

NATALIA MILENA ESCOBAR MARULANDA

**SORÇÃO E PERSISTÊNCIA DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO.**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

E74s
2017

Escobar Marulanda, Natalia Milena, 1985-

Sorção e persistência do clomazone em horizontes de um
latossolo vermelho-amarelo / Natalia Milena Escobar
Marulanda. – Viçosa, MG, 2017.

viii, 60f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Solo - Movimento de herbicidas.
 3. Latossolos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
- II. Título.

CDD 22 ed. 632.954

NATALIA MILENA ESCOBAR MARULANDA

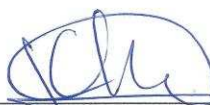
**SORÇÃO E PERSISTÊNCIA DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO.**

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

APROVADA: 20 de fevereiro de 2017.



Renata Pereira Lopes Moreira



Francisco Cláudio
Lopes de Freitas



Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

*À Deus,
Aos meus pais, Osbelsy e Conrado,
À minha irmã Valentina,*

Dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

A Deus por me abençoar, dar tranquilidade, força e sabedoria para concluir esta etapa da minha vida.

À meu pai e minha mãe, meus motores de vida, pelo amor incondicional, por sempre acreditarem em mim e em meus sonhos, pela força e coragem que me ajudaram a chegar até aqui.

À minha irmã, Valentina, por ensinar-me que não existem grandes desafios, que podemos ultrapassar fronteiras, e que o amor e amizade pura sempre estão conosco.

Aos meus amigos Katherine, Daniel T., Yiza, Manuel, Diana G., Juli J. e Carlitos pela amizade, apoio incondicional e pelas conversações que sempre me fazem sorrir.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela oportunidade de realização do mestrado e pela contribuição à minha formação acadêmica.

Ao professor Antonio Alberto da Silva pela orientação, por acreditar em mim e pelos valiosos ensinamentos que contribuem na minha formação acadêmica.

Ao professor Oscar Marino Mosquera Martínez, pela valiosa amizade, por acreditar em mim, e pela oportunidade.

Aos professores, Maria Eliana, Renata Pereira, Francisco Cláudio L. de Freitas, Leonardo d'Antonino pelos valiosos ensinamentos.

À Gustavo, Dayana, Hellen e Ana Claudia pela amizade, carinho, conselhos e por fazerme sentir como em família.

À Juliana M., Luisa O., minhas vizinhas, pela amizade, apoio incondicional e carinho.

À Luisa Londoño pela amizade, carinho, alegria e boa energia.

À Sandra Milena Bonilla pela amizade, carinho e incentivo.

Aos meus colegas e amigos colombianos em Viçosa, Dario, Nelson, Rocio e Ana pela amizade e carinho.

Aos amigos e companheiros do MIPD: Autieres, Camila, Christiano, Elisa, Lucas, Maria Carolina, Mateusiño pela amizade e grande ajuda no desenvolvimento do trabalho, estou muito orgulhosa de ter feito parte desse grupo.

Ào Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de Bolsa de Estudo.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos vocês muito obrigada!

BIOGRAFIA

NATALIA MILENA ESCOBAR MARULANDA, filha de Osbelsy Marulanda Mejia e Conrado Gabriel Escobar Zuluaga, nasceu no Município de Pereira, Risaralda, Colombia, em 2 de setembro de 1985.

Iniciou o curso de Química Industrial em 2006, na Universidade Tecnológica de Pereira, Colombia e graduou-se em 2012. Em 2015 iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica, na área de concentração em Química Analítica, em nível de Mestrado na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em 20 de fevereiro de 2017.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
LITERATURA CITADA.....	3
SORÇÃO DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ESTIMADA POR MÉTODO BIOLÓGICO.....	6
Resumo.....	6
Palavras-chave.....	6
Abstract	7
Key words	7
INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODOS	9
RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
LITERATURA CITADA.....	18
SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO.....	22
Resumo.....	22
Palavras-chave.....	22
Abstract	23
Key words	23
INTRODUÇÃO	24
MATERIAL E MÉTODOS	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
LITERATURA CITADA.....	34
MEIA-VIDA DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ESTIMADA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	38
Resumo.....	38
Palavras-chave.....	38
Abstract	39
Key words	39

