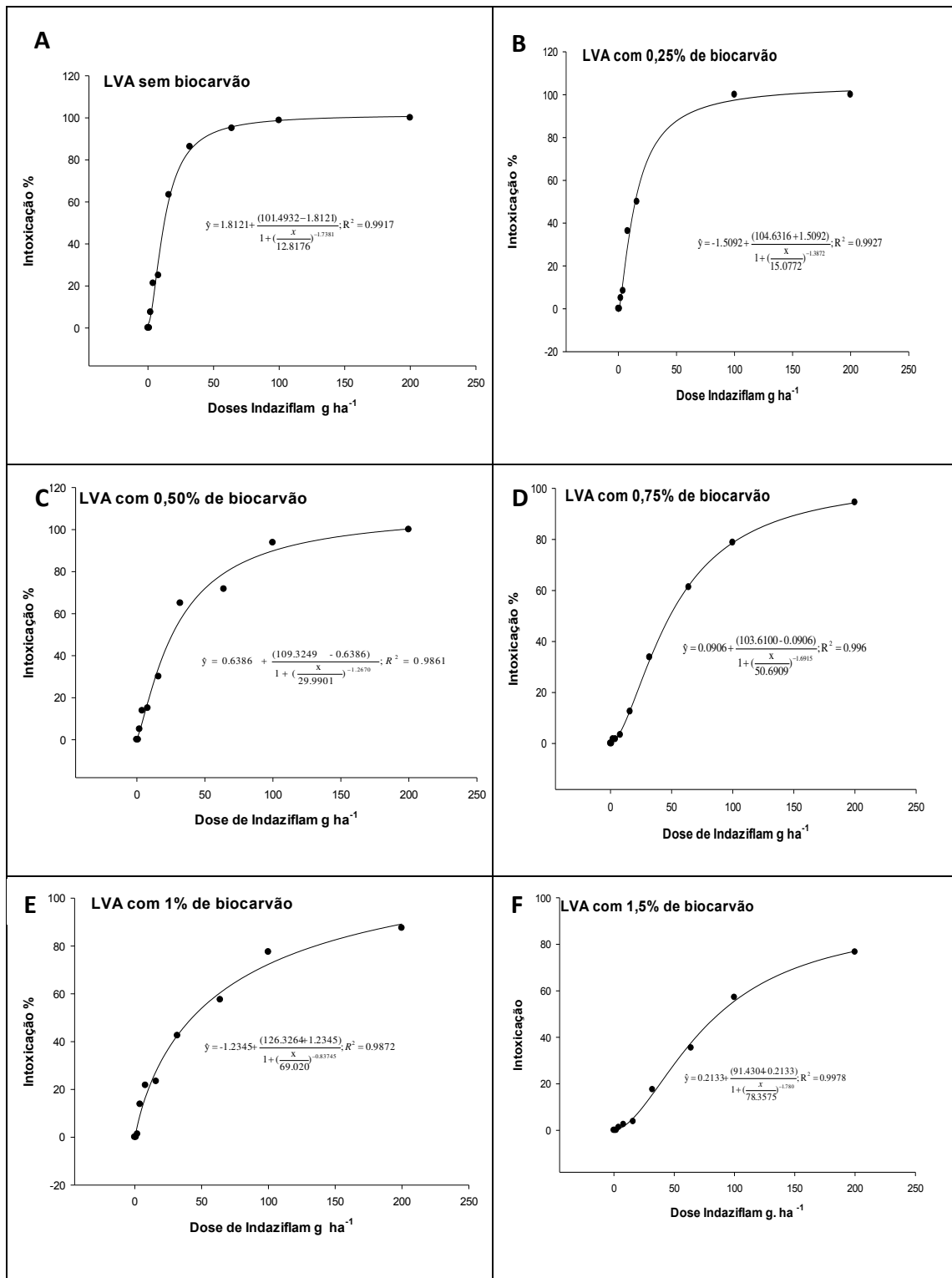


Figura 10. Porcentagem de intoxicação do sorgo em relação à intoxicação da testemunha aos 21 dias após a emergência, em diferentes substratos, tratados com doses crescentes de indaziflam: **(A)** Solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar, **(B)** Solo LVA com 0,25% de biocarvão, **(C)** Solo LVA com 0,5% de biocarvão, **(D)** Solo LVA com 0,75% de biocarvão, **(E)** Solo LVA com 1% de biocarvão e **(F)** Solo LVA com 1,5% de biocarvão.

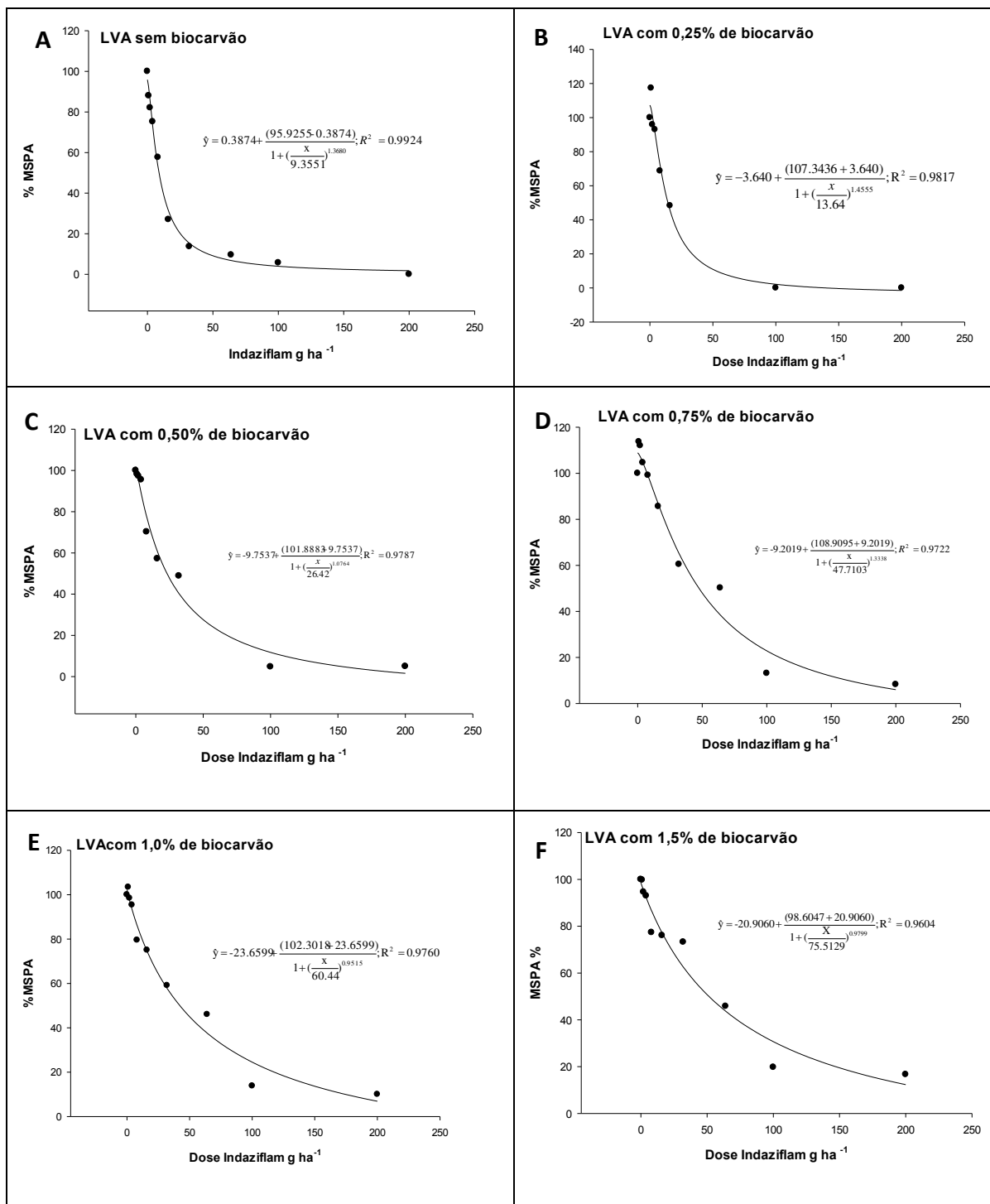


Figura 11. Porcentagem da matéria seca da parte aérea de sorgo em relação à massa da matéria seca da testemunha aos 21 dias após a emergência, em diferentes substratos, tratados com doses crescentes de indaziflam: (A) Solo Latossolo Vermelho-Amarelo LVA sem condicionar, (B) Solo LVA com 0,25% de biocarvão, (C) Solo LVA com 0,5% de biocarvão, (D) Solo LVA com 0,75% de biocarvão, (E) Solo LVA com 1% de biocarvão e (F) Solo LVA com 1,5% de biocarvão. (MSPA: matéria seca da parte aérea).

Constata-se nas Figuras 10 e 11 que os dados de intoxicação avaliados qualitativamente na planta indicadora tiveram concordância com as análises quantitativas

de massa de matéria seca. Em razão disso, independente da variável avaliada existe relação direta entre os valores altos de intoxicação com os menores valores de matéria seca para cada um dos dados. A dose C_{50} para as duas variáveis foram semelhantes, portanto pode-se utilizar qualquer uma das variáveis para estudar a relação de sorção do herbicida nos substratos de solo LVA condicionados ou não com o biocarvão (Tabela 13).

Tabela 13. Concentrações de indaziflam na solução dos substratos necessárias para causar 50% de intoxicação e redução do 50% do acúmulo de matéria seca da parte aérea (C_{50}) da planta indicadora e relação de sorção (RS) nos substratos avaliados para ambas variáveis.

| Substrato | Materia Seca | | Intoxicação | |
|-------------------------------|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| | C_{50} (g ha ⁻¹) | RS | C_{50} (g ha ⁻¹) | RS |
| Areia | 0.54 | - | 0.44 | - |
| Solo LVA | 9.35 | 16.45 | 12.82 | 28.32 |
| Solo LVA + 0,25% biocarvão | 13.64 | 24.46 | 15.07 | 33.46 |
| Solo LVA + 0,50% biocarvão | 26.42 | 48.31 | 29.99 | 67.58 |
| Solo LVA + 0,75% biocarvão | 47.71 | 88.04 | 50.69 | 114.92 |
| Solo LVA + 1,00% biocarvão | 60.44 | 111.80 | 69.02 | 156.83 |
| Solo LVA + 1,50% biocarvão | 75.51 | 139.93 | 78.36 | 178.19 |

Substratos: Areia lavada, Solo Latossolo Vermelho-Amarelo com 0,25% até 1,50% de biocarvão.

Os valores da C_{50} no solo acrescido com as diferentes quantidades de biocarvão aumentam linearmente com a porcentagem de biocarvão para ambas variáveis (Figura 12A variável intoxicação e Figura 12B variável matéria seca).

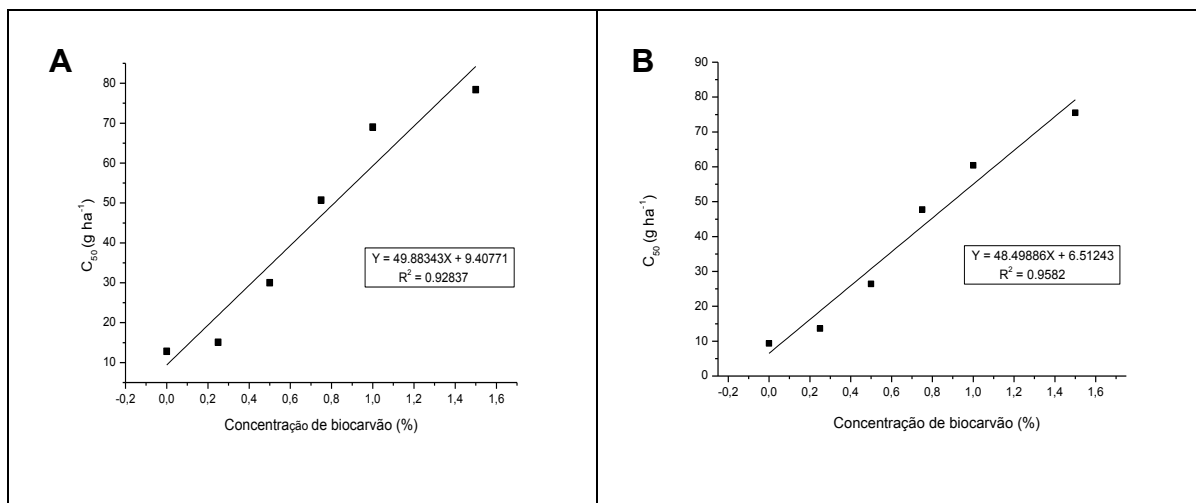


Figura 12. Relação da adição entre concentrações de biocarvão e C₅₀ (concentração de indaziflam na solução dos substratos necessárias para causar 50% de intoxicação e redução do 50% do acúmulo de matéria seca da parte aérea) para a variável intoxicação (A) e para a variável matéria seca da parte aérea (B).

O aumento da dose do indaziflam no solo avaliado causou maior intoxicação e maior redução da matéria seca do sorgo no solo sem biocarvão frente aos substratos com maior concentração de biocarvão (Figura 13) seguindo a seguinte ordem: LVA sem biocarvão > LVA0,25% > LVA0,50% > LVA0,75% > LVA1,00% > LVA1,50%. Quanto maior o teor de biocarvão maior sorção do herbicida indaziflam tornando-o menos disponível para a planta. Com isso maior a quantidade de matéria seca encontrada no sorgo com maiores teores de biocarvão. Isso significa que quanto maior a quantidade de biocarvão maior área superficial e micro porosidade que contribuem com a maior sorção do herbicida pelos coloides do solo diminuindo sua eficácia (WANG, & XING, 2007; LOGANATHAN et al., 2009; QIU et al., 2009).

O indaziflam inibe a germinação e formação dos meristemas iniciais bloqueando a formação das plântulas. Os principais sintomas de intoxicação caracterizados foram clorose dos tecidos jovens, posterior necrose, seguido pela morte da planta. (BAYER, 2015). Esses sintomas são característicos de herbicidas que inibem a síntese de celulose. Estes inibem a formação de novas células da parede celular, ocorrendo a paralisação do crescimento de plantas sensíveis. A inibição da divisão celular do tecido meristemático também tem sido proposta, como um mecanismo de ação secundário (GRIFFIN, 2005).

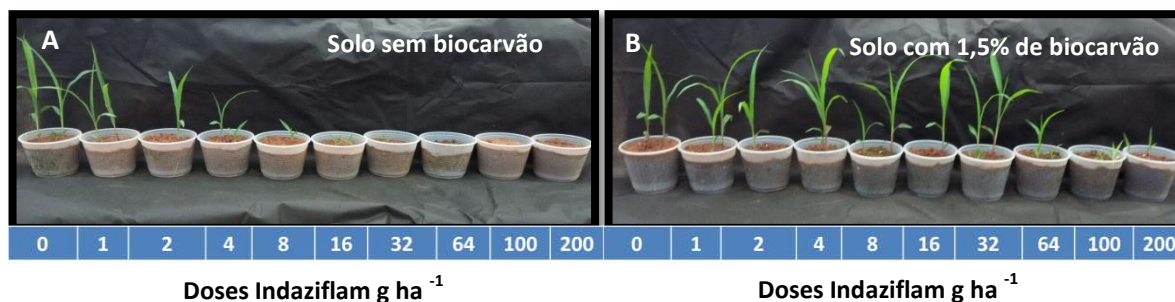


Figura 13. Curva de dose-resposta para indaziflam em solo sem biocarvão (A) e solo condicionado com 1,5% de biocarvão (B).

A Relação de Sorção (RS) calculada com base no acúmulo de matéria seca (RS=139,93) e nos sintomas de intoxicação das plantas indicadoras (RS=178,19) foram maiores quando as plantas indicadoras foram cultivadas no substrato contendo 1,5% de biocarvão. Estes valores são de seis a oito vezes maiores que aqueles estimados quando as plantas foram cultivadas nos substratos LVA sem adição de biocarvão. Na Tabela 13 constata-se que existe relação direta entre a sorção do indaziflam e concentração de biocarvão no solo. Estes dados confirmam os resultados de ALONSO et al. (2011) e JONES et al. (2013) que verificaram, respectivamente, correlação positiva entre a sorção do indaziflam e o conteúdo de carbono orgânico de diversos solos brasileiros e maior intoxicação das plantas sensíveis quando o indaziflam é aplicado em solos com baixo teor de carbono orgânico.

A grande capacidade do biocarvão vegetal de sorver moléculas químicas pode ser atribuída à estrutura aromática. Nesta estrutura podem ser formados grupos funcionais ácidos e recalcitrantes, principalmente carboxílicos, que contribuem para o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), além de sua elevada porosidade e área superficial (CUNHA et al., 2009). Em geral, segundo VELINI (1992), REGITANO et al. (1997), SILVA et al. (2007) e MONQUERO et al (2010), a sorção de diversos grupos químicos de herbicidas pelos coloides dos solos é favorecida pelo aumento da CTC, da área superficial específica das partículas coloidais e principalmente, dos teores de carbono orgânico do solo.

4. CONCLUSÃO

Existe relação direta entre a porcentagem de biocarvão originado da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar incorporado ao solo e a sorção do herbicida indaziflam. Isto poderá ser

de grande importância para viabilizar a utilização do indaziflam em solos que possuem baixa capacidade de sorção desse herbicida tanto do ponto de vista agrônomo quanto ambiental. Porque apresenta maior retenção do herbicida na camada superior do solo onde ocorre a germinação da maioria das sementes das plantas daninhas resultando em maior eficiência no controle das plantas e, menor risco de contaminação do perfil do solo e de águas subterrâneas em decorrência do uso do indaziflam.

5. REFERÊNCIAS

ALAM - Asociación Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. **ALAM**, v.1, n.1, p.35-38, 1974.

ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA, R.S. JR.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096–13101, 2011.