INTRODUÇÃO	40
MATERIAL E MÉTODOS	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
LITERATURA CITADA.....	55
CONSIDERAÇÕES FINAIS	60

RESUMO

MARULANDA, Natalia Milena Escobar, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Sorção e persistência do clomazone em horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

A viabilidade econômica do cultivo de grandes áreas depende da utilização de herbicidas para o controle de plantas daninhas. Esta técnica tem a preferência dos produtores por ser eficiente e de baixo custo em comparação com outros métodos preventivo, cultural, mecânico, biológico e químico. Entretanto, o conhecimento prévio do comportamento dos herbicidas nos diferentes solos é condição necessária para se garantir a eficiência agrônômica do método e prevenir os efeitos indesejáveis desses compostos no ambiente. O conhecimento da sorção e da persistência (meia-vida) de um herbicida são parâmetros essenciais para se prever o seu comportamento no ambiente, ao atingir o solo uma parte das moléculas ficará sorvida em seus coloides e a outra parte livre na solução. Neste trabalho foram determinadas a capacidade de sorção, dessorção e a meia-vida do clomazone nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, utilizando métodos biológico e químico. Foram realizados quatro experimentos. No primeiro foi estimada a sorção do clomazone, utilizando ensaio biológico, tendo como espécie indicadora da presença do herbicida na solução do solo plantas de *Sorghum bicolor*. No segundo e terceiro, respectivamente, foram determinadas as isotermas de sorção e dessorção pelo método “*Batch Equilibrium*” sendo o clomazone quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No quarto experimento foi determinada a meia-vida do clomazone. O herbicida foi extraído das amostras pelo método QuEChERS adaptado, que foi validado e quantificado por CLAE. Maior sorção e dessorção do clomazone ocorreu nas amostras do horizonte A. Neste horizonte constatou-se menor persistência (meia-vida) do herbicida. Os valores de meia-vida ($t_{1/2}$) observados permitiram classificar o clomazone como não persistente quando presente no horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo e muito persistente nos demais horizontes. Concluiu-se que a sorção, dessorção e meia-vida do clomazone nas amostras dos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo são influenciadas pelas características químicas e físicas, sendo a matéria orgânica o atributo que mais influencia esses parâmetros.

ABSTRACT

MARULANDA, Natalia Milena Escobar, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Sorption and persistence of clomazone in horizons of a Red-Yellow Latossol.** Adviser: Antonio Alberto da Silva.

The economic feasibility of growing large areas depends on the use of herbicides to control weeds. This technique has the preference of producers for being efficient and low cost compared with other preventive methods, cultural, mechanical, biological and chemical. However, prior knowledge of the behavior of herbicides in different soils is a necessary condition to guarantee the efficacy of the method and prevent the undesirable effects of these compounds in the environment. Knowledge of sorption and persistence (half-life) of a herbicide are essential parameters to predict your behaviour in the environment, upon reaching the ground part of the molecules to be sipped on his and the other part free colloids in solution. In this work were determined the ability of sorption, desorption and the half-life of clomazone in A, B and C horizons of a red-yellow Latosol, using biological and chemical methods. Four experiments were carried out. The first was estimated the sorption of clomazone, using biological test, with the indicator species for the presence of the herbicide in soil solution plants of *Sorghum bicolor*. In the second and third, respectively, were determined the sorption isotherms and desorption by the method "Batch Equilibrium" clomazone being quantified by high performance liquid chromatography (HPLC). In the fourth experiment was determines the half-life of clomazone. The herbicide was extracted from the samples by QuEChERS method adapted, that has been validated and quantified by HPLC. Greater sorption and desorption of clomazone occurred in the samples of the horizon to this horizon was found less persistence (half-life) of the herbicide. The values of half-life ($t_{1/2}$) observed allowed rank clomazone as not persistent when present in the horizon of red-yellow Latosol and very persistent in other horizons. It was found that sorption, desorption and half-life of clomazone in samples of red-yellow Latosol horizons are influenced by the chemical and physical characteristics, being organic matter the attribute that most influences these parameters.