BAYER CROPSCIENCE. Determination of indaziflam in soils. DH-002-S06-02. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/47443276-indaziflam-ecm-soil.pdf>. 2015.

BRAGA, R. R. **Sorção de indaziflam e isoxaflutole em solos tropicais**. 2017. 54f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2017.

CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. D. M.; MARTINETO, L.; SANTOS, G. D. A. O Carbono Pirogênico. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**, p. 263–284, 2009.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro. 212p. 1997.

GONÇALVES, V. A. **Dinâmica do indaziflam em solos do brasil avaliada pelas técnicas da planta indicadora e cromatografia**. 56f. Tese (Doutorado em Fitotencia) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Viçosa-MG, 2018.

GRIFFIN, J.L. Inhibition of cell wall synthesis. In: _____ Weed Course. p. 150-153. 2005.

JONES, P.A.; BROSNAN, J.T.; KOPSELL, .DA.; BREEDEN, G.K. Effect of reed-sedge peat moss on hybrid bermuda- grass injury with indaziflam and prodiamine in sand-based root zones. **Weed Technology**, v. 27, n.3, p. 547–551, 2013a.

LOGANATHAN, V.A.; FENG, Y.; SHENG, G.D.; CLEMENT, T.P. Crop-Residue-Derived Char Influences Sorption, Desorption and Bioavailability of Atrazine in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 3, p. 967, 2009.

MONQUERO, P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

PESSALA, P.; SHULTZ, E.; NAKARI, T.; JOUTTI, A.; HERVE, S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 2, p. 263-272, 2004.

QIU, Y.; PANG, H.; ZHOU, Z.; ZHANG, P.; FENG, Y.; SHENG, D. G. Competitive biodegradation of dichlobenil and atrazine coexisting in soil amended with a char and citrate. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 2964-2969, 2009.

REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; LEE, L.S.; REICHERT, J.M.; TURCO, R.F. Retention of imazaquin in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, p.397-404, 1997.

SANDÍN-ESPAÑA, P.; LOUREIRO, I.; ESCORIAL, C.; CHUECA, C.; SANTÍN MONTANYA, I. 2011. **The Bioassay Technique in the Study of the Herbicide Effects, Herbicides, Theory and Applications**, Prof. Marcelo Larramendy (Ed.), InTech, DOI:10.5772/13571. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/herbicides-theoryand-applications/the-bioassay-technique-in-the-study-of-the-herbicide-effects>.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SEEFELDT, S.S., JENSEN, J.E. and FUERST, E.P. (1995) Log-Logistic Analysis of Herbicide Dose-Response Relationships. **Weed Technology**, 9, 218-227.

SOUZA, A. P. **Atividade de oxyfluorfen, 2,4-D e glifosate em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico**. 1994. 71 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) . Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1994.

SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C.; BAKER, J.M.; REICOSKY, D.C. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.

SUN, K .; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, v. 163, n. APRIL 2012, p. 167–173, 2012.

TANCREDO, A. R. **Eficiência do indaziflam no controle de plantas daninhas e na redução do banco de sementes do solo**. 87f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes – RJ. 2012.

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. IN: Simposio Sobre Manejo de Plantas Daninhas Em Hortaliças. **Botucatu. Anais Botucatu**: UNESP, p.44-46. 1992.

WANG, X.; XING, B. S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, 2007.

WILSON, K.. How Biochar Works in Soil. **The Biochar Journal**, v. 32, p. 25–33. 2014.

CAPÍTULO 3

SORÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO CONDICIONADO OU NÃO COM BIOCARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

O indaziflam é um herbicida registrado para o controle de plantas daninhas, gramíneas e algumas eudicotiledôneas nas culturas de cana-de-açúcar, café, citros, eucalipto e pinus. É recomendado para uso em pré-emergência das plantas daninhas. Apresenta longa persistência no solo e atua como inibidor da biossíntese da celulose impedindo o crescimento das espécies vegetais sensíveis. Para seu uso com segurança agrônômica e ambiental é necessário conhecer as suas interações com os atributos dos solos. Acredita-se que a incorporação do biocarvão ao substrato aumente a capacidade sorçiva do indaziflam aos coloides do solo. Em razão disso, poderá ocorrer melhor controle das plantas daninhas e redução dos riscos de contaminação do ambiente decorrentes do uso desse herbicida. Nesta pesquisa, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, foram quantificadas a sorção e dessorção do indaziflam em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, condicionadas ou não em distintas concentrações de biocarvão (0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5 %), obtido por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Para esse estudo foi utilizado o método de Batch Equilibrium. O tempo de equilíbrio foi atingido em 8 horas e os coeficientes de sorção, dessorção e o índice de histerese do indaziflam foram influenciados pelas diferentes concentrações de biocarvão. O modelo de Freundlich ajustou-se adequadamente ($R^2 > 0,92$) aos processos de sorção e dessorção. As isothermas obtidas foram do tipo C, com coeficiente de sorção (K_f) de 8,38 para solo sem biocarvão e de 16,64 para a maior concentração de biocarvão (1,5%). Conclui-se que os valores de K_f no LVA estão diretamente relacionados com as concentrações de biocarvão utilizadas no condicionamento do solo e que a dessorção foi histerética em todas as concentrações de biocarvão.

Palavras-chave: Herbicida, cromatografia líquida, impacto ambiental.

ABSTRACT

Indaziflam is a registered herbicide for the control of weeds in sugarcane, coffee, citrus, eucalyptus and pine crops. It is recommended for use in pre-emergence. It presents long persistence in the soil and acts as an inhibitor of cellulose biosynthesis, preventing the growth of sensitive plant species. For its use with agronomic and environmental safety it is necessary to know its interactions with the attributes of the soils. It is known that the incorporation of charcoal into the soil increases the sorption capacity of indaziflam to soil colloids. As a result, there may be a reduction in the risk of environmental contamination from the use of this herbicide. In this study, indaziflam sorption and desorption were quantified by high performance liquid chromatography in soil samples from Brazil (Red-Yellow Latosol). This soil was conditioned with biochar obtained by pyrolysis of sugarcane bagasse at the 0.25, 0.50, 0.75, 1 and 1.5% concentration. For this study, the Batch Equilibrium method was used, the equilibration time was reached in 8 hours, the indaziflam sorption and desorption coefficients and hysteresis index were influenced by the different concentrations of charcoal. The Freundlich model was suitably adjusted ($R^2 > 0.92$) to the sorption and desorption processes. The obtained isotherms were type C, with sorption coefficient of 8.38 for soil without charcoal and 16.64 for the highest concentration of charcoal (1.5%). The values of Kf indicate that the sorption of indaziflam by the soil colloids has a direct relationship with the concentrations biochar used in soils conditioned. Desorption was hysteretic for all concentrations biochar. These results suggest that indaziflam can be classified as mobile to moderately mobile in the evaluated soil.

Keywords: Herbicide, liquid chromatography, environmental impact.

1. INTRODUÇÃO

O herbicida indaziflam é utilizado no Brasil para o controle em pré-emergência de plantas daninhas em extensas áreas cultivadas com cana-de-açúcar, café, citros e eucalipto (BAYER, 2014). Entretanto por ser de registro recente no país são necessários estudos sobre seu comportamento sortivo nos solos do Brasil. A sorção de herbicidas no solo é um dos principais mecanismos de retenção destes compostos no solo. Estudos realizados por diversos pesquisadores (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011; OLMO et al., 2014; HU et al., 2014; LEI & ZHANG, 2013; SUN et al., 2012) evidenciam que para a maioria dos herbicidas a matéria orgânica (M.O.) do solo é considerada como a principal responsável pela sorção dos herbicidas no solo. Herbicidas iônicos têm sua sorção influenciada pelo pH do solo. Herbicidas aniônicos terão pouca interação com a fração do solo que tem carga negativa, já os que estão na forma catiônica podem ser sorvidos pela fração aniônica do solo aumentando a sorção destes compostos (ANDRADE et al., 2010; JONES et al., 2011).

O método mais utilizado nos estudos dos processos de sorção/dessorção é o “batch equilibrium method”. Neste procedimento um volume conhecido de solução do agrotóxico (com concentração conhecida) é adicionado a um recipiente contendo uma determinada massa do adsorvente (solo ou sedimentos), sendo a mistura em seguida, agitada durante um período de tempo suficiente para que o equilíbrio de sorção seja atingido. Após agitação, as amostras são centrifugadas e uma alíquota do sobrenadante é coletada para quantificação do agrotóxico na solução. Os estudos de dessorção são realizados em sequência ao estudo de sorção, nos quais um volume específico de sobrenadante removido para a análise é substituído pelo mesmo volume de uma solução apropriada isenta do analito. A amostra novamente é agitada, centrifugada e uma alíquota do sobrenadante é analisada (OECD, 2000).

As isotermas de sorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Estas são classificadas em quatro classes principais: isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”). Essa classificação está de acordo com sua inclinação inicial e, que por sua vez, apresentam subclassificações baseadas na forma das partes superiores da curva (FALONE & VIEIRA, 2004). As isotermas do tipo S têm inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A sorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. As isotermas do tipo L têm inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Com isso, há

diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção quando a concentração da solução aumenta. As isothermas do tipo H tratam-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido, ou, pelo menos, não há nenhuma quantidade mensurável que permanece em solução. Isothermas do tipo C satisfazem a partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isothermas do tipo C e L são frequentemente muito parecidas, podendo ser, em muitos casos, consideradas similares (FALONE; VIEIRA, 2004).

Os testes de sorção/dessorção de agrotóxicos baseiam-se, na maioria das vezes, na determinação das isothermas de sorção de Freundlich (CLEVELAND, 1996). As isothermas de Freundlich obedecem à Equação 1:

$$[Cs] = Kf [C_{aq}]^{1/n} \quad \text{Equação 1.}$$

Na Equação 1, Cs representa a quantidade do herbicida adsorvido no solo (mg g^{-1}); C_{aq} a concentração de equilíbrio do herbicida na solução do solo (mg mL^{-1}); Kf o coeficiente de sorção de Freundlich e $1/n$ é um fator de linearização, determinando a intensidade da sorção. Quando n for igual a 1, o coeficiente de sorção Kf aumenta linearmente com o aumento da concentração do herbicida, e a curva passa a ser de formato linear do tipo C, neste caso o Kf é igual a o Kd. São do tipo S para $1/n > 1$ e do tipo L quando $1/n < 1$. Quanto maior o valor de Kf ou Kd, maior a capacidade de sorção da substância pelo solo (PETTER et. al, 2016).

De forma análoga ao K_{oc} , a normalização do coeficiente de Freundlich em relação ao teor de carbono orgânico também pode ser calculada, dando origem ao K_{foc} . Os valores de Kf segundo FALONE & VIEIRA (2004) podem ser classificados como: pequena sorção (Kf 0-24), média sorção (Kf 25-49), grande sorção (Kf 50-149) e elevada sorção (Kf > 150). A dessorção representa a liberação das moléculas de um herbicida anteriormente sorvido (SILVA et al., 2007). A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, podendo ocorrer em alguns casos, altíssima dessorção do herbicida. Em outros, a sorção é praticamente irreversível e não ocorre retorno do herbicida à solução do solo, dando origem ao fenômeno denominado *histerese* (H). O índice H de *histerese* pode ser obtido pela equação $H = na/nd$, em que na e nd representam as curvaturas obtidas

nos ensaios de sorção e dessorção, respectivamente. Quando o índice é maior o igual a 1,00 o processo é irreversível, quando é menor o processo é reversível.

Nesta pesquisa, visando conhecer o comportamento do indaziflam em solos tropicais, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi quantificada a sua sorção e dessorção em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) arenoso, condicionado ou não com biocarvão de cana-de-açúcar em diferentes concentrações (0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 1,5%). Acredita-se que os resultados deste trabalho servirão para fazer recomendações seguras do uso do indaziflam quanto à eficiência no controle das plantas daninhas e redução dos riscos de contaminação de lençóis freáticos pelo uso de biocarvão como potencial agente sortivo de herbicidas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local e amostras de solo

Amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) foram coletadas na Universidade Federal de Viçosa (UFV) – Viçosa/MG. A profundidade de coleta foi de 0 a 20 cm, em áreas sem histórico de utilização de herbicidas. As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em malhas de 4 mm e armazenadas em caixas de fibra de vidro com capacidade de 100 L. As amostras de solo foram condicionadas com concentrações de biocarvão de 0,25, 0,5, 0,75, 1 e 1,5 %, obtido por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização físico e química do solo (Tabela 14) foi realizada no laboratório de análises de solo Viçosa, pela metodologia de EMBRAPA (1997).

Tabela 14. Resultados das análises químicas e físicas do Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado no município de Viçosa avaliado nesta pesquisa.

| Solo | pH H ₂ O | P --mg dm ⁻³ -- | K dm ⁻³ -- | Ca ²⁺ -----cmol _c dm ⁻³ ----- | Mg ²⁺ ----- | Al ³⁺ ----- | H+Al dm ⁻³ ----- | SB ----- | (t) ----- | (T) ----- | V -----% | m ----- | MO dag kg ⁻¹ |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------|--------------|--------------------|-------------|------------|----------------------------|
| LVA _{Viçosa} | 5,70 | 1,80 | 27,00 | 1,6 | 1,0 | 0,00 | 2,6 | 2,67 | 1,15 | 5,31 | 50,0 | 0,00 | 2,18 |
| LVA _{Viçosa} | Argila | | | Silte | | | Areia | | | Classe Textural | | | |
| | -----% | | | ----- | | | ----- | | | | | | |
| | 25 | | | 15 | | | 60 | | | Arenoso | | | |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB) Saturação de Bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação de bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica. LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

2.2. Padrões e Reagentes

A solução estoque padrão do ingrediente ativo foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹ por solubilização de indaziflam BCS-AA10717 (99.5 % w/w adquirida por Bayer, Brasil) em acetonitrila. As soluções de trabalho contendo o indaziflam nas concentrações de 100 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ foram preparadas por diluição da solução estoque padrão com o mesmo solvente. Estas soluções foram armazenadas a -20 °C, em freezer (Consul, Brasil). As soluções para as análises de sorção foram obtidas pela diluição da solução de trabalho, em solução de CaCl₂ (Vetec) 0,01 mol L⁻¹ preparada em água purificada em sistema Millipore.

2.3. Análises cromatográficas

Os ensaios foram conduzidos no laboratório de fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), as condições cromatográficas estão descritas no Capítulo 1 deste documento (página 24).

2.4. Estudo da sorção de Indaziflam por CLAE/UV-Vis

2.4.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio

O tempo de equilíbrio é aquele a partir do qual a concentração da solução do herbicida em contato com o solo permanece constante (ou seja, sorção constante). O tempo de equilíbrio da sorção do indaziflam foi determinado por cromatografia líquida de alta eficiência, de acordo com o método de “batch equilibrium” segundo as recomendações de OECD (2000). Amostras de 2,0 g do solo de todos os tratamentos foram colocadas em tubos falcon em triplicata sendo adicionados 10 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo o herbicida a 2 mg L⁻¹ de indaziflam obtida a partir de uma solução padrão 1.000 mg L⁻¹ (grau de pureza 99,5% w/w), fornecido pela Companhia Bayer. Os tubos foram devidamente vedados e colocados no agitador orbital (80 rpm), sob agitação por diferentes tempos de 0,5; 1; 2; 3; 4; 8; 12; 16; 20; 24 e 30 horas na temperatura de 27 ± 2 °C. Em seguida os tubos foram centrifugados a 3200 rpm (RCF:1800 Força G) por cinco minutos. Uma alíquota de 2,0 mL foi retirada dos tubos, filtrada em filtro Millipore com membrana PTFE de 0,45 µm e em seguida analisada por cromatografia líquida de alta eficiência

(CLAE/UV-Vis). Os dados foram submetidos à análise de regressão determinando-se o tempo de equilíbrio pelo software Origin®.

2.4.2. Ensaio de sorção por CLAE

O indaziflam foi identificado pela comparação do tempo de retenção do pico cromatográfico obtido das análises dos extratos das amostras com o tempo de retenção do padrão. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de padronização externa. Para construir a curva analítica de indaziflam, foram preparadas soluções-estoque nas concentrações de 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3; 3,5; 4,0; 4,5 mg L⁻¹ do indaziflam em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Os ensaios de sorção foram conduzidos com seis concentrações do herbicida (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3 mg L⁻¹), colocando amostras de 2,0 g do solo com diferentes concentrações de biocarvão em tubos falcon e em seguida adicionados 10 mL da solução de CaCl₂ com herbicida nas diferentes concentrações. As amostras foram agitadas pelo tempo determinado no estudo do tempo de equilíbrio determinado anteriormente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3200 rpm (RCF:1800 Força G) por cinco minutos. Posteriormente, uma alíquota de 2,0 mL foi retirada e filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm sendo em seguida analisada por CLAE/UV-Vis.

Uma vez realizadas as análises por cromatografia líquida, foi calculada a quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s) em mg kg⁻¹, pela diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em mg L⁻¹ e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L⁻¹. Com os valores de C_e e de C_s, foi ajustada a equação de Freundlich (C_s = K_f C_e^{1/n}) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que K_f e 1/n são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente (ROCHA et al, 2013). Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados submetidos às análises de regressão para interpretação dos resultados sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

2.5. Ensaio de dessorção por CLAE

O estudo da dessorção foi realizado retirando-se o sobrenadante de todos os tubos contendo os solos após o ensaio de sorção e adicionando a estes 10 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ isenta de herbicida. Os tubos foram novamente agitados no tempo de

equilíbrio previamente determinado e posteriormente centrifugados a 3200 RPM (RCF:1800 Força G) durante cinco minutos. Após a centrifugação, uma alíquota de 2,0 mL do sobrenadante foi retirada e filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm e em seguida analisada por CLAE/UV-Vis.

Os cálculos das quantidades do indaziflam desorvido foram determinadas pela diferença entre a concentração de indaziflam sorvida no solo antes da dessorção, obtida no ensaio de sorção, e a concentração obtida ao final da etapa de dessorção. Nos ensaios de dessorção também foram realizados cálculos para determinar a K_f e $1/n$, para avaliar a estimativa da capacidade de dessorção do herbicida pelos solos com diferentes concentrações de biocarvão.

O método para determinação da sorção e dessorção do analito foi validado pelas principais figuras de mérito (seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação). A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} isenta e com presença de indaziflam. A linearidade da faixa de trabalho foi determinada utilizando dez concentrações em triplicata de 0,2 a 4,5 mg L^{-1} em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} .

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, onde esses parâmetros são expressos por 3,3x (s/S) e 10x (s/S), como está descrito no capítulo 1 deste documento (Página 20).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises Cromatográficas

As variáveis otimizadas para as diferentes composições da fase móvel, a temperatura do forno, a vazão da fase móvel, o volume de injeção, comprimento de onda, tempo total de análise e tempo de retenção do indaziflam se encontram descritas no capítulo 1 deste documento (página 24).

3.2. Seletividade

A identificação do indaziflam foi feita pela comparação do tempo de retenção (t_R) do analito nos extratos com o obtido para solução padrão do herbicida preparada em

acetonitrila. A seletividade foi confirmada pela comparação dos cromatogramas em solução de CaCl_2 sem herbicida com o padrão de 2 mg L^{-1} preparado em acetonitrila (Figura 14).

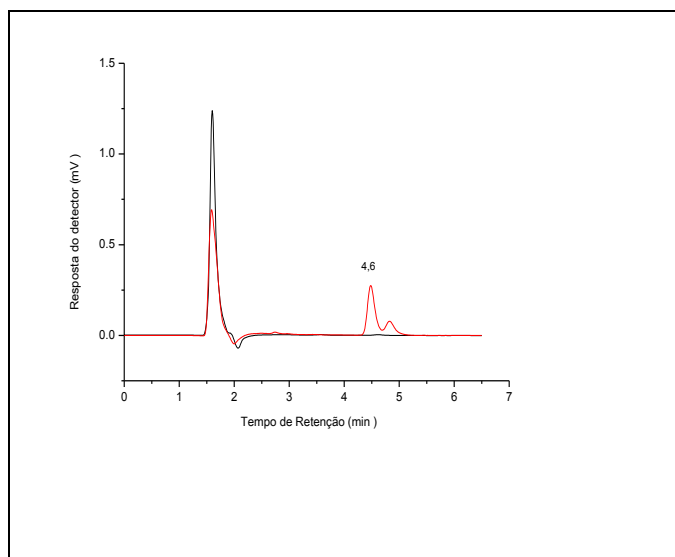


Figura 14. Cromatograma obtido em solução de CaCl_2 sem o herbicida (linha preta) e com o herbicida indaziflam 2 mg L^{-1} (linha vermelha).

3.3. Linearidade de resposta da faixa de trabalho

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela capacidade de produzir respostas proporcionais à concentração do indaziflam por meio da análise das soluções padrão do herbicida preparadas em solução de CaCl_2 na faixa de concentração de $0,2$ e $4,5 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 15 apresenta a curva analítica do indaziflam obtida pelo método de padronização externa.

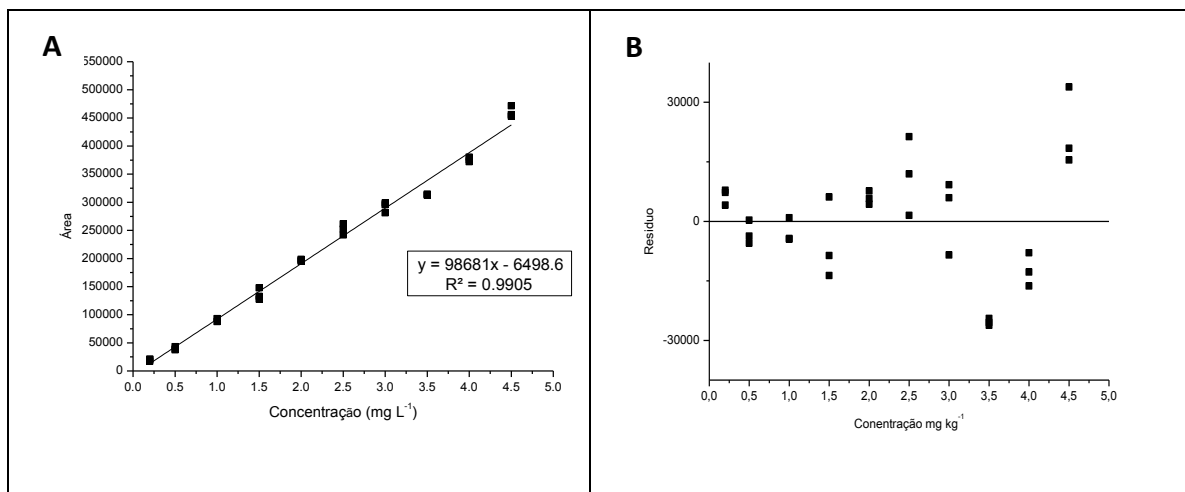


Figura 15. (A) Curva analítica do indaziflam preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (B) gráfico de resíduos.

A qualidade de uma curva analítica está relacionada ao seu coeficiente de determinação (r^2), segundo ANVISA, 2011, valores próximos a 1 são indicativos de baixa dispersão dos pontos experimentais. Os parâmetros da equação linear e os limites de detecção e quantificação são apresentados na Tabela 15 tendo um coeficiente de determinação de 0,9960. Desta forma, esta técnica de análise permite uma quantificação confiável do indaziflam.

Tabela 15. Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl_2 .

| a (coeficiente linear) | b (coeficiente angular) | r^2 | r | LD mg L^{-1} | LQ mg L^{-1} |
|------------------------|-------------------------|--------|--------|--------------------------|--------------------------|
| -6498.6 | 98681 | 0,9905 | 0,9960 | 0,21 | 0,65 |

3.4. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio do herbicida indaziflam foi avaliado pelo método de batch equilibrium para o solo LVA sem biocarvão e condicionado com 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 1,5% de biocarvão. As análises para determinar as diferenças significativas entre as concentrações entre cada tempo de agitação e definir o tempo de equilíbrio foram realizadas com o Software Origin® mediante análise de variância com teste de Tukey. O equilíbrio foi atingido após 4 horas para o solo LVA sem biocarvão e para o solo LVA com biocarvão nas concentrações de 0,25; 0,50 e 0,75%. Para o solo LVA condicionado com 1% e 1,5% de biocarvão o equilíbrio foi atingido após 8 horas. Esses resultados são

concordantes com os encontrados por ALONSO et al. (2011); em que o equilíbrio da sorção do indaziflam ocorre rapidamente com mais de 94% da sorção total nas primeiras 2 horas depois do contato com a solução do solo. Outros autores também relatam que mais de 90% dos compostos sorveram nas primeiras quatro horas em agitação. Isto ocorre porque nas primeiras horas há grande número de sítios de sorção disponíveis, depois a sorção é mais lenta nas horas subseqüentes, até atingir o equilíbrio. Assim, à medida que os sítios superficiais são saturados a ocupação é mais difícil devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução (LIU et al., 2010; ROCHA et al., 2013). Para efeitos desta pesquisa foi definido como tempo de agitação 12 horas para facilitar as condições operacionais (Figura 16).

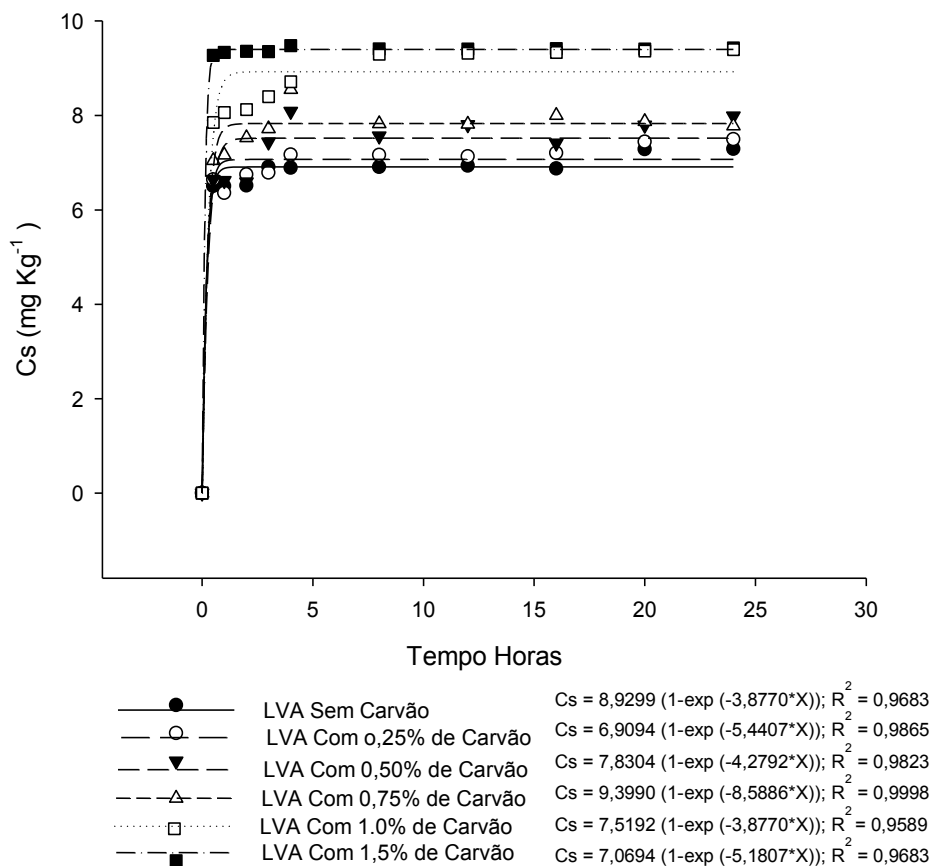


Figura 16. Sorção para o indaziflam em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) sem biocarvão, LVA com 0,25% de biocarvão, LVA com 0,50% de biocarvão, LVA com 0,75% de biocarvão, LVA com 1,00 % de biocarvão e LVA com 1,50% de biocarvão.

3.5. Sorção do indaziflam

As curvas de sorção do indaziflam caracterizaram-se como do tipo C (Figura 17).

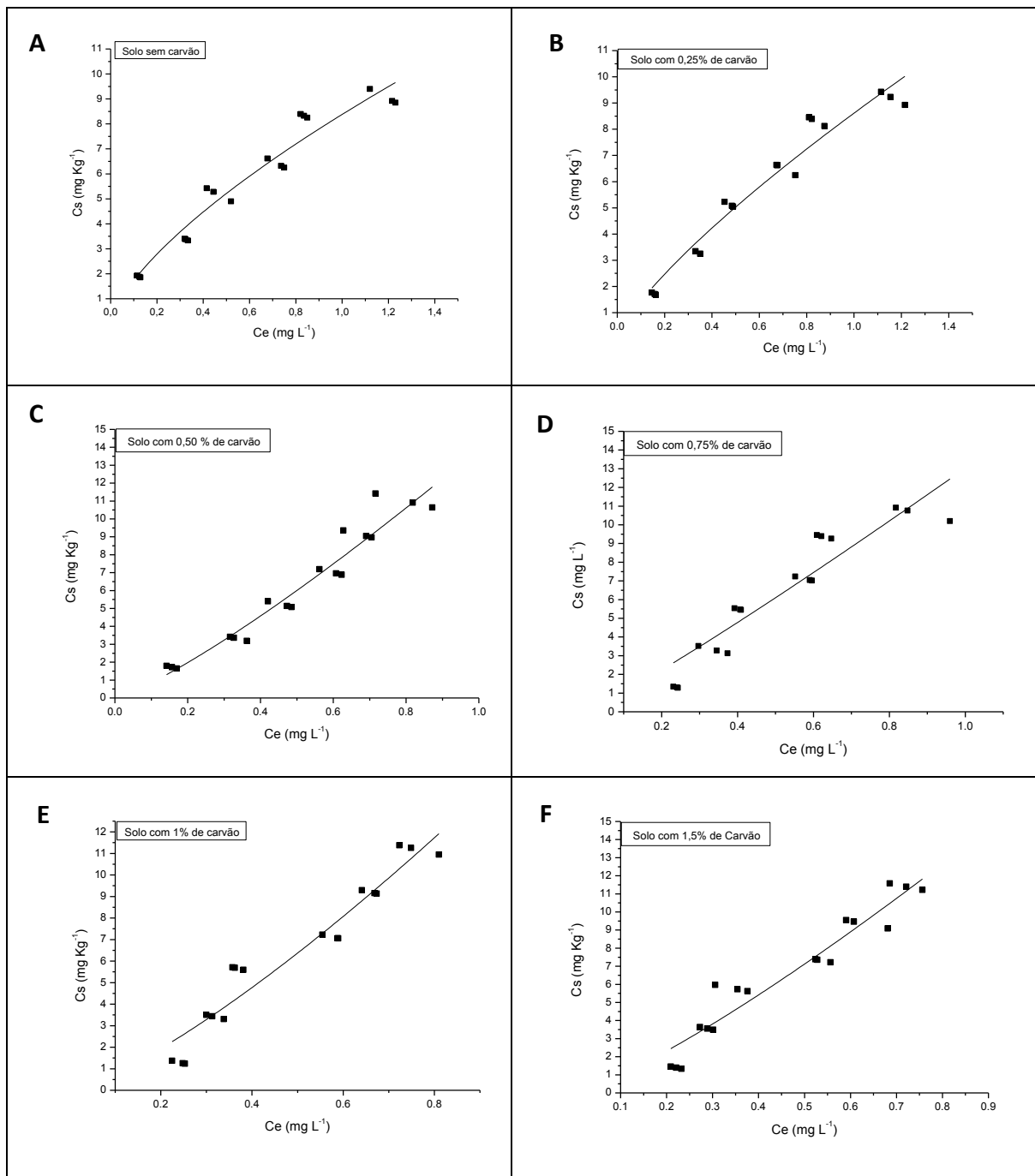


Figura 17. Isothermas de sorção de Indaziflam em amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar com biocarvão (A) e solo LVA condicionado com biocarvão nas concentrações de 0,25% (B); 0,50% (C); 0,75% (D); 1,0% (E) e 1,5% (F). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio.

As isothermas do tipo C satisfazem a partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. Assim a sorção do indaziflam ocorre de

forma linear conforme aumenta a concentração de biocarvão (adsorvato), novos grupos funcionais são criados no processo de sorção, permitindo a continuidade do processo (SILVA et al., 2007). As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (FALONE & VIEIRA, 2004). A quantidade sorvida do indaziflam no solo com biocarvão (1,5%) foi maior do que a sorvida no solo sem biocarvão (Figura 18). Isso é explicado porque o biocarvão é um material com alta capacidade sorviva, por ser rico em carbono, poroso e ter grande área de superfície interna e capacidade de troca iônica (AHMAD et al., 2016). Esses resultados confirmam os resultados encontrados nos ensaios biológicos do capítulo anterior.

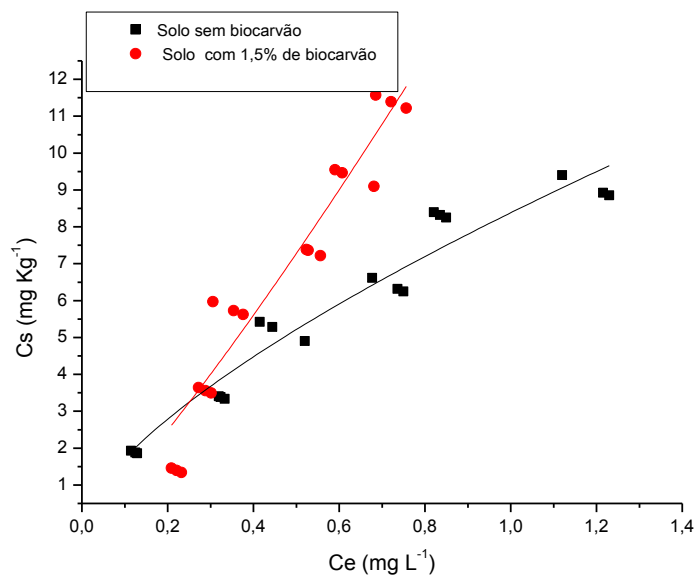


Figura 18. Isotermas de sorção em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem biocarvão (linha preta) e solo LVA com 1,5% de biocarvão (linha vermelha). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio.

Para avaliar a sorção do indaziflam nos substratos estudados, o modelo de Freundlich ajustou-se adequadamente com coeficientes de determinação ($R^2 > 0,92$). Os valores de K_f variaram de 8,38 para o solo sem biocarvão a 16,64 para solo com a maior concentração de biocarvão (1,5%) (Tabela 16). Resultados semelhantes foram descritos por ALONSO et al., 2011; para diferentes solos brasileiros encontrando valores de K_f entre 4,66 e 29,27. Assim com os resultados desta pesquisa o herbicida indaziflam pode ser classificado como de baixa sorção por ter um K_f menor que 24 (FALONE e VIEIRA, 2004).