INTRODUÇÃO GERAL

A síntese de novos herbicidas tem sido direcionada para compostos que controlem o maior número de espécies de plantas daninhas. Além disso, esses compostos devem ser eficientes em pequenas doses, ter alta seletividade à cultura, pouca agressividade ao meio ambiente e ao aplicador e apresentar alta relação custo/benefício para o produtor (Beaudegnies et al., 2009; Raimondi et al., 2010). Atualmente a viabilidade econômica do cultivo de grandes áreas cultivadas com milho, soja, cana-de-açúcar, algodão depende da utilização de herbicidas para o controle de plantas daninhas. O método químico de controle de plantas daninhas tem a preferência dos produtores por ser eficiente e de baixo custo em comparação com outros métodos preventivo, cultural, biológico e macânico. Isso explica o grande volume de herbicidas comercializado no país, representando mais de 50% do produto comercializado no mercado brasileiro de agrotóxicos (SINDAG., 2016).

Solos contaminados são problemas que estão se agravando a cada dia com a utilização intensa de herbicidas com longa persistência no ambiente (Filizola et al., 2002). Isto aumenta os riscos diretos à saúde humana e a perda do valor da terra. O uso de compostos sem o conhecimento prévio de suas interações com os atributos do solo pode comprometer o equilíbrio dos sistemas agrícolas, aumentando o risco da contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas (Andrade et al., 2010). Independente do herbicida ser aplicado antes ou após a emergência das plantas, o destino final desses compostos quase sempre é o solo (Law 2001).

Ao atingir o solo, os herbicidas estão sujeitos a diversos processos como a decomposição química, degradação microbiana, lixiviação e adsorção, podendo ainda volatilizar-se e ou sofrer a fotodecomposição (Silva et al., 2013).

A retenção de moléculas de herbicidas no solo é dependente das interações entre suas moléculas e os atributos da matriz deste. Estas interações irão comandar a disponibilidade do herbicida na solução do solo no controle das plantas daninhas e outros processos de movimentação e transformação que depende do equilíbrio iônico entre os coloides e a solução do solo (Prata et al., 2003). Acredita-se que o comportamento de um herbicida seja diferenciado em diferentes profundidades do perfil. Isto se explica porque

os atributos (teores de matéria orgânica e de argila, valores de pH e atividade microbiana) se alteram nos diferentes perfis de um solo (Rossi et al., 2005; Pires et al., 2005).

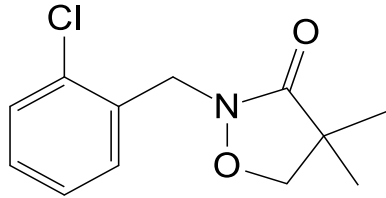
Além disso, a sorção e a meia-vida influenciam os processos de transporte e transformação, como a lixiviação e a persistência, com o comportamento dos herbicidas no ambiente. O herbicida que está sorvido no solo pode retornar à solução por um processo conhecido como dessorção. Em razão disso, o conhecimento das interações de um herbicida quando é aplicado no solo poderá resultar em intoxicação as culturas subsequentes (carryover) (Belo et al., 2007).

A meia-vida é o tempo necessário para que a concentração inicial do herbicida aplicado se reduza em 50%, sendo este o parâmetro utilizado para determinar a persistência (Silva et al., 2013). Normalmente a meia-vida é diretamente influenciada pelas características físicas, químicas e biológicas do solo e pelas condições climáticas, pois a molécula original e sua atividade biológica dos herbicidas são transformados por processos de retenção, transporte e transformação.

O clomazone 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona (Tabela 1) é um herbicida do grupo químico das isoxazolidinonas utilizado no controle de plantas daninhas em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (Cao Jia et al., 2013). Pertencente ao grupo das isoxazolidinonas, sendo altamente solúvel em água (1.100 mg L⁻¹ a 25 °C). Por possuir um valor de K_{oc} (coeficiente de partição carbono orgânico do solo- água) variando entre 150 e 562 cm³ g⁻¹, o que lhe confere maior lixiviação no solo, podendo atingir às raízes das culturas, causando danos as espécies sensíveis (Estévez et al., 2008; Zanella et al., 2008).

Por ser um herbicida não ionizável, o clomazone permanece em sua forma molecular na solução do solo (Cao et al., 2013). Alguns estudos pelo mundo indicam que o principal atributo do solo a influenciar na sorção do clomazone é a matéria orgânica (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013). 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 (Đurović et al., 2008).