Tabela 16. Valores obtidos para os parâmetros das isotermas de Freundlich (K_f e $1/n$), K_d sorção e K_d dessorção, coeficientes de determinação e índice de histerese (H).

| Tratamento | Cinética estudada | Freundlich | b= 1/n | | Índice Histerese |
|----------------------|-------------------|---|---------|--------|------------------|
| | | K_f ($\text{mg}^{1-1/n}(\text{cm}^3)^{1/n}\text{g}^{-1}$) | 1/n | R^2 | H |
| Solo sem biocarvão | Sorção | 8,38 | 0,68451 | 0,9418 | 0,63 |
| | Desorção | 16,64 | 1,08632 | 0,8239 | |
| Solo 0,25% biocarvão | Sorção | 8,61 | 0,77635 | 0,9509 | 0,69 |
| | Desorção | 17,55 | 1,12606 | 0,8713 | |
| Solo 0,50% biocarvão | Sorção | 13,91 | 1,21298 | 0,9335 | 0,99 |
| | Desorção | 26,66 | 1,21732 | 0,9120 | |
| Solo 0,75% biocarvão | Sorção | 13,03 | 1,52503 | 0,9212 | 1,00 |
| | Desorção | 41,86 | 1,52091 | 0,8849 | |
| Solo 1,% biocarvão | Sorção | 15,66 | 1,49744 | 0,9216 | 1,03 |
| | Desorção | 47,34 | 1,44403 | 0,7980 | |
| Solo 1,50% biocarvão | Sorção | 16,64 | 1,67819 | 0,9188 | 1,03 |
| | Desorção | 75,84 | 1,62689 | 0,9184 | |

Diferentes trabalhos têm demonstrado que a sorção de herbicidas aumenta com a utilização de biocarvão de diferentes biomassas, assim a sorção de atrazine incrementou 5 vezes o K_f quando o solo foi condicionado com biocarvão de trigo na concentração de 1% (LOGANATHAN et al., 2009). SPOKAS et al. (2009) também observaram o aumento na sorção de atrazine em solos arenosos condicionados com 5% de biocarvão. Esses autores estudaram a sorção de acetochlor e chloroacetanilide e reportaram maior sorção desses herbicidas em solos condicionados com biocarvão, incrementando o valor de K_f de 4,1 a $6,6 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n}\text{g}^{-1}$.

De acordo com as constantes de Freundlich (K_f) determinadas e os coeficientes de sorção (K_d) pode-se definir que a sorção do herbicida indaziflam aumenta conforme se acrescenta maior quantidade de biocarvão. Resultados semelhantes foram observados por YU et al., (2006) ao incrementar a quantidade de biocarvão de madeira de goma, também aumentou a sorção do herbicida diuron. Assim em geral, pode se dizer que a sorção de agrotóxicos se incrementa na maioria dos estudos realizados quando os solos são condicionados com biocarvão de diferentes materiais; devido em grande parte à superfície específica e ao incremento da porosidade proporcionadas pelo biocarvão (MESA & SPOKAS, 2011).

As isotermas de dessorção apresentaram o comportamento similar às isotermas de sorção, classificando-se do tipo C (Figura 19). As constantes de Freundlich (K_f)

determinadas foram de 16,64 no solo sem biocarvão e de 75,84 no solo com 1,5% de biocarvão. A dessorção foi histerética no solo LVA sem condicionar e condicionado com nas diferentes concentrações de biocarvão (Tabela 16).

De acordo com o índice de histerese maior ou igual a 1,0; pode-se definir que a dessorção foi menor no LVA condicionado com as maiores concentrações de biocarvão (0,50; 0,75; 1,00 e 1,5%) e o processo de sorção é irreversível. A dessorção foi maior no LVA sem condicionamento com biocarvão observado pelos baixos índices de histerese. Resultados que confirmam os obtidos na sorção por método biológico (capítulo 2 deste documento), a maior concentração de biocarvão menor disponibilidade do herbicida na solução do solo, baixo grau de mobilidade no solo e, portanto, menor contaminação de lençóis freáticos, condições que contribuem para mitigar os impactos ambientais causados pela utilização deste herbicida de longo efeito residual.

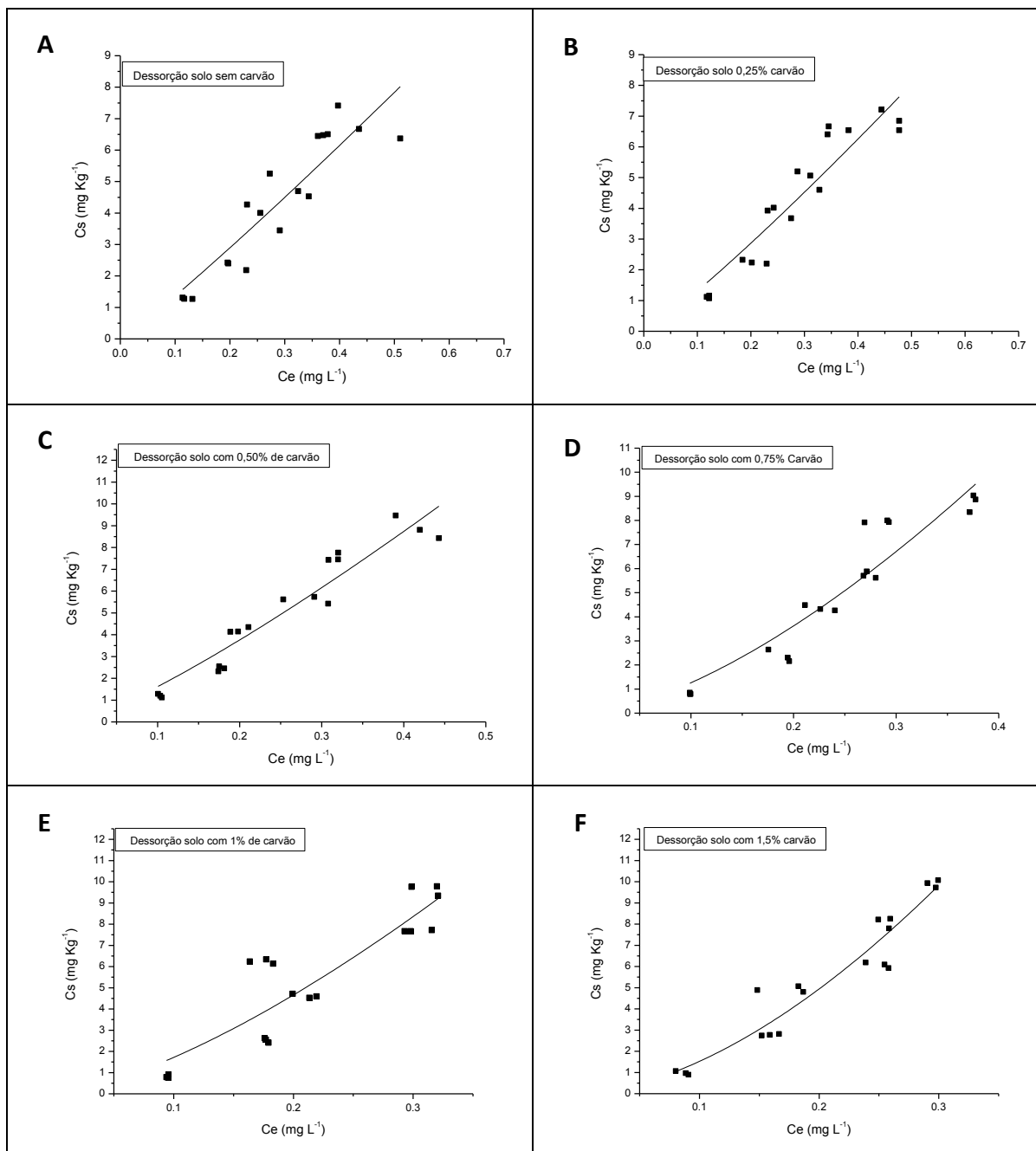


Figura 19. Isotermas de dessorção de Indaziflam em amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sem condicionar com biocarvão (A) e solo LVA condicionado com biocarvão nas concentrações de 0,25% (B); 0,50% (C); 0,75% (D); 1,0% (E) e 1,5% (F). C_s = Concentração sorvida no solo, C_e = Concentração na solução de equilíbrio.

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados desta pesquisa concluiu-se que os valores de K_f indicam que a sorção do indaziflam pelos colóides do solo aumenta proporcionalmente com os incrementos das concentrações de biocarvão obtido da pirolise da cana-de-açúcar utilizadas

no condicionamento do solo. A dessorção foi histerética para todas as concentrações de biocarvão, indicando que o processo de sorção do herbicida indaziflam em solos condicionados com esse biocarvão é um processo irreversível e o herbicida não retorna à solução do solo ficando retido nas partículas coloidais do solo.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, M.; OK, Y. S.; KIM, B. Y.; AHN, J. H.; LEE, Y. H.; ZHANG, M.; LEE, S. S. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 131–139, 2016.

ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA, R.S. JR.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096–13101, 2011.

ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177–184, 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE n 899, 29 de maio de 2011, p. 1–15, 2011.

BAYER CROPSCIENCE. Determination of indaziflam in soils. DH-002-S06-02. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/47443276-indaziflam-ecm-soil.pdf>.

CLEVELAND, C. B. Mobility assessment of agrichemical: current laboratorial methodology and suggestion for future directions. **Weed Technology**, v. 10, p. 157-168, 1996.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro. 212p. 1997.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.

HU, Y. L.; WU, F.P.; ZENG, D.H.; CHANG, S.X. Wheat straw and its biochar had contrasting effects on soil C and N cycling two growing seasons after addition to a Black Chernozemic soil planted to barley. **Biol. Fertil. Soils**, v. 50, p. 1291-1299, 2014.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 4, p. 804–813, 2011.

LEI, O.; ZHANG, R. Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. **J. Soils Sediments**, v. 13, p. 1561-1572, 2013.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU G. 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.

LOGANATHAN, V.A.; FENG, Y.; SHENG, G.D.; CLEMENT, T.P. Crop-Residue-Derived Char Influences Sorption, Desorption and Bioavailability of Atrazine in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 3, p. 967, 2009.

MESA, A. C.; SPOKAS, K. A. Impacts of biochar (Black Carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides. **Herbicides and environment**, v. 1985, p. 315–340, 2011.

OECD. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. **Oecd Guideline for the Testing of Chemicals**, n. January, p. 1–44, 2000.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p. 264-304, 2011.

OLMO, M.; ALBURQUERQUE, J.A.; BARRON, V.; DEL CAMPILLO, M.C.; GALLARDO, A.; FUENTES, M.; VILLAR, R. Wheat growth and yield responses to biochar addition under Mediterranean climate conditions. **Biol. Fertil. Soils**, v. 50, p. 1177-1187, 2014.

PETTER, F.A.; FERREIRA, T.S.; SINHORIN, A.P.; BORGES, L.; MORAIS, A.L.; PACHECO, P.L. Sorção e dessorção de diuron em Latossolo sob a aplicação de biochar. **Bragantia**, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A.T.; BORGES, L.G.F.C.; SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A, FERREIRA, E.A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C.; BAKER, J.M.; REICOSKY, D.C. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.

SUN, K .; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution**, v. 163, n. APRIL 2012, p. 167–173, 2012.

YU, X.Y.; YING, G.G.; KOOKANA, R.S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n.22, p.8545-8550, 2006.

CAPITULO 4

LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

A incorporação do biocarvão ao solo pode aumentar a retenção de moléculas de herbicidas pelos coloides do solo e reduzir o impacto ambiental decorrente do uso desses agrotóxicos. Dentro os herbicidas muito utilizados no Brasil se destaca o indaziflam. Este apresenta longa persistência no solo e estudos sobre sua mobilidade ao longo dos perfis do solo são escassos. Nesta pesquisa foi avaliada a lixiviação deste herbicida em Latossolos Vermelho-Amarelo um arenoso e outro argiloso condicionados ou não com biocarvão 1% (m/m) obtido por pirólise a 500 °C do bagaço de cana-de-açúcar. Foram utilizadas colunas de PVC, preenchidas com os substratos de solos condicionados ou não com o biocarvão nos primeiros 5 cm da coluna. A dose de indaziflam aplicada no topo das colunas foi de 100 g ha⁻¹, após da aplicação estas colunas foram submetidas a uma chuva simulada de 60 mm. A lixiviação foi avaliada por métodos biológico e cromatográfico. Nos bioensaios foram avaliadas as porcentagens de intoxicação da planta indicadora *Sorghum bicolor* em amostras de solo obtidas cada 5 cm até 50 cm de profundidade. Nos ensaios cromatográficos a identificação e quantificação do herbicida no solo foi realizado pelo método de extração sólido líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados mostraram que os solos condicionados com biocarvão proporcionaram a retenção do herbicida nos primeiros 5 cm da coluna e nos solos sem adição de biocarvão o indaziflam lixiviou até 15 cm de profundidade. Os resultados dos dois métodos foram semelhantes, sendo o ensaio biológico mais sensível. Foi confirmado que a adição de biocarvão, incrementa a retenção do indaziflam na superfície do solo, diminui a lixiviação do herbicida, reduzindo os riscos de contaminação dos lençóis freáticos por este herbicida.

Palavras-chave: herbicida, mobilidade, retenção, bioensaio, cromatografia.

ABSTRACT

Incorporation of the bio-carbon into the soil can increase retention of herbicide molecules by soil colloids and reduce the environmental impact resulting from the use of these agrochemicals. Among the herbicides widely used in Brazil indaziflam stands out. This herbicide that has long persistence in the soil and studies on its mobility along the soil profiles are few. In this research the leaching of this herbicide was evaluated in two sandy and clayey Red-Yellow Latosols conditioned with 1% (m / m) of bio-carbon obtained by pyrolysis at 500 °C of the sugarcane bagasse. Columns of PVC were used, filled with the soils conditioned or not with the biochar in the first 5 cm of the column. The dose of indaziflam applied at the top of the columns was 100 g ha⁻¹, these columns were subjected to a simulated rainfall of 60 mm. The leaching was evaluated by biological and chromatographic methods. In the bioassays were evaluated the percentages of intoxication of the indicator plant *Sorghum bicolor* in soil samples obtained every 5 cm up to 50 cm depth. The chromatographic analysis the identification and quantification of the herbicide in the soil were carried out by the liquid solid extraction method with low temperature partition and high performance liquid chromatography. The results showed that the conditioned soils with biochar provided the retention of the herbicide in the first 5 cm of the column and in the soils without addition of biochar the indaziflam leached up to 15 cm of depth. The results of the two methods were similar and the biological assay was more sensitive. It has been confirmed that the addition of biochar increases the retention of indaziflam at the soil surface, reduces leaching of the herbicide, reducing the risk of contamination of groundwater when this herbicide is used.

Keywords: herbicide, mobility, retention, bioassay, chromatography.

1. INTRODUÇÃO

Os principais efeitos negativos dos agrotóxicos, como os herbicidas, são a contaminação dos solos e lençóis freáticos. Isto limita a rotação de culturas sensíveis, perda do valor da terra e alteração do equilíbrio dos agro ecossistemas (SILVA, et al., 2007). Além disto, os herbicidas apresentam diferentes estabilidades de maneira que alguns princípios ativos podem permanecer por longo tempo no ambiente, prolongando sua exposição aos processos de degradação e transporte. As características físico-químicas das moléculas e dos solos nos quais são aplicados são fatores que afetam diretamente a estabilidade dos herbicidas (TRIGO et al., 2014).

O indaziflam $C_{16}H_{20}FN_5O$ (N-[(1R, 2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um herbicida que apresenta longa persistência no solo, com uma meia-vida ($t_{1/2}$) superior a 150 dias (IUPAC, 2010). Pode ser classificado como moderadamente móvel a móvel ($K_{oc} < 1000 \text{ L kg}^{-1}$) e se dissipa no solo pela degradação biótica e por lixiviação (TOMPKINS, 2010). Apesar de o princípio ativo ser classificado como moderadamente móvel, seus metabólitos (indaziflam-triazinediamine (FDAT), indaziflam-triazine indanone (ITI) e indaziflam-carboxylic acid (ICA)) apresentam maior mobilidade que a sua molécula original. Estudos de campo demonstraram que estes podem ser detectados em camadas mais profundas do solo (105-120 cm), mostrando o maior potencial de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas destes produtos de degradação (U.S. EPA, 2010).

Atualmente o uso de práticas agrícolas como o condicionamento dos solos com biocarvão tem que incrementos na matéria orgânica do solo, melhora na fertilidade, a textura e estrutura do solo. O biocarvão, por ter maior porosidade e maior área superficial, incrementa a capacidade de troca catiônica que contribui com a maior sorção do herbicida pelos coloides do solo (WANG & XING, 2007). Além disto, o biocarvão proporciona maiores espaços entre as partículas do solo, o que contribui para incrementar a atividade biológica (LAIRD et al., 2010). Alguns estudos realizados por HILLER et al. (2009), MUKHERJEE (2014), TRIGO et al. (2014) e CABRERA et al. (2014), demonstraram que o condicionamento dos solos com biocarvão, pode aumentar a retenção dos herbicidas no solo, diminuindo a lixiviação destes compostos, podendo ser uma alternativa para redução dos riscos de contaminação ambiental por agrotóxicos.

A avaliação do efeito da incorporação de biocarvão na mobilidade e biodisponibilidade do herbicida indaziflam no solo é inédita. Assim, esse trabalho teve

como objetivo conhecer o efeito do biocarvão obtido por pirólise do bagaço da cana-de-açúcar sobre a mobilidade deste herbicida através do perfil de solo e definir alternativas para reduzir possíveis problemas de contaminação que o indaziflam possa causar. O potencial de lixiviação do indaziflam em Latossolos Vermelho-Amarelo (argiloso e arenoso) condicionados com 1% (m/m) de biocarvão e sem condicionar foi avaliado por ensaio biológico e cromatográfico. No ensaio biológico o *Sorghum bicolor* foi utilizada como planta indicadora da fitotoxicidade do indaziflam. No ensaio cromatográfico foi utilizado o método de extração sólido líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (ESL/PBT-CLAE-UV/Vis), para identificar e quantificar o indaziflam nas diferentes profundidades do perfil do solo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção do biocarvão

O biocarvão foi obtido por meio da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em Mufla (Linn Elektro Therm). Foi empregada uma rampa de aquecimento de 9 °C por minuto até a temperatura de 500 °C, a qual foi mantida por 1 hora. Após a pirólise o material foi triturado e passado por peneiras de 150 mesh resultando em frações com partículas de granulometria < 106 µm (ROMERO et al., 2018a).

2.2. Local e amostras de solo

O experimento foi realizado em casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. As amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (argiloso e arenoso) da região de Viçosa-MG foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 17). Na condução da pesquisa, as amostras de dois solos LVA arenoso e argiloso foram utilizadas sem e com condicionamento de 1% (m/m) de biocarvão nos primeiros 5 cm no topo das colunas.

Tabela 17. Resultados da caracterização química e física dos solos utilizados.

| Solos | pH | P | K | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | SB | (t) | (T) | V | m | MO |
|----------------------------|------------------|----------------------------|-------|--|------------------|------------------|------|------------------------|------|------|--------------|------|----------------------|
| | H ₂ O | ---mg dm ⁻³ --- | | ----- cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | ----- % ---- | | dag kg ⁻¹ |
| LVA ₁ Viçosa | 4,60 | 1,30 | 13,00 | 0,40 | 0,10 | 0,00 | 4,90 | 0,53 | 1,73 | 5,48 | 10,00 | 0,00 | 1,86 |
| LVA ₂ Viçosa | 4,70 | 2,33 | 41,00 | 2,20 | 0,70 | 0,20 | 5,61 | 3,00 | 3,20 | 8,61 | 35,00 | 6,00 | 2,52 |
| | | Argila | | Silte | | Areia | | Classe Textural | | | | | |
| | | ----- % ----- | | | | | | | | | | | |
| LVA ₁ Viçosa | | 49 | | 12 | | 39 | | Argiloso | | | | | |
| LVA ₂ Viçosa | | 17 | | 7 | | 76 | | Arenoso | | | | | |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB)= Saturação de Bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação por bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ^{1/}Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA₁) do município de Viçosa-MG; ^{2/} Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA₂) do município de Viçosa-MG.

2.3. Delineamento experimental

O experimento foi montado no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos (solos com biocarvão 1% (m/m) e solos sem biocarvão) foram arranjados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes às colunas e as subparcelas às profundidades de coleta das amostras nas colunas do solo (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm).

2.4. Preparo das colunas

Foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro interno por 50 cm de comprimento, previamente parafinadas na superfície interna a fim de evitar escorrimento lateral da água e do herbicida. Estas colunas foram preenchidas com 4 kg de solo (LVA arenoso e LVA argiloso) condicionados ou não com biocarvão em três replicatas para um total de 24 colunas. Estas foram saturadas com água até o nível de 80 % da altura da coluna por um período de 48 horas para que o umedecimento ocorresse no sentido ascendente, evitando-se a formação de bolhas de ar nos poros do solo. Posteriormente, as colunas foram mantidas em repouso, na posição vertical, por 72 horas para a drenagem do excesso de água. O esquema do processo está representado na Figura 20.

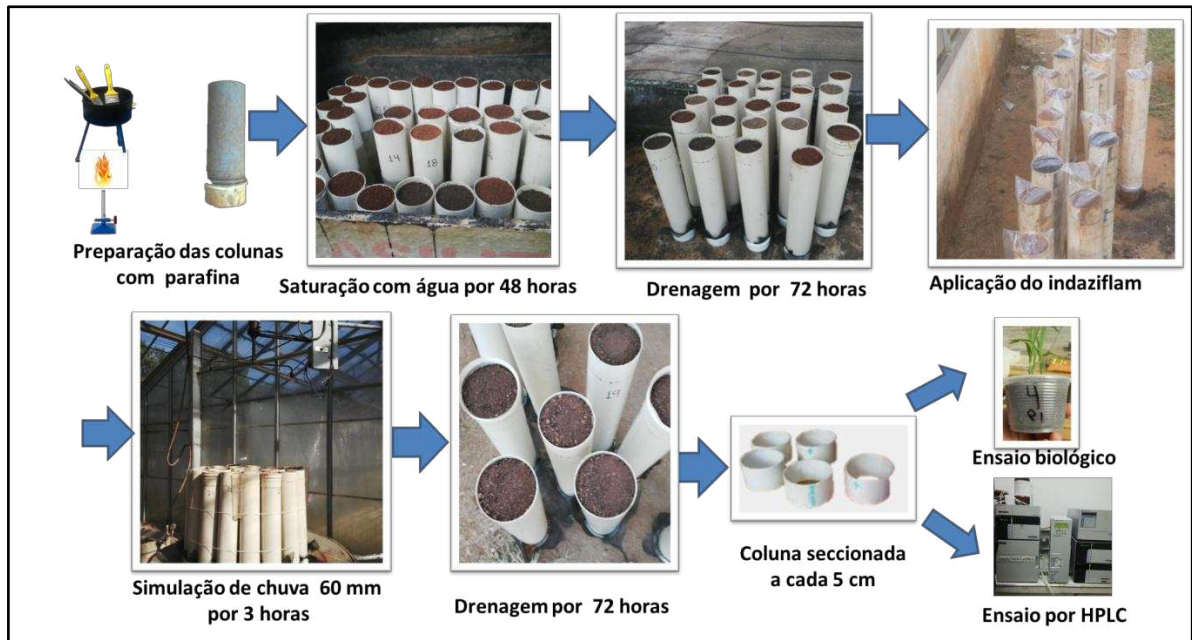


Figura 20. Preparação das colunas de solo para avaliação da lixiviação do indaziflam por ensaio biológico e por cromatografia.

2.5. Aplicação do herbicida e simulação da chuva

A aplicação do indaziflam (200 g ha^{-1}) foi realizada no período da manhã, com temperaturas inferiores a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa superior a 60%. Para a aplicação do herbicida, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado a CO_2 , equipado com uma barra com dois bicos TT 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 3 bar, aplicando um volume de calda de 150 L ha^{-1} . Doze horas após aplicação foi simulada uma chuva de 60 mm com duração de três horas. Para aferir a precipitação aplicada, foram instalados pluviômetros ao lado das colunas.

As colunas permaneceram na posição vertical por 72 horas após a simulação da chuva para drenagem do excesso de água remanescente. Decorrido esse período de repouso, elas foram seccionadas a cada 5 cm representando as profundidades no perfil do solo (Figura 21). Amostras do solo contido em cada secção de 5 cm foram homogeneizadas, secas ao ar e peneiradas em malha de 2,0 mm. Uma alíquota de cada amostra foi coletada e mantida à temperatura $-4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ para determinação do indaziflam por meio da cromatografia líquida de alta eficiência. A fração restante do solo de cada segmento (profundidade) foi acondicionado em vasos com capacidade de 300 mL, nos quais foram semeadas a espécie indicadora (*Sorghum bicolor*) (GUERRA et al., 2014).

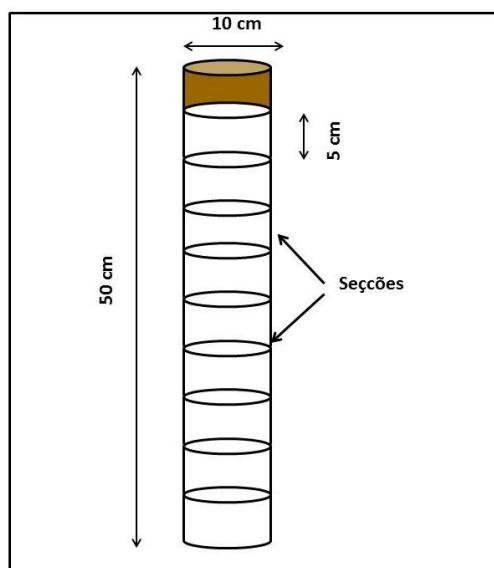


Figura 21. Esquema da coluna de lixiviação

2.6. Avaliação da lixiviação por cromatografia líquida de alta eficiência.

Para determinação do indaziflam nas amostras de solo de cada segmento da coluna de lixiviação foi empregado o método de extração sólido líquido por partição em baixa temperatura ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, desenvolvido por ROMERO et al. (2018a) e descrito no capítulo 1 deste documento.

2.7. Avaliação da lixiviação por ensaio biológico

Aos 7, 14 e 21 dias após o plantio (DAP) do sorgo, foi realizada a avaliação visual de intoxicação das plantas e aos 21 DAP as plantas foram colhidas para determinação da massa de matéria seca da parte aérea. A determinação da intoxicação da planta foi realizada por meio da atribuição de notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada. Aos 21 DAP, as plantas foram cortadas rente ao solo, acondicionadas em sacos de papel e levadas a estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C), até atingir massa constante, determinando-se, assim, a massa da matéria seca das plantas. Os valores obtidos para estes parâmetros foram transformados em porcentagem em relação a testemunha (sem aplicação do herbicida).

Para interpretação dos resultados referentes ao ensaio biológico (intoxicação e massa da matéria seca da planta indicadora) os dados foram plotados em gráficos em que as profundidades das colunas foram representadas no eixo “Y” e os índices de intoxicação e

matéria seca no eixo “X”. As médias de cada profundidade nas colunas, dentro de cada solo foram comparadas pelo desvio padrão, utilizando-se o programa SIGMAPLOT®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação da lixiviação por cromatografia líquida de alta eficiência

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis (ROMERO et al., 2018a) foi aplicado para a quantificação do indaziflam nas amostras de solo proveniente de cada segmento das colunas de lixiviação. Maiores concentrações de indaziflam foram encontradas nas camadas superiores das colunas (Figura 22). No LVA arenoso o herbicida ficou retido nos primeiros 5 cm da coluna (Figura 22A) e no LVA argiloso o indaziflam foi detectado até os 10 cm de profundidade (Figura 22B). A quantidade teórica esperada extrair de indaziflam na coluna seria de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, de acordo com a dose aplicada no topo da coluna de 100 g ha^{-1} . Observou-se que as quantidades extraídas nos primeiros 5 cm das colunas do LVA arenoso ($0,16 \text{ mg kg}^{-1}$) e do LVA argiloso ($0,17 \text{ mg kg}^{-1}$) sem condicionamento de biocarvão foram próximas ao valor teórico, resultados que corroboram a exatidão do método de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis utilizado. Entretanto, no LVA arenoso com adição de biocarvão a quantidade extraída foi menor ($0,11 \text{ mg kg}^{-1}$) possivelmente porque algumas moléculas voltaram à solução do solo.

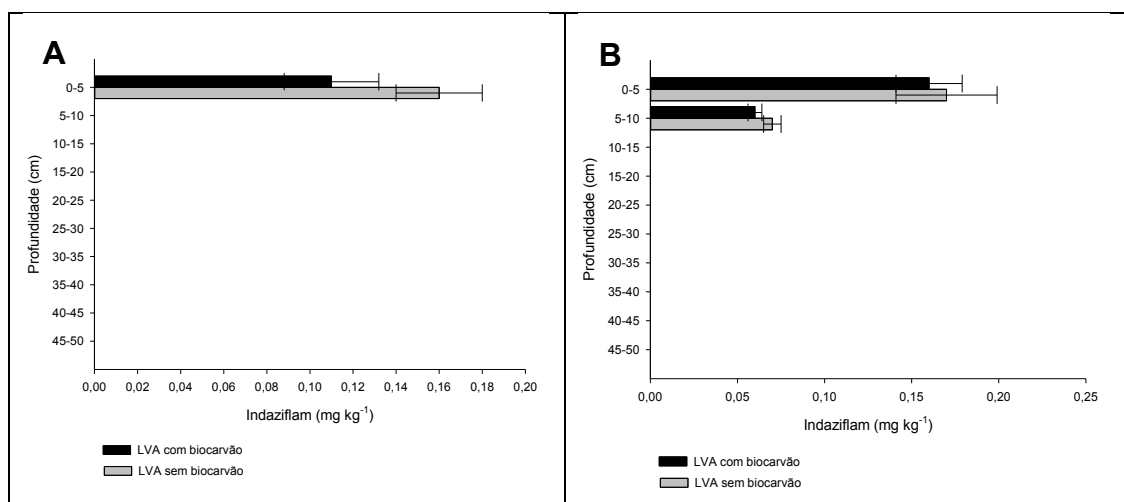


Figura 22. Médias das concentrações do indaziflam (mg kg^{-1}) extraídas pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis em solos LVA coletadas a diferentes profundidades da coluna. (A) LVA arenoso com e sem biocarvão. (B) LVA argiloso com e sem biocarvão.

No solo arenoso a maior concentração do herbicida foi extraída no solo sem condicionamento com biocarvão. Assim a adição do biocarvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar, apresentou eficiência de retenção do herbicida na superfície do solo, reduzindo a mobilidade do herbicida no perfil do mesmo. No solo argiloso este comportamento foi semelhante mas as diferenças não foram significativas entre o solo sem carvão e o solo com adição de biocarvão. A lixiviação foi menor no solo arenoso devido possivelmente ao seu maior teor de matéria orgânica (2.52%), comparada ao solo argiloso (1.86%). Pode-se dizer que a capacidade sortiva dos solos aumentou devido à adição do biocarvão. Assim a lixiviação do indaziflam foi menor nos solos condicionados com biocarvão apresentando maior retenção do herbicida na superfície do solo.

Resultados apresentados por ROMERO et al., (2018b), avaliando a sorção no solo deste herbicida com diferentes concentrações de biocarvão, corroboram os resultados obtidos neste trabalho. Esses autores observaram, por meio de ensaios biológicos e pelo método de Batch Equilibrium com análise por CLAE-UV/Vis, que a maior concentração de biocarvão está diretamente relacionada com a maior retenção do herbicida indaziflam no solo. A estrutura aromática e as características funcionais da superfície específica, bem como, a alta capacidade sortiva do biocarvão são as responsáveis da resistência à perda do herbicida via lixiviação ou degradação (SHRESTHA et al., 2010). TRIGO et al. (2014) observaram que a sorção dos metabolitos do indaziflam no solo aumentou com a adição de biocarvão obtido de nozes de macadamia. Outros autores como ALONSO et al. (2011), por meio de experimentos de Batch Equilibrium com diferentes solos, mostraram que a mobilidade de indaziflam é de baixa a moderada e sua sorção esta positivamente relacionada com o teor de carbono orgânico.

Trabalhos realizados com simazine, demonstrou que maior quantidade de biocarvão (100 T ha⁻¹) reduz a quantidade do herbicida lixiviado no solo. Isto sugere que o biocarvão pode minimizar o risco de migração e contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos. Entretanto, a incorporação do biocarvão ao solo pode afetar a eficácia do herbicida porque reduz a sua biodisponibilidade (JONES et al. 2011). WANG et al. (2010) mostraram que a adição do biocarvão em solos, aumentou o teor de carbono orgânico, resultando em maior retenção e redução do potencial de lixiviação do herbicida terbutilazine, comumente aplicado para manejo de plantas daninhas em culturas florestais.

O teor de matéria orgânica é modificado pela adição de biocarvão, a maioria dos herbicidas tem sua sorção e movimento influenciados pelo teor de matéria orgânica do solo (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011). OLMO et al. (2014) verificaram que o teor de

carbono orgânico incrementou em 57% em solos argilosos condicionados com biocarvão de oliveira. Desta mesma forma HU et al. (2014) observaram um incremento de 16% no teor de carbono orgânico pela adição de biocarvão de palha de trigo num solo argilo siltoso. LEI & ZHANG (2013), verificaram o teor de matéria orgânica em solos condicionados com biocarvão três vezes maior que o teor em solos não condicionados. Assim em solos com altos teores de matéria orgânica a lixiviação é menor porque a retenção do herbicida pelos coloides do solo é maior, ficando retido nas primeiras camadas como observado com o indaziflam nesta pesquisa.

3.2. Avaliação da lixiviação por ensaio biológico

Os principais sintomas de intoxicação causados pelo indaziflam nas plantas de sorgo foram clorose dos tecidos jovens, seguido por necrose e morte das plantas (Figura 23). Esses sintomas foram observados nas plantas semeadas nos primeiros 5 cm com uma porcentagem de intoxicação de 100% nos dois solos arenoso e argiloso sem adição de biocarvão (Figura 24). Nos solos condicionados com biocarvão as porcentagens de intoxicação foram menores e somente foram observados nos primeiros 5 cm da coluna. Isso demonstra que o herbicida ficou menos disponível para as plantas, mesmo que o herbicida tenha lixiviado no LVA argiloso com biocarvão até 10 cm de profundidade como foi visto nas análises cromatográficas (Figura 22).

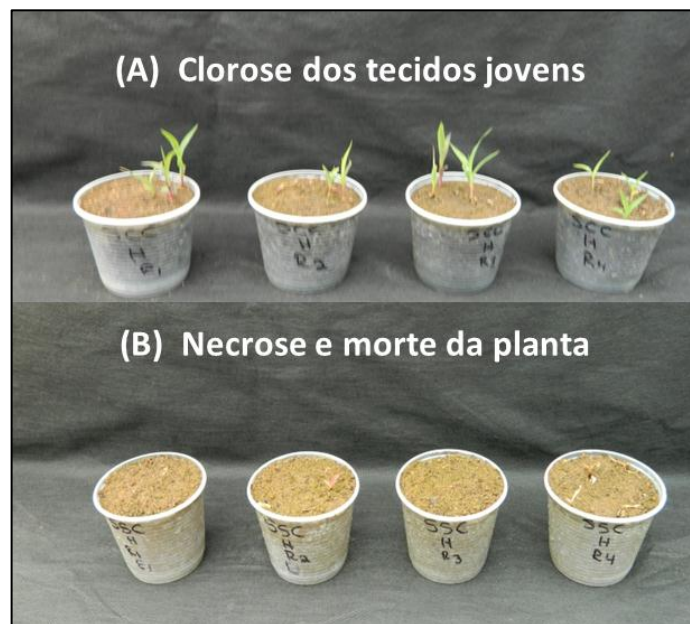


Figura 23. Sintomas de intoxicação das plantas de sorgo causados por indaziflam. (A) sintomas iniciais, clorose dos tecidos jovens e (B) necrose e morte de planta.