Tabela 1. Fórmula estrutural e características do clomazone

Fórmula Estrutural	Características
	Fórmula Molecular: C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂ Massa Molar (g mol ⁻¹): 239,70 Não iônico Solubilidade em água (mg L ⁻¹): 1.100,00

O estudo do comportamento dos herbicidas no solo e no ambiente é importante para alcançar pelo menos dois objetivos principais: primeiro, conhecer os efeitos adversos ao ambiente que afetam direta ou indiretamente na eficiência do controle de plantas daninhas; segundo, entender as interações do herbicida com os componentes do solo, de forma a minimizar os possíveis efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente, devido a sua natureza exógena (Oliveira Jr, 2002). Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi conhecer o comportamento do clomazone em horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo por ensaios que permitam avaliar por métodos biológicos e cromatográficos o potencial de sorção e a persistência deste herbicida.

LITERATURA CITADA

Andrade, S. R. B. et al. 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.

Beaudegnies, R. et al. Herbicidal 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors—a review of the triketone chemistry story from a Syngenta perspective. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, v. 17, p. 4134–4152, 2009.

Belo, A. F. et al. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. *Planta Daninha.*, v. 25, n. 2, p. 251-258, 2007.

Cao, J. Hydrolysis and photolysis of herbicide clomazone in aqueous solutions and natural water under abiotic conditions. *Journal of Integrative Agriculture.*, v. 12, n.11, p. 2074-2082, 2013.

Đurović, R. et al. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. *Pesticides and Phytomedicine.*, v. 23, p. 153-166, 2008.

Estévez, M. A. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.

Filizola, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.*, v. 37, p. 659-667, 2002.

Gunasekara, A.S. et al. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Management Science.*, v. 65, n. 6, p. 711-716, 2009.

Kozłowski, L.A. Período crítico de interferência das plantas daninhas na cultura do milho baseado na fenologia da cultura. *Planta Daninha.*, Viçosa-MG, v.20, n.3, p.365-372, 2002.

Law, S.E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during de 20th century. *Journal of Electrostatics.*, v. 51-52, p. 25-42, 2001.

Oliveira Jr, R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. *Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.*, v. 27, n. 2, p. 9-12. 2002.

Pires, F.R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivaas para adubação verde. *Planta daninha.*, v. 23, n. 4, p. 711-717, 2005.

Prata, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorous levels. *Scientia Agricola.*, v.68, n. 1, p. 175 – 180, 2003.

Raimondi, M. A. et al. Residual Activity of Herbicides Applied to the Soil in Relation to Control of Four Amaranthus Species. *Planta Daninha.*, v. 28, p. 1073–1085, 2010.

Rossi C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. *Planta Daninha.*, v. 23, p. 701-710, 2005.

Silva, L. O. C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. *Planta Daninha.*, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013. p. 189-248.

SINDAG - Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>. Acesso em: 20 de novembro de 2016.

Umiljendić, J. G. et al. A bioassay technique to study clomazone residues in sandy loam soil. *Pesticides & Phytomedicine.*, v. 28, n. 3, p. 203–211, 2013.

Zanella, R. et al. Study of the Degradation of the Herbicide Clomazone in Distilled and in Irrigated Rice Field Waters using HPLC-DAD and GC-MS. *Journal of Brazilian Chemical Society.*, v.19, n. 5, p. 987-995, 2008.

SORÇÃO DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ESTIMADA POR MÉTODO BIOLÓGICO

Resumo – O controle das plantas daninhas, na maior parte das áreas de cultivo do mundo, é feito utilizando herbicidas. No entanto, com frequência faz-se o uso dessa tecnologia sem conhecimento prévio das interações das moléculas dos herbicidas com coloides do solo. Isto pode ter como consequência a baixa eficiência no controle das plantas daninhas e a contaminação do solo e das águas pela movimentação das moléculas dos herbicidas no perfil do solo. Deste modo, o conhecimento prévio da capacidade de um solo reter em maior ou menor proporção o herbicida constitui-se uma condição essencial para se fazer uma recomendação segura do ponto de vista técnico e ambiental. Considerando que as características físicas dos coloides de um solo são diferentes para cada horizonte de seu perfil, é importante conhecer o comportamento dos herbicidas em amostras coletadas de diferentes perfis. Neste estudo, a sorção do clomazone foi estimada utilizando um método biológico, em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletadas em diferentes profundidades do perfil nos horizontes classificados como A, B e C. Para realização desse estudo utilizou-se como espécie indicadora o *Sorghum bicolor* para estimar a presença do clomazone na solução do solo. Os dados obtidos referentes a intoxicação e o acúmulo de matéria seca das plantas indicadoras foram submetidos à análise multivariada de similaridade. Após isso, foram estimadas as doses do clomazone que inibiram em 50% o acúmulo da matéria seca nas plantas de sorgo cultivadas (C_{50}). Foi, também, estimada a razão de sorção (RS) desse herbicida nos diferentes horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo avaliado. Verificou-se similaridade superior a 65% para os dados referentes à matéria seca acumulada e porcentagem de intoxicação, optando-se por utilizar apenas aqueles referentes à primeira variável. Conclui-se que a matéria orgânica é o principal atributo do Latossolo Vermelho-Amarelo que influencia a sorção do clomazone e, em razão disso, a RS e a C_{50} foram maiores no horizonte A seguido dos horizontes C e B.

Palavras-chave: Herbicida, atributos do solo, impacto ambiental.

SORPTION OF CLOMAZONE IN HORIZONS OF A RED-YELLOW LATOSSOL ESTIMATED BY BIOLOGICAL METHOD.

Abstract- Control of weeds, in most areas of cultivation in the world, is made using herbicides. However, frequently makes use of this technology without prior knowledge of the interactions of the molecules of herbicides with soil colloids. This can result in low efficiency in the control of weeds and the contamination of soil and water by the movement of molecules of herbicides in the soil profile. In this way, the prior knowledge of the capacity of a soil to retain to a greater or lesser proportion the herbicide is a prerequisite for a safe recommendation of technical and environmental point of view. Whereas the physical characteristics of the soil colloids are different for each horizon of your profile, it is important to know the behavior of herbicides in samples collected from different profiles. In this study, the sorption of clomazone was estimated using a biological method on samples of a red-yellow Latossol, collected at different depths of the profile in horizons classified as A, B, and C. To carry out this study used as indicator species *Sorghum bicolor* to estimate the presence of clomazone in soil solution. The data obtained concerning intoxication and dry matter accumulation of indicator plants were subjected to multivariate analysis of similarity. After that, the doses were estimated that in 50% clomazone inhibited the accumulation of dry matter in plants of cultivated sorghum (C50). He was also estimated the sorption ratio (RS) of this herbicide in different horizons of the red-yellow Latosol evaluated. It was found more than 65% similarity to the dry matter accumulated data and percentage of intoxication, use only those pertaining to the first variable. It is concluded that organic matter is the main attribute of the red-yellow Latosol influencing sorption of clomazone and, as a result, the RS and the C50 were larger on the horizon, followed by C and B horizons.

Keywords: herbicides, soil attributes, environmental impact.

INTRODUÇÃO

O método químico de controle de plantas daninhas tem sido o mais adotado na agricultura por ser eficiente, de baixo custo e de fácil utilização. Todavia, o uso de herbicidas sem conhecimento de suas interações com os atributos do solo pode resultar em falhas no controle das plantas daninhas, intoxicação de culturas, redução da biodiversidade e contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas (Silva et al., 2012). Isto se explica porque a disponibilidade do herbicida na solução do solo é governada pelos processos de retenção (sorção) desses compostos pelos coloides e, por consequência a sua absorção pelas raízes das plantas e os processos de sua dissipação, como a degradação biológica, a volatilização, lixiviação e o transporte por erosão hídrica (Herwig et al., 2001; Morillo et al., 2004; Gavrilescu, 2005).