Nos tratamentos sem adição de biocarvão observou-se que o herbicida lixiviou até 10 cm de profundidade em solo arenoso com 60% de intoxicação (Figura 24A) e até 15 cm em solo argiloso com 8% de intoxicação (Figura 24B), fato que demonstra maior sensibilidade destes ensaios biológicos que os ensaios cromatográficos para detecção do indaziflam nas amostras de solos provenientes das colunas de lixiviação.

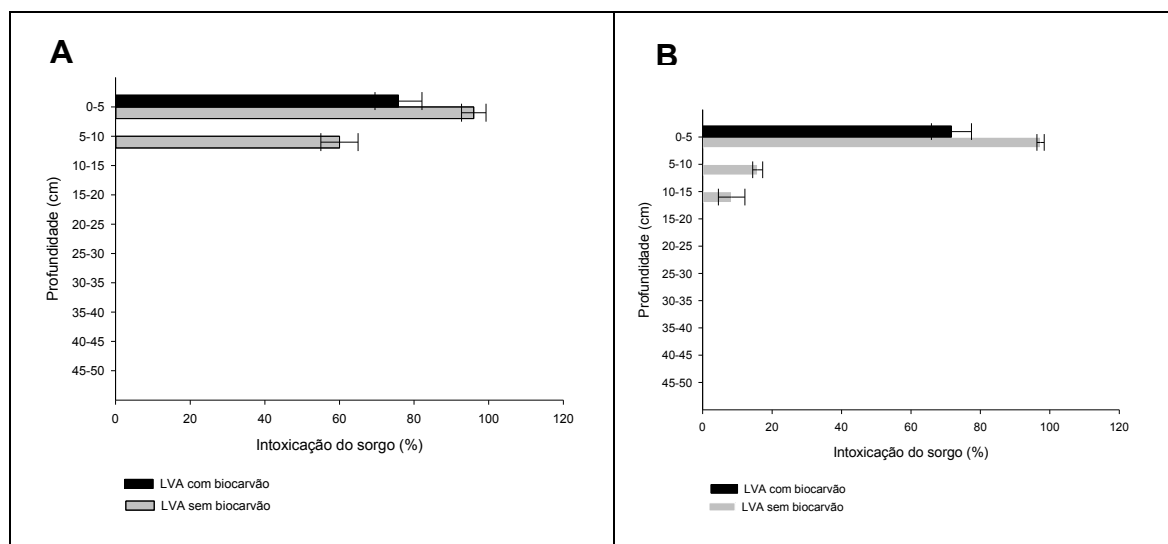


Figura 24. Porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo em relação à intoxicação da testemunha aos 21 após a emergência em amostras de solos LVA condicionados com biocarvão(1% m/m) e sem biocarvão, obtidas em diferentes profundidades das colunas de lixiviação. (A) LVA arenoso. (B) LVA argiloso.

Os resultados dos ensaios biológicos foram semelhantes aos obtidos nos ensaios cromatográficos, indicando maior mobilidade do herbicida indaziflam em solos sem adição de biocarvão do que nos mesmos condicionados com biocarvão. Esses resultados estão de acordo com os autores que classificam de acordo com o índice de GUS a lixiviação do indaziflam no solo entre moderada a móvel (TOMPKINS, 2010) ou a pouco móvel no solo (ALONSO et al., 2011; JHALA et al., 2012; JHALA e SINGH, 2012). A maior lixiviação ocorreu em solo argiloso sem adição de biocarvão e com menor teor de matéria orgânica. JONES et al. (2013a) também observaram que a fitotoxicidade do indaziflam em plantas do híbrido bermudagrass foi maior em solos com menor teor de carbono orgânico.

JHALA et. al (2012b), observaram pelos danos apresentados em *Lolium multiflorum* semeado em colunas que o indaziflam foi lixiviado até 30 cm de profundidade. JHALA et al. (2012a) reportaram que a profundidade de lixiviação do indaziflam apresenta correlação positiva com a quantidade de chuva. Em trabalhos realizados em plantíos com

árvores de noqueira pecan (*Carya illinoensis*) as amostras de solo foram analisadas até 120 cm de profundidade um ano depois da aplicação de indaziflam. O herbicida foi encontrado até 30 cm, diminuindo a concentração do herbicida com a profundidade (GONZÁLEZ-DELGADO, 2015).

Nos solos com maiores teores de matéria orgânica e maiores concentrações de biocarvão o indaziflam tem pequeno potencial de ser lixiviado. No entanto, em solos com baixa porcentagem desses atributos existe alto risco desse herbicida ser lixiviado através do perfil do solo. Assim a adição do biocarvão proporcionou a diminuição da lixiviação do indaziflam nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo arenoso e argiloso, comparado aos solos sem a adição do mesmo.

O Indaziflam não é volátil assim, sua principal forma de dissipação é por degradação e lixiviação, além disso, os metabólitos deste herbicida são mais móveis do que a sua molécula original e foram detectadas em estudos de campo em maiores profundidades (105-120 cm) (U.S. EPA, 2010). Nessas condições e com o aumento de potencial de lixiviação do indaziflam relacionado com as maiores precipitações pluviais (GUERRA et al., 2016) podem ocasionar maior potencial de contaminação das águas subterrâneas.

4. CONCLUSÃO

A lixiviação do indaziflam no perfil do solo pode ser avaliada com eficiência tanto por método biológico tanto pelo método químico. É possível reduzir a lixiviação do indaziflam no perfil do solo com a incorporação do biocarvão ao solo obtido da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Esta técnica pode reduzir os riscos de contaminação dos lençóis freáticos quando este herbicida for utilizado.

5. REFERÊNCIAS

ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA, R.S. JR.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096–13101, 2011.

CABRERA, A.; COX, L.; SPOKAS, K.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W.C. 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.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro. 212p. 1997.

EWRC - EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC - Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

GONZÁLEZ-DELGADO, A.M.; ASHIGH, J.; SHUKLA, M.K.; PERKINS, R. Mobility of indaziflam influenced by soil properties in a semi-arid area. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5, p. 1–12, 2015.

GUERRA, N.; OLIVEIRA NETO, A.M.; OLIVEIRA JR. R. S.; CONSTANTIN, J.; TAKANO, H.K. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. **Planta Daninha**, v. 32, n. 3, p. 609-617, 2014.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M.; GEMELLI, A.; PEREIRA JÚNIOR, D. M.; GUERRA, A. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures. **Planta Daninha**, v. 34, n. 2, p. 345–356, 2016.

HILLER, E.; BARTAL, M.; MILICKA, J.; CERNANSKY, S. Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. **Water Air and Soil Pollution**, v. 197, n. 1-4, p. 395-402, 2009.

HU, Y. L.; WU, F.P.; ZENG, D.H.; CHANG, S.X. Wheat straw and its biochar had contrasting effects on soil C and N cycling two growing seasons after addition to a Black Chernozemic soil planted to barley. **Biol. Fertil. Soils**, v. 50, p. 1291-1299, 2014.

IUPAC <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1663.htm>, 2010.

JHALA, A.J.; RAMIREZ, A.H.M.; SINGH, M. Leaching of indaziflam applied at two

rates under different rainfall situations in Florida candler soil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 88, n. 3, p.326–332, 2012a.

JHALA, A.J.; SINGH, M. Leaching of indaziflam compared with residual herbicides commonly used in Florida citrus. **Weed Technology**.; v. 26, n.3, p. 602–607, 2012b.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n.4, p. 804–813, 2011.

JONES, P.A.; BROSNAN, J.T.; KOPSELL, .DA.; BREEDEN, G.K. Effect of reed-sedge peat moss on hybrid bermuda- grass injury with indaziflam and proflumicafone in sand-based root zones. **Weed Technology**, v. 27, n.3, p. 547–551, 2013a.

LAIRD, D.; FLEMING, P.; WANG, B. Q.; HORTON, R.; KARLEN, D. Biochar Impact on Nutrient Leaching from a Midwestern Agricultural Soil. **Geoderma**, v. 158, p. 436-442, 2010.

LEI, O.; ZHANG, R. Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. **J. Soils Sediments**, v. 13, p. 1561-1572, 2013.

MUKHERJEE, A.; LAL, R.; ZIMMERMAN, A.R. Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 26–36, 2014.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p. 264-304, 2011.

OLMO, M.; ALBURQUERQUE, J.A.; BARRON, V.; DEL CAMPILLO, M.C.; GALLARDO, A.; FUENTES, M.; VILLAR, R. Wheat growth and yield responses to biochar addition under Mediterranean climate conditions. **Biol. Fertil. Soils**, v. 50, p. 1177-1187, 2014.

ROMERO, A.C.; TEIXEIRA, M.F.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; FERREIRA, I.F.; OLIVEIRA, A.A. Development and Validation of a Solid-Liquid Extraction with Low Temperature Partitioning (SLE/LTP) Method for Determination of the Herbicide Indaziflam in Brazilian Soils by High Performance Liquid Chromatography (HPLC-UV/Vis). **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 21, n. 3, p 1-8, 2018a.

ROMERO, A.C.; NEVES, A.A.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.; OLIVEIRA, A.F.; ESCOBAR, N.M. Estimativa da sorção do indaziflam por método biológico e por cromatografia líquida e de alta eficiência em Latossolos Vermelho-Amarelo condicionados com biochar de cana-de-açúcar. **Plantas Daninha**, 2018b.

SHRESTHA, G.; TRAINA, S.J.; SWANSTON, C.W. Black carbon's properties and role in the environment: a comprehensive review. **Sustainability**, v. 2, p. 294–320, 2010.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

TOMPKINS J. Pesticide Fact Sheet Indaziflam. 2010.

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-0.pdf.

TRIGO, C.; SPOKAS, K.A.; COX, L.; KOSKINEN, W.C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n.45, p. 10855–10860, 2014.

U.S. EPA. Pesticide fact sheet. Conditional registration, July 26, 2010; pp. 1–108.

WANG, X.; XING, B.S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. **Environmental Science & Technology**, Vol. 41, No. 24. 2007.

WANG, H.; LIN, K.; HOU, Z.; RICHARDSON, B.; GAN, J. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n.2, p. 283–289, 2010.

CAPITULO 5

PERSISTÊNCIA AGRONÔMICA E MEIA-VIDA DO INDAZIFLAM EM SOLOS CONDICIONADOS COM BIOCARVÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

Nesta pesquisa foi avaliada a persistência do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado ou não com 1% (m/m) de biocarvão obtido por pirólise, a 500 °C do bagaço de cana-de-açúcar. A persistência foi determinada pelo tempo de meia-vida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e por bioensaio. As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos com capacidade de cinco litros com fundos vedados, preenchidos com os substratos onde foi aplicado o indaziflam (100 g ha⁻¹) no início do experimento. Os vasos foram deixados nas condições ambientais por até 240 dias após a aplicação, sendo avaliada a persistência a cada 60 dias. A persistência foi influenciada pelo teor de biocarvão, sendo menor em solos condicionados com biocarvão. A meia-vida do indaziflam foi de 119 dias em solos sem adição de biocarvão e de 89 dias em solos condicionados. O índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) foi de 2,58 para solos sem condicionar e para os solos condicionados foi de 1,84; podendo classificar o indaziflam com potencial de lixiviação moderado. Concluiu-se que é possível reduzir a persistência em solos LVA e seu potencial de lixiviação com a adição de biocarvão ao solo. Esta tecnologia também poderia ser uma alternativa para remediação de solos contaminados com esse herbicida.

Palavras-chave: herbicida, pirólise, remediação, bioensaio.

ABSTRACT

In this research the indaziflam persistence in an unconditioned Red Yellow Yellow Latosol was determined with 1% (m/m) of biochar obtained by pyrolysis at 500 °C of sugarcane bagasse. The persistence was determined by the half-life time by high performance liquid chromatography (HPLC) and by bioassay using the variables: poisoning percentage and dry matter accumulation of the indicator plant (*Sorghum bicolor*). The experimental units consisted of 5 liter plastic vessels with sealed bottoms, filled with substrates where indaziflam (100 g ha⁻¹) was applied at the beginning of the experiment. The vessels were left in the environmental conditions for up to 240 days after application, and the persistence was evaluated every 60 days. The persistence was influenced by the biochar content, being lower in soils conditioned with biochar. The indaziflam half-life was 119 days in soils without addition of biochar and 89 days in conditioned soils. The GUS (Groundwater Ubiquity Score) was 2.58 for unconditioned soils and for the conditioned soils was 1.84, which could classify indaziflam with moderate leaching potential. It was concluded that it is possible to reduce persistence in LVA soils and their leaching potential with the addition of biochar to the soil being an alternative for remediation of soils contaminated with this herbicide.

Keywords: herbicide, pyrolysis, remediation, bioassay.

1. INTRODUÇÃO

A intensificação da atividade agrícola tem gerado uma maior utilização de agrotóxicos. Os herbicidas amplamente usados na agricultura é uma técnica eficiente e de baixo custo para o controle de plantas daninhas. A utilização indiscriminada dos herbicidas sem conhecer a dinâmica de seu comportamento nos solos, pode ocasionar riscos ambientais, sobretudo quando apresentam longa persistência. Uns dos principais efeitos negativos destes compostos são a contaminação de lençóis freáticos e a limitação da rotação de culturas sensíveis pelo fenômeno de *Carryover* (BELO et al., 2007), que pode ser definido como sendo os resíduos fitotóxicos que permanecem no solo e que venham a afetar culturas sensíveis em rotação após aquelas culturas em que foi utilizado o herbicida (SILVA et al., 2007).

O indaziflam é um herbicida registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas nas culturas de café, citros, eucalipto e cana-de-açúcar. É um herbicida de longa persistência no ambiente com uma meia-vida no solo ($t_{1/2}$) superior a 150 dias (IUPAC, 2010). Pode ser classificado como moderadamente móvel a móvel no solo ($K_{oc} < 1000 \text{ mL g}^{-1}$) e se dissipa no meio ambiente pela degradação biótica e por lixiviação (TOMPKINS, 2010).

A persistência de um herbicida no solo pode ser definida como o intervalo de tempo em que o produto fica ativo ou simplesmente permanece nesse ambiente. A persistência de herbicidas é bastante variável, pois muitos degradam-se em apenas alguns dias, enquanto outros podem persistir por vários meses ou anos (Citado por SILVA et al., 2014). A persistência de um composto pode ser avaliada pela determinação da meia vida ($t_{1/2}$), e por bioensaios, técnica alternativa na qual se utilizam espécies de plantas bioindicadoras com alta sensibilidade ao herbicida de interesse (INOUE et al., 2002).

A taxa de dissipação do herbicida no solo é normalmente descrita por sua meia-vida ($t_{1/2}$), definida como o tempo necessário para o herbicida sofrer degradação até a metade (50%) de sua concentração inicial (SILVA et al., 2007). A meia-vida de um herbicida varia com as características do solo e do clima e é extremamente importante para prever o risco de contaminação de lençóis freáticos pelo método proposto por GUSTAFSON (1989).

Este modelo classifica os herbicidas, conforme seu potencial de lixiviação, mediante o índice GUS (Groundwater Ubiquit Score), calculado a partir dos valores de meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida e o coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono

orgânico do solo (K_{oc}). Este permite a comparação da sorção entre diferentes solos e é um índice muito utilizado em métodos de classificação de mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo. Se o índice $GUS < 1,8$ são considerados como não-lixiviáveis, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviáveis. Aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados de potencial lixiviador intermediário.

Visando minimizar os impactos ambientais causados pelos herbicidas nos solos, alguns estudos têm utilizado o biocarvão vegetal como condicionador de solos para incrementar a sorção de herbicidas (YANG et al., 2006; YU et al., 2006; CABRERA et al., 2011). Este processo é devido à maior superfície específica do biocarvão, aprisionamento dentro dos microporos e particionamento interno em materiais carbonáceos (KHORRAM et al., 2016). Segundo PETTER e MADARI (2012), pela oxidação parcial das arestas da estrutura aromática do biocarvão há um aumento na exposição de cargas. Estas características podem incrementar a interação com moléculas iônicas e não iônicas, já que a composição físico-química da matéria orgânica do solo é altamente variável. A contribuição do biocarvão é dada pelo aumento do carbono orgânico total (PETTER et al., 2016).

O uso de biocarvão em solos contaminados pode ser uma estratégia interessante pela sua alta capacidade de sorção, diminui o risco ambiental a curto prazo. Por outro lado o uso de biocarvão pode tornar a sorção de herbicidas mais intensa diminuindo sua atividade (BEESLEY et al., 2011) e até alterando a taxa de mineralização dos mesmos (JABLONOWSKI et al., 2013). Estes autores investigaram se a adição de biocarvão de madeira pirolisado entre 450 e 500 °C altera a mineralização da atrazina em dois solos de Bélgica e do Brasil em diferentes regimes de umidade. Eles descobriram que a adição de biochar resultou em uma mineralização de atrazine igualmente alta ou mesmo significativamente maior em comparação com os solos sem biocarvão. O incremento na mineralização e degradação do herbicida são atribuídos à estimulação da microflora do solo pelos nutrientes proporcionados pelo biocarvão. LOGANATHAN et al. (2009) reportaram diminuição na mineralização do herbicida atrazine em solos condicionados com 1% (m/m) de biocarvão de trigo comparado como solos de lama, atribuindo que a biodisponibilidade da atrazina diminuiu ao incrementar a sorção do herbicida no solo condicionado com biocarvão.

Estudos do efeito do biocarvão na persistência do herbicida indaziflam são escassos. Dessa forma, este estudo avaliou a influência da adição de biocarvão 1% (m/m)

obtido da cana-de-açúcar por pirólise, na persistência do herbicida indaziflam em solo Latossolo Vermelho-Amarelo. A persistência foi avaliada pelo método biológico por meio de bioensaios com o *Sorghum bicolor* como planta indicadora da fitotoxicidade do indaziflam e pelo tempo de meia-vida mediante cromatografia líquida de alta eficiência. Pelo método de extração sólido líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (ESL/PBT-CLAE-UV/Vis), foi quantificado e identificado o indaziflam ao longo do tempo desde zero até 240 dias após a aplicação do herbicida (DAA).