O clomazone, 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona, pertencente ao grupo químico das isoxazolidinonas (Figura 1), possui amplo espectro de controle quando aplicado em pré-emergência ou pós-emergência inicial das espécies mono e eudicotiledôneas de plantas daninhas. No Brasil, ele está registrado para o uso nas culturas de algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (Anvisa, 2016). O clomazone é um herbicida não iônico e permanece em sua forma molecular na solução do solo (Jia et al., 2013). Todavia, esses compostos apresentam polaridade média e, por isso, a sua disponibilidade na solução do solo pode ser afetada pelo pH, complexos argilominerais e material orgânico (Silva et al., 2007). Diversos autores (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013) afirmam que o atributo do solo que mais influencia a sorção de compostos de caráter básico e não-iônicos é a matéria orgânica. No entanto, o grau de influência da sorção desses herbicidas pela matéria orgânica depende, além de sua concentração no solo, da sua composição química a qual pode variar de acordo com o material de origem e grau de decomposição (Đurović et al., 2009).

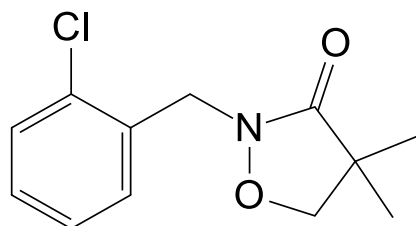


Figura 1. Fórmula estrutural do Clomazone.

A quantificação da sorção de um herbicida no solo normalmente é realizada por cromatografia. Contudo, diversas pesquisas têm evidenciado a possibilidade de estimar a sorção utilizando-se testes biológicos. Este método pode ser eficiente tanto para herbicidas aplicados em altas doses quanto em doses extremamente baixas (Pessala et al., 2004). Nos ensaios biológicos é realizada a estimativa da exposição dos organismos-teste utilizados ou biomonitoração ativa, altamente sensíveis ao herbicida. Normalmente, são realizados em ambiente protegido que permite ótimo crescimento da espécie indicadora (Raya-Rodriguez, 2000). Sua utilização fundamenta-se na exposição dos organismos-teste a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um período de tempo suficiente para ocorrer a resposta biológica (Gherardi-Goldstein et al., 1990).

Novos conhecimentos sobre o comportamento do clomazone em solos brasileiros podem auxiliar em recomendações seguras desse herbicida do ponto de vista técnico e ambiental. Desta forma, foi estimada a sorção do clomazone, por método biológico, em tres materiais de solos brasileiros com diferentes características físicas e químicas, cultivados com a cultura da cana-de-açúcar.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização dessa pesquisa foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG, coletadas em diferentes profundidades do perfil desse solo nos horizontes A, B e C. Como material inerte foi utilizada areia, previamente tratada, para elaboração da curva-padrão de sorção. As amostras referentes ao horizonte A, foram coletadas na profundidade de 0,0 a 3,0 cm da superfície do solo. Aqueles referentes ao horizonte B foram coletadas logo após a faixa de transição entre os horizontes A e B em uma camada de 20 cm. O mesmo procedimento foi adotado para a coleta de amostras referentes ao horizonte C; ou seja foram coletadas logo após a faixa de transição entre os horizontes B e C, em uma camada de 20 cm. As amostras de solo foram previamente homogeneizadas em peneira com malha de 5 mm. Após isso, foram determinadas as características físicas e químicas de cada uma dessas amostras (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas das amostras do solo Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos horizontes A, B e C.

Resultados das análises químicas													
Horizonte	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	CTC(T)	V	M	MO
	H ₂ O			mgdm ⁻³			-----cmol _c dm ⁻³ -----			---%---			
A	5,2	1,7	72	1,6	1,4	0,1	5,61	3,18	3,28	8,79	36	3,04	12
B	5,4	1,2	30	0,3	0,3	0,0	3,14	0,68	0,68	3,82	180	0,1	55
C	5,1	2,0	11	0,0	0,1	0,5	1,65	0,63	0,63	1,78	7,0	79	0,86

Resultados das análises físicas				
Horizonte	Areia	Silte	Argila	Classe Textural
	----- dag kg ⁻¹ -----			
A	19	13	68	Muito argiloso
B	39	12	49	Areia-argiloso
C	6	23	71	Muito argiloso

(SB): Soma de Bases; (T): Capacidade de Troca Catiônica; (V): Saturação por Bases; (M): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

O preparo do material inerte para elaboração da curva-padrão de sorção foi realizado utilizando-se areia peneirada em malha de 2 mm e, em seguida, tratada durante 36 horas com ácido clorídrico PA, diluído em água, numa proporção de 600 ml de ácido para cada 10 L de água, mantendo-se uma lâmina de 10 cm da solução ácida acima do nível do substrato, em baldes de polietileno. Após esse período, a areia foi lavada com água corrente, até que fosse retirado o excesso de ácido, alcançando pH próximo de 7,0 em água deionizada.

A seguir as amostras de solo e do material inerte (areia lavada) foram transferidas para vasos de 260 cm³ revestidos de sacos plásticos. Em seguida foi realizada a aplicação do clomazone nas doses descritas (Tabela 2), após aplicação do herbicida foi semeado por cinco sementes por vaso da espécie indicadora (*Sorghum bicolor*). Para aplicação do herbicida na superfície dos vasos utilizou-se um pulverizador de precisão pressurizado a CO₂, num volume de calda de 150 L ha⁻¹.

Tabela 2. Doses do clomazone^{1/} (em g ha⁻¹) e seu equivalente em ppm (mg kg⁻¹), aplicadas nos diferentes substratos: Areia, Horizontes A, B e C

Doses (g ha⁻¹)	0	5	10	20	30	40	50	100	200	250	500
Doses (mg kg⁻¹)	0	0,0086	0,017	0,034	0,052	0,069	0,086	0,172	0,34	0,43	0,86

^{1/} Produto comercial Gamit, contendo 500 g L⁻¹ de clomazone.

Para realização dessa pesquisa foram realizados quatro experimentos (material inerte e amostras coletadas nos horizontes A, B, C). Em todos experimentos foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições. Os tratamentos corresponderam a doses do herbicida (descritas a cima), que foram definidas em ensaios preliminares.

Aos 7, 14 e 21 dias após a emergência das plantas de sorgo (DAE) foram realizadas as avaliações de intoxicação, atribuindo-se notas de 0, sem sintomas, a 100, morte das plantas (ALAM, 1974). Aos 21 dias da emergência foi feito a coleta das plantas separando a parte aérea das raízes. O material coletado foi seco em estufa de ventilação forçada mantendo-se a temperatura interna de 68 °C ± 3 por 72 horas. Em seguida determinou-se a matéria seca das plantas indicadoras usando balança eletrônica de precisão de 0,0001 g.

Com o objetivo de selecionar grupos de variáveis que possam ser discriminados e representados por uma única avaliação foi realizada a análise multivariada de porcentagem de similaridade entre variáveis para cada substrato e baseando-se na correlação absoluta entre variáveis. Após isso, foi realizada à análise de variância dos dados. Para os efeitos significativos, foram feitas regressões utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por (Seefeldt et al. 1995):

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

Em que C e D correspondem ao nível mínimo e máximo da curva de dose-resposta; b, ao declive da curva em torno do C₅₀; e o C₅₀, à dose-resposta referente à redução de 50% da variável em estudo da planta indicadora.

A partir dos dados obtidos de C_{50} em solo e areia lavada, a equação a seguir foi utilizada para expressar a relação de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia da espécie bioindicadora (Souza, 1994).

$$RS = \frac{C_{50 \text{ solo}} - C_{50 \text{ areia}}}{C_{50 \text{ areia}}}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise multivariada de porcentagem de similaridade indica que as variáveis intoxicação aos 7, 14 e 21 dias após emergência (DAE) e matéria seca aos 21 DAE apresentam alta similaridade (Figura 2). Utilizando o software estatístico Minitab® 16.2.1.

Este comportamento foi semelhante em todos os horizontes com valores superiores a 65% podendo, por tanto, serem representadas por apenas uma variável. Assim, optou-se pela utilização da variável matéria seca, fundamentada na melhor adequação do modelo log-logístico não-linear proposto por (Seefeldt et al., 1995) (Figura 3).