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento para avaliação da persistência do indaziflam em solos foi conduzido na Universidade Federal de Viçosa localizada no município de Viçosa-MG, Brasil (coordenadas geográficas: 20°45' 14"S latitude e 42°52'55" W de longitude). Este foi realizado em condições de campo, casa de vegetação e em laboratório. A persistência do herbicida indaziflam foi avaliada por ensaio biológico e pela determinação do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

2.1. Local e amostras de solo

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) arenoso, coletado no município de Viçosa-MG, Brasil. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 18). Na condução da pesquisa, as amostras do solo arenoso foram utilizadas sem e com condicionamento de 1% (m/m) de biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar.

Tabela 18. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados.

| Solos | Ph | P | K | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | SB | (t) | (T) | V | M | MO |
|--------|------------------|----------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|--|-------|-------|-----------------|---------|------|----------------------|
| | H ₂ O | ---mg dm ⁻³ --- | --- | ----- | ----- | ----- | cmol _c dm ⁻³ ----- | ----- | ----- | ----- | ---%--- | --- | dag kg ⁻¹ |
| LVA | | | | | | | | | | | | | |
| Viçosa | 4,70 | 2,33 | 41,00 | 2,20 | 0,70 | 0,20 | 5,61 | 3,00 | 3,20 | 8,61 | 35,00 | 6,00 | 2,52 |
| | Argila | | | Silte | | | Areia | | | Classe Textural | | | |
| | -----%----- | | | | | | | | | | | | |
| LVA | | | | | | | | | | | | | |
| Viçosa | | 17 | | | 7 | | | 76 | | | | | Arenoso |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB)= Saturação de Bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação por bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica. LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

2.2. Estabelecimento do experimento em campo

Este ensaio foi conduzido nas condições ambientais no Vale de Agronomia da UFV. As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos com capacidade de cinco litros com fundos vedados para evitar a perda do herbicida por lixiviação, preenchidos com as amostras de LVA condicionados o não com biocarvão 1% (m/m). O delineamento foi inteiramente casualizado no esquema fatorial de 2 x 5 (fator 2; amostras de LVA com biocarvão e sem biocarvão, fator 5; cinco épocas de avaliação). Nos vasos foi aplicado indaziflam na dose recomendada pelo fabricante (100 g ha⁻¹) para o controle de plantas daninhas.

Na aplicação do herbicida foi utilizado um pulverizador costal pressurizado a CO₂, equipado com uma barra com dois bicos TT 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 3 bar, aplicando um volume de calda de 150 L ha⁻¹. A aplicação foi realizada no período da manhã, com umidade de 68% e temperatura de 17,1 °C, os dados climáticos durante o período do experimento (setembro 2016 a julho 2017) estão representados na Figura 25 (INMET, 2018). Depois da aplicação do herbicida as amostras foram homogeneizadas e os vasos deixados no campo nas condições ambientais durante o período de 240 dias. Amostras dos solos (LVA sem biocarvão e LVA com biocarvão) foram retiradas para semear a planta indicadora em copos de 300 g com 4 repetições de cada uma no primeiro dia de aplicação, além disso foram retiradas 20 gramas de amostra para análise cromatográfica.

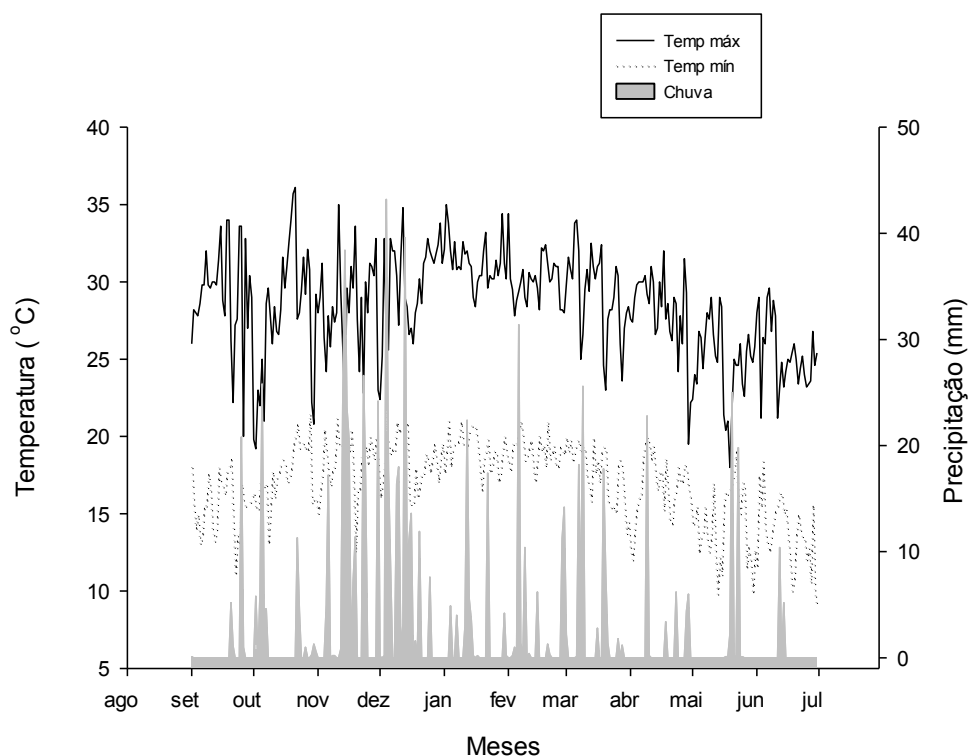


Figura 25. Distribuição de temperaturas máximas e mínimas diárias e precipitações pluviáticas, registradas no local e período do experimento de persistência do indaziflam nos solos estudados.

2.3. Avaliação da persistência por ensaio biológico

Este ensaio foi conduzido em casa de vegetação, amostras de LVA com aplicação do indaziflam e as testemunhas foram coletadas nas diferentes épocas de coleta 0, 60, 120, 180 e 240 dias após a aplicação (DAA). Em cada época de avaliação o solo foi homogeneizado e foram preenchidos copos de 300 g com os substratos em quatro repetições. Em seguida foi semeada a planta indicadora da presença do indaziflam (*Sorghum bicolor*) (GUERRA et al., 2014). A persistência foi avaliada pela fitotoxicidade estimando a variável % de intoxicação utilizando uma escala visual de zero (0) a cem (100) de acordo com a presença de sintomas, em que 0 (zero) significa planta isenta de sintomas de intoxicação e 100 representa a morte da planta indicadora. Esta avaliação foi realizada aos 7, 14 e 21 DAE (dias após a emergência).

Também foi avaliada mediante a variável acúmulo de matéria seca da planta aos 21 DAE. Para determinar a matéria seca (MS) o material foi seco numa estufa de circulação forçada de ar com temperatura de 70 ± 2 °C, até atingir peso constante. A matéria seca foi medida numa balança de precisão analítica (0,0001 g). Estes valores foram transformados

em porcentagem em relação à MS da testemunha (o valor de 100% foi adotado para a MS da testemunha).

2.4.Avaliação da persistência por cromatografia

Amostras dos solos em que foi aplicado o indaziflam e as testemunhas foram coletadas nas diferentes épocas de avaliação (0, 60, 120, 180 e 240 dias após aplicação (DAA). Em cada época de avaliação o solo foi homogeneizado nos vasos e deles coletados 20 g de amostra, levadas a congelamento a -5 ° C até o momento de fazer a extração no laboratório. Para a identificação e quantificação do indaziflam foi aplicado o método de extração sólido líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (ESL/PBT-CLAE-UV/Vis) proposto por ROMERO et al. (2018a), descrito no capítulo 1 deste documento.

A meia vida do indaziflam ($t_{1/2}$) foi determinada considerando-se o tempo gasto, em dias, para que metade da concentração inicial do herbicida (no dia da aplicação) obtida na análise cromatográfica seja degradada. A partir das concentrações do herbicida determinadas cromatograficamente, nas diferentes épocas de coleta, foram calculadas a meia-vida ($t_{1/2}$) utilizando a Equação 1 (SILVA et al., 2007), de primeira ordem:

$$C_t = C_o * e^{-kt} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde: C_t = concentração no tempo (t); C_o = concentração inicial do indaziflam extraída; K =Constante de degradação.

O modelo utilizado foi exponencial de decaimento com dois parâmetros, e para o ajuste foi considerado o comportamento do fenômeno, a significância dos parâmetros e os valores de R^2 . Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão com o programa sigmaPlot 12.0 para Windows.

Para determinar o Índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), que indica o potencial de lixiviação do indaziflam nos solos avaliados foram utilizados os valores de meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida e o coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono orgânico do solo (Kf_{oc}). A partir dessa normalização do K_f obtêm-se o Kf_{oc} . A normalização do K_f (obtido no capítulo 3 deste documento) para o teor de carbono orgânico é feita pela relação:

$$K_{foc} = \frac{100 Kd}{f_{oc}} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo ($L \text{ kg}^{-1}$), f_{oc} indica o teor (% ou dag kg^{-1}) de carbono orgânico do solo, o qual é obtido dividindo-se o percentual de matéria orgânica por 1,72.

O índice de GUS foi calculado (Equação 3) com os Kd encontrados para o LVA sem biocarvão e com biocarvão obtidos no experimento de sorção por cromatografia líquida e de alta eficiência (capítulo 3 deste documento). O Kd para o solo sem biocarvão foi de $8,89 \text{ L Kg}^{-1}$ e o Kd para o solo com biocarvão 1% (m/m) foi de 12,34.

$$GUS = \log t^{1/2} * (4 - \log K_{foc}) \quad \text{Equação 3.}$$

Onde: $t^{1/2}$ = meia-vida do herbicida, K_{foc} : coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono orgânico do solo.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão com o programa sigmaPlot 12.0 para Windows.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Persistência por ensaio biológico

Os dados obtidos para as variáveis % de intoxicação e acúmulo de matéria seca da planta de sorgo foram ajustados a um modelo sigmoidal com três parâmetros. Na Figura 26 pode-se observar as curvas da porcentagem de intoxicação em relação à testemunha das plantas de sorgo aos 21 DAE para cada substrato, o LVA sem biocarvão (Fig. 26A) e o LVA com biocarvão (Fig. 26B). Nos solos com biocarvão depois dos 120 dias de aplicação do indaziflam não se observam sintomas de intoxicação nas plantas, enquanto que nos solos sem biocarvão ainda aos 240 dias se observaram sintomas de intoxicação de até 68%.

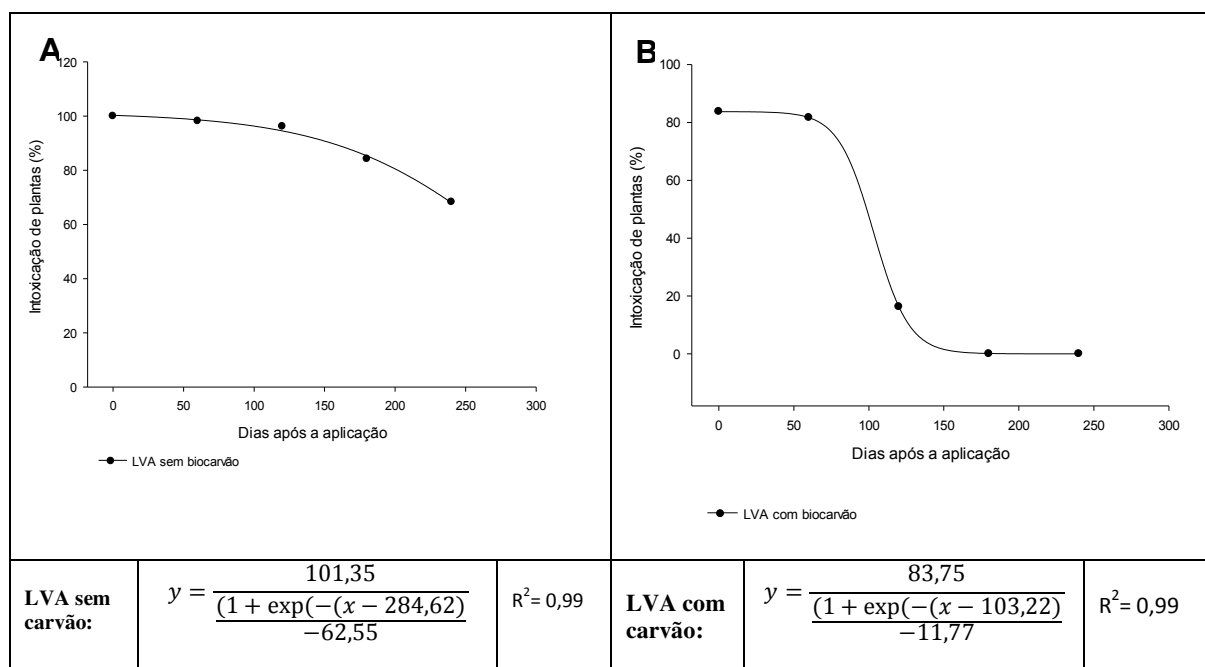


Figura 26. Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão. (B) LVA com biocarvão.

Na figura 27 é representada uma sequência de imagens do estágio da planta indicadora (*Sorghum bicolor*) ao longo do experimento em substrato mais indaziflam sem biocarvão (figura 27 A) e do substrato mais indaziflam com biocarvão (figura 27 B). Nas imagens pode se observar os sintomas de intoxicação causados pelo indaziflam, tais como clorose dos tecidos jovens, posterior necrose, seguido pela morte da planta. A morte das plantas ocorreu nas primeiras épocas de avaliação desde zero até os 180 DAA no LVA sem biocarvão observando persistência ainda até aos 240 DAA. Enquanto no LVA condicionado com biocarvão se encontrou efeito do herbicida desde zero até os 60 DAA, identificado por menor desenvolvimento das plântulas com sintomas de clorose sem morte da planta. A partir dessa época as plântulas começaram a ter um desenvolvimento maior e aos 120 DAA desapareceram os sintomas de intoxicação apresentando igual desenvolvimento que a testemunha, assim a persistência nestes solos condicionados com biocarvão foi menor que 120 dias.

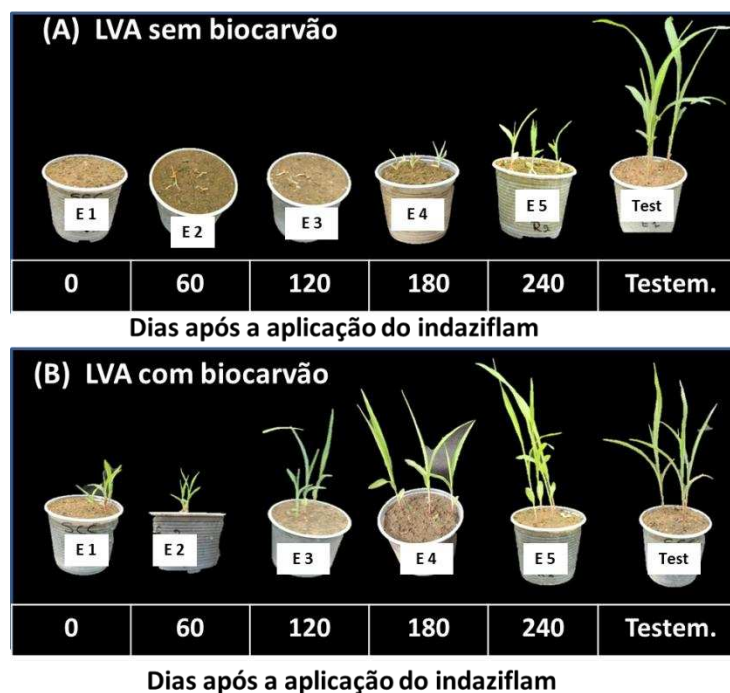


Figura 27. Sintomas de intoxicação de plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*) aos 21 dias após emergência (DAE), cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão e (B) LVA condicionados com biocarvão, em cada época de avaliação de desde zero até 240 dias após aplicação (DAA) do indaziflam.

O comportamento da variável acúmulo de matéria seca da planta indicadora (*Sorghum bicolor*) da presença do indaziflam em relação à testemunha é representado na Figura 28, nos substratos LVA sem biocarvão (Figura 28A) e LVA com biocarvão (Figura 28B). São apresentadas as equações de regressão e os coeficientes de determinação (r^2) para cada um dos substratos. A porcentagem da matéria seca da planta indicadora no LVA sem biocarvão chegou até 43% em relação aos 100% da testemunha nos 240 dias avaliados constantando a persistência. Enquanto no LVA com biocarvão a porcentagem de matéria seca atingiu 100% aos 120 DAA, sem encontrar efeito do herbicida possivelmente porque o indaziflam ficou retido no biocarvão. De acordo com os resultados obtidos, a avaliação da persistência por bioensaios deste herbicida pode ser determinada pelas variáveis intoxicação ou acúmulo de matéria seca já que os resultados encontrados foram semelhantes.