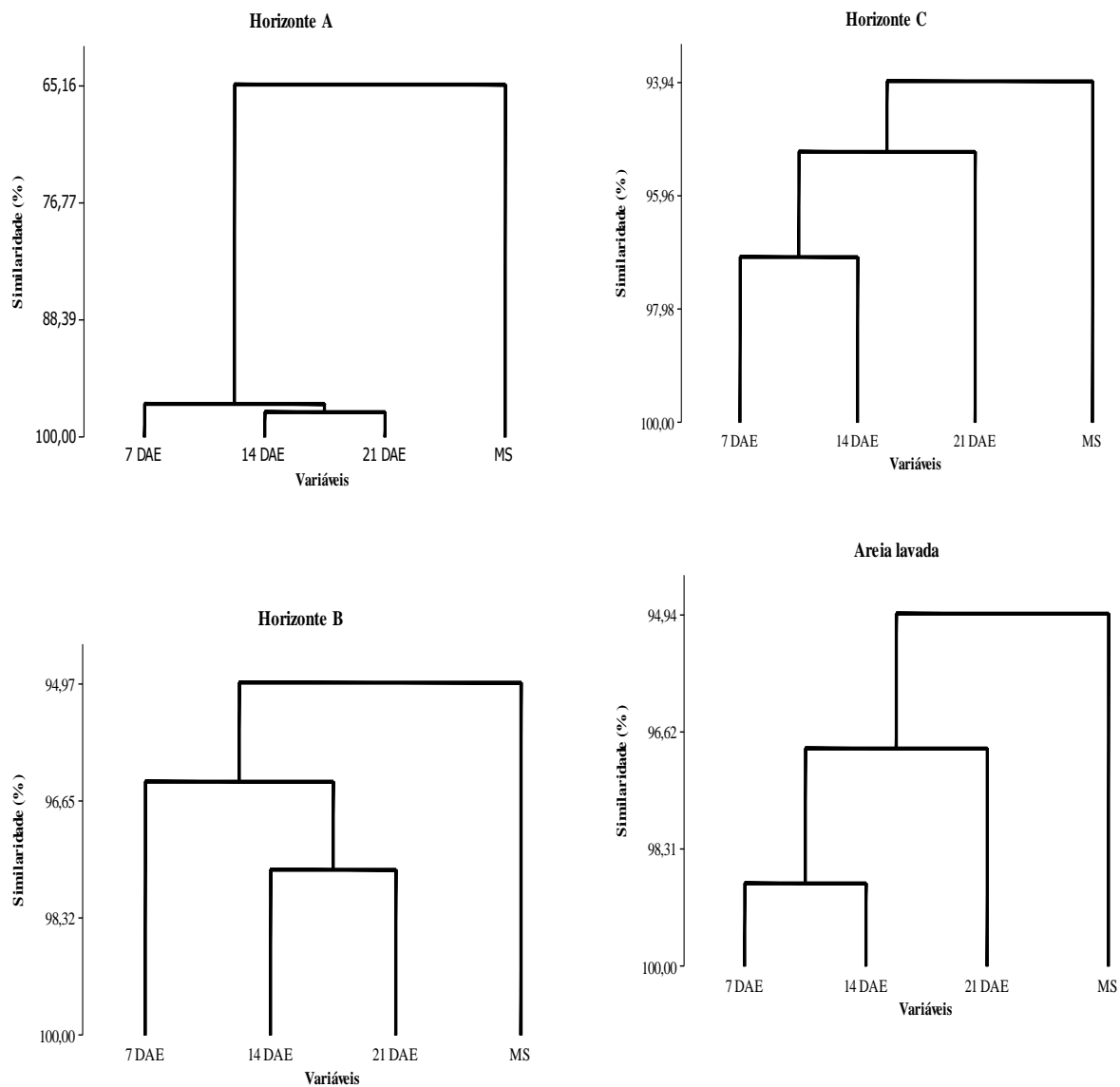
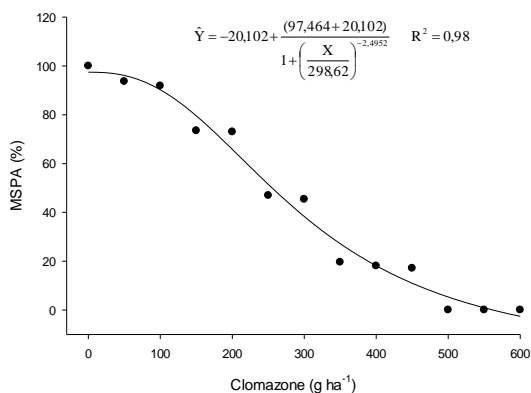