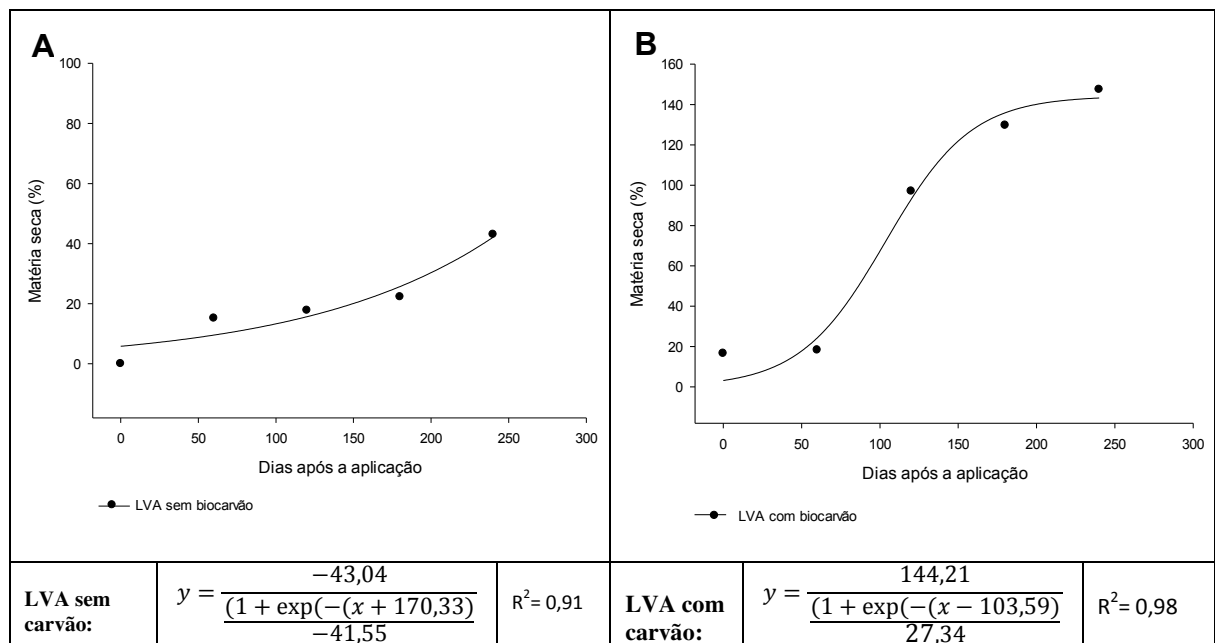


Figura 28. Acúmulo de matéria seca comparado com à testemunha, de plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). (A) LVA sem biocarvão. (B) LVA com biocarvão.

Resultados semelhantes foram encontrados por MOTERANI (2017), quando avaliou a persistência do herbicida indaziflam por método biológico em um Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso, aplicado em pré-emergência, bem como o controle de plantas daninhas do gênero *Ipomoea* e *Amaranthus*. Avaliaram-se a variável intoxicação e o acúmulo de matéria seca aos 30, 60 e 90 DAA. O herbicida indaziflam promoveu pleno controle de todas as plantas daninhas aos 30 DAA. Todavia, detectou-se efeito residual do produto aos 90 DAA, com controle diferenciado sobre as espécies.

GUERRA et. al (2016) estudaram a persistência do indaziflam por método biológico utilizando como plantas indicadoras beterraba (*Beta vulgaris*, L.) e soja (*Glycine max*) em casa de vegetação. A dose aplicada foi de 100 g ha⁻¹ e a avaliação de persistência foi realizada aos 0, 30, 60, 90, 120 e 150 DAA. Até os 150 dias avaliados a inibição no desenvolvimento das plantas foi de 100%, fato que demonstra persistência maior a 150 dias nos solos avaliados. Trabalhos conduzidos no Brasil demonstraram que a aplicação de indaziflam em doses a partir de 100 g ha⁻¹ em pré-emergência das espécies *Ageratum conyzoides*, *Sida rhombifolia*, *Digitaria horizontalis* e *Bidens pilosa* promoveu controle satisfatório por período de até 120 dias após a aplicação (citado por GUERRA et al., 2013). GONZÁLEZ-DELGADO et al. (2015) estudaram a persistência do indaziflam encontrando resíduos do herbicida até 120 cm de profundidade no solo (Areno Siltoso dos Estados

Unidos) um ano depois da aplicação. Por outro lado BROSANAN et al. (2012) conseguiram controle das plantas daninhas *Digitaria ischaemum* e *Poa annua* acima de 90% com aplicações em pré-emergência do indaziflam, mesmo aos 195 DAA.

3.2. Avaliação da persistência de indaziflam por método cromatográfico

A degradação do indaziflam no LVA seguiu comportamento exponencial de decaimento. A meia-vida do herbicida foi de 119 dias no LVA, sem adição de biocarvão com constante de dissipação de -0,0058, e de 89 dias no LVA com biocarvão com constante de dissipação de -0,0076 (Figura 29 A, Figura 29 B e Tabela 2).

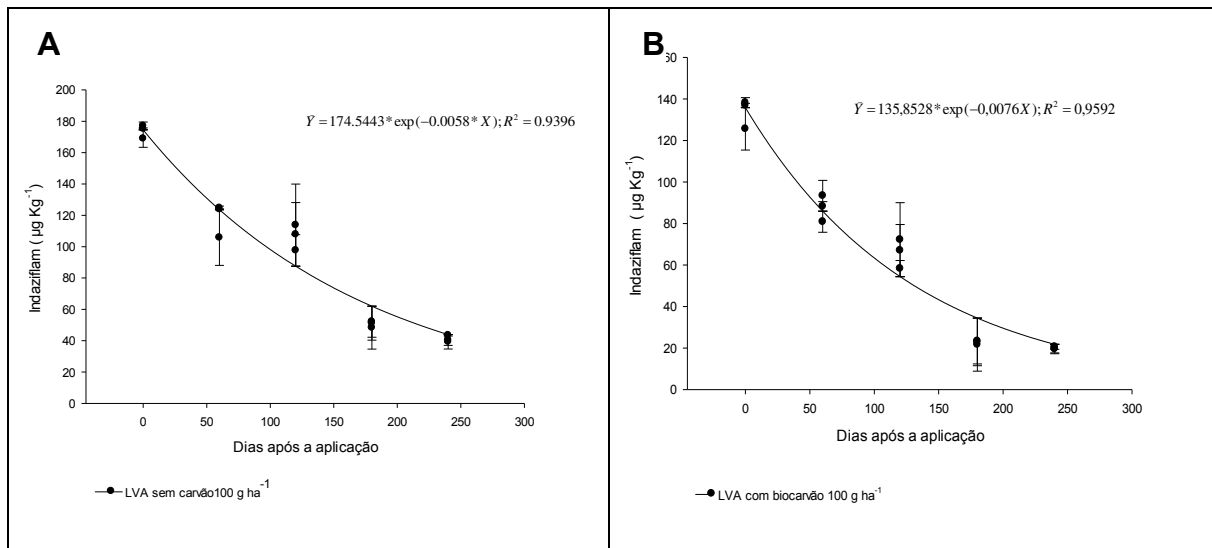


Figura 29. Concentrações de indaziflam em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do tempo em amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), determinadas por cromatografia. (A) LVA sem biocarvão e (B) LVA com carvão, coletadas de zero até 240 dias após a aplicação de indaziflam.

Os dados de persistência superiores aos 150 dias apresentados por a U.S. EPA (2010) e dos experimentos realizados por diferentes autores são coincidentes com os encontrados neste experimento nos solos sem adição de biocarvão. Este fato confirma a alta persistência do herbicida em solos sem algum tipo de manejo de praticas de conservação ou bioremediação. O condicionamento de solos com biocarvão pode melhorar a retenção de herbicidas no solo por ter alta capacidade sortiva, elevada porosidade e maior área superficial (AHMAD et al., 2016, SPOKAS et al., 2009, SPOKAS et al., 2012). Além disso, é um material recalcitrante e resistente à decomposição biológica (MUKHERJEE;

LAL; ZIMMERMAN, 2014), podendo permanecer por longo tempo no solo, como corroborou este estudo. O biocarvão manteve o indaziflam retido a partir dos 120 DAA sem apresentar efeito sobre o controle da planta indicadora.

Resultados semelhantes observaram TRIGO et al. (2014). A sorção dos metabolitos do indaziflam foi aumentada pela adição de biocarvão obtido de nozes de macadamia, incrementando o coeficiente de sorção ao longo do tempo. Este incremento foi maior nos solos condicionados por dois anos com biocarvão que em solos condicionados com biocarvão fresco, avaliado por maior coeficiente de sorção (K_d). Os valores de K_d nos solos com biocarvão fresco foi de 162 L kg^{-1} , e o K_d com biocarvão após 2 anos de incubação foi de 237 L kg^{-1} .

O tempo de meia-vida menor do indaziflam observada no LVA condicionado com biocarvão foi devido à maior sorção do herbicida pelos coloides do solo. Assim também ALONSO et al. (2011) indicaram que a mobilidade de indaziflam e sua sorção estão positivamente relacionadas com o teor de carbono orgânico em diversos solos brasileiros. Resultados semelhantes foram discutidos por JONES et al. (2013). Estes autores relacionaram o aumento no teor de carbono orgânico do solo com a redução dos sintomas de intoxicação em *Cynodon dactylon* exposto ao indaziflam.

O índice de GUS foi calculado com os dados de meia vida, K_f e $K_{f_{oc}}$ obtidos nesta pesquisa. Os dados da meia vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo ($K_{f_{oc}}$) são apresentados na Tabela 19. Os valores do índice de GUS obtidos para o indaziflam foram de 1,84 para o LVA com biocarvão e de 2,58 para o LVA sem biocarvão. De acordo com o critério desse índice este herbicida é classificado como moderadamente lixiviável nos solos avaliados, apresentando maior potencial de lixiviação no LVA sem condicionar com biocarvão. Esses resultados são coerentes com os encontrados na avaliação de lixiviação desta pesquisa apresentados no capítulo 4.

Os resultados também foram semelhantes aos determinados pela IUPAC (2010) de índice de $GUS=2,18$ e meia-vida de 150 dias do herbicida indaziflam. Em outros solos, com K_{oc} menores e a meia-vida maior que 150 dias, o indaziflam poderia ser considerado lixiviável (ALONSO et al., 2011). Embora não tenha sido detectado nenhum metabólito nesta pesquisa, deve se levar em consideração a possibilidade desses metabólitos serem mais moveis que o herbicida como detectou-se em estudos de campo a U.S. EPA (2010). Portanto, os metabólitos do indaziflam têm maior potencial de lixiviação para a água subterrânea.

Tabela 19. Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) do indaziflam em solos Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) condicionados com biocarvão de cana-de-açúcar e solos (LVA) sem condicionar calculado com os parâmetros coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico ($K_{f_{oc}}$) e meia vida ($t_{1/2}$).

| Solos | $K_{f_{oc}}$ ($L\ kg^{-1}$) | $t_{1/2}$ (dias) | GUS |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------|------|
| LVA Viçosa sem biocarvão | 571,97 | 119 | 2,58 |
| LVA Viçosa com biocarvão | 1135,75 | 89 | 1,84 |

4. CONCLUSÃO

A persistência do indaziflam pode ser avaliada pelo método biológico ou por cromatografia líquida no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, obtendo resultados semelhantes. É possível reduzir a persistência agronômica e a meia-vida do indaziflam condicionando os solos com o biocarvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar. Esta técnica poderá ser utilizada para remediar solos contaminados por este herbicida, diminuir o efeito de *carryover* e seu potencial de contaminação de águas subterrâneas.

5. REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; OK, Y.S.; KIM, B. Y.; AHN, J. H.; LEE, Y. H.; ZHANG, M.; LEE, S. S. Impact of soybean stover and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 131–139, 2016.
- ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA, R.S. JR.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096–13101, 2011.
- BEESELEY, L.; JIMÉNEZ, E.M.; EYLES, J.L.G.; HARRIS, E.; ROBINSON, B.; SIZMUR, T. A review of biochars’ potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v.159, n.12, p.3269-3282, 2011.

BELO, A.F.; SANTOS, E.A.; SANTOS, J.B.; FERREIRA, L.R.; SILVA, A.A.; CECON, P.R.; SILVA, L.L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, p. 251–258, 2007.

BROSNAN, J.T.; Mc CULLUOGH, P.E.; BREEDEN, G.K. Smooth crabgrass control with indaziflam at various spring timings. **Weed Technology**, v.25, n.3, p.363-366, 2012.

CABRERA, A.; COX, L.; SPOKAS, K.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W.C. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, n.23, p.12550-12560, 2011.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro. 212p. 1997.

GONZÁLEZ - DELGADO, A.M.; ASHIGH, J.; SHUKLA, M.K.; PERKINS, R. Mobility of indaziflam influenced by soil properties in a semi-arid area. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5, p. 1–12, 2015.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. DE.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M. DE & BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N.; OLIVEIRA NETO, A.M.; OLIVEIRA JR. R. S.; CONSTANTIN, J.; TAKANO, H.K. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. **Planta Daninha**, v. 32, n. 3, p. 609-617, 2014.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M.; GEMELLI, A.; PEREIRA JÚNIOR, D. M.; GUERRA, A. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures. **Planta Daninha**, v. 34, n. 2, p. 345–356, 2016.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. <http://www.inmet.gov.br/portal/> 2018

INOUE, M. H.; MARCHIORI Jr, O.; OLIVEIRA Jr, ; R.S.; CONSTANTIN, J.; TORMENA, C.A. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 20, n. 1, p. 125-132, 2002.

IUPAC <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1663.htm>, 2010.

JABLONOWSKI, N. D.; HAMACHER, G.; ACCINELLI, C.; BERNS, A. E.; MENG, F.; MARTINAZZO, R.; LANGEN, U.; WALRAF, C.; LINDEN, A.; BURAUUEL, P. Influence of biochar and activated char amendment on the biodegradation of ¹⁴C-atrazine in atrazine adapted soils from Belgium and Brazil. **In Setac Europe 20th Annual Meeting**, Seville, May 2010.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D.V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 4, p. 804–813, 2011.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n.4, p. 804–813, 2011.

JONES, P.A.; BROSNAN, J.T.; KOPSELL, .DA.; BREEDEN, G.K. Effect of reed-sedge peat moss on hybrid bermuda- grass injury with indaziflam and proflam in sand-based root zones. **Weed Technology**, v. 27, n.3, p. 547–551, 2013.

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

LOGANATHAN, V.A.; FENG, Y.; SHENG, G.D.; CLEMENT, T.P. Crop-Residue-Derived Char Influences Sorption, Desorption and Bioavailability of Atrazine in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 3, p. 967, 2009.

MOTERANI, L. C. **Persistência de indaziflam no solo e controle de plantas daninhas**. 31f. Tese (Engenheiro Agrônomo). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Câmpus Machado. MG. Brasil. 2017.

MUKHERJEE, A.; LAL, R.; ZIMMERMAN, A.R. Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. **Science of the Total Environmental**, v. 487, n. 1, p. 26–36, 2014.

PETTER, F.A.; FERREIRA, T.S.; SINHORIN, P.A.; LIMA, L.B.; MORAIS, L.A.; PACHECO, L.P. Sorção e dessorção de diuron em Latossolo sob a aplicação de biochar. **Bragantia**, v.75, n.4, p.487-496, 2016.

PETTER, F.A.; MADARI, B.E. Biochar: agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.7, p.761-768, 2012.

ROMERO, A.C.; TEIXEIRA, M.F.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; FERREIRA, I.F.; OLIVEIRA, A.A. Development and Validation of a Solid-Liquid Extraction with Low Temperature Partitioning (SLE/LTP) Method for Determination of the Herbicide Indaziflam in Brazilian Soils by High Performance Liquid Chromatography (HPLC-UV/Vis). **Journal of Experimental Agriculture International**. v. 21, n. 3, p 1-8, 2018a.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA J. F. (Ed.). **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, cap. 5, p. 367, 2007.

SILVA, G.R.; D'ANTONINO, L.; FAUSTINO, L.A.; SILVA, A.A.; FERREIRA, F.A.; TEXEIRA, C.C. Persistência do fomesafen em argissolo vermelho-amarelo em dois sistemas de cultivos. **Planta daninha**, v, n. 2, p. 377-384, 2014.

SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C.; BAKER, J.M.; REICOSKY, D.C. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.

SPOKAS, K.A., CANTRELL, K.B.; NOVAK, J.M.; ARCHER, D.W.; IPPOLITO, J.A.; COLLINS, H.P.; NICHOLS, K. A. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 973–989, 2012.

TOMPKINS J. Pesticide Fact Sheet Indaziflam. 2010.

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-0.pdf.

TRIGO, C.; SPOKAS, K.A.; COX, L.; KOSKINEN, W.C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n.45, p. 10855–10860, 2014.

U.S. EPA. Pesticide fact sheet. Conditional registration, July 26, 2010; pp. 1–108.

YANG, Y.N.; SHENG, G.Y.; HUANG, M.S. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. **The Science of the Total Environment**, v. 354, n.2-3, p.170-178, 2006.

YU, X.Y.; YING, G.G.; KOOKANA, R.S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n.22, p.8545-8550, 2006.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, desenvolvido e validado foi seletivo, preciso e exato para determinação de indaziflam em Latossolo Vermelho-Amarelo condicionado o não com biocarvão obtido por pirólise do bagaço da cana-de-açúcar.

O indaziflam foi altamente sorvido pelo biocarvão. Contatou-se relação direta entre doses do biocarvão utilizadas no condicionamento do solo e a sorção do herbicida.

Os valores de Kf indicaram que a sorção do indaziflam pelos coloides do solo apresenta relação direta com as concentrações de biocarvão utilizadas no condicionamento do solo e que a dessorção foi histerética para todas as concentrações de biocarvão.

Os ensaios de lixiviação demonstraram que esta pode ser diminuída nos solos pela adição de biocarvão, ficando sorvido nos primeiros 5 cm do perfil do solo.

A meia-vida, a persistência e o potencial de lixiviação (GUS) do herbicida indaziflam no solo diminuíram pela adição do biocarvão.

O condicionamento de solos com biocarvão originado da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar pode ser uma alternativa de grande importância agrônômica e ambiental. Porque apresenta maior retenção do herbicida na camada superior do solo onde ocorre a germinação da maioria das sementes das plantas daninhas, evita a intoxicação de subsequentes culturas sensíveis ao composto e reduz o risco de contaminação do perfil do solo e de águas subterrâneas.

Recomenda-se para futuras pesquisas fazer avaliações do indaziflam em solos condicionados com biocarvão originado da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar diretamente no campo com a finalidade de conhecer as interações entre o comportamento do herbicida, sua eficiência no controle de plantas daninhas e seu efeito nas culturas subsequentes.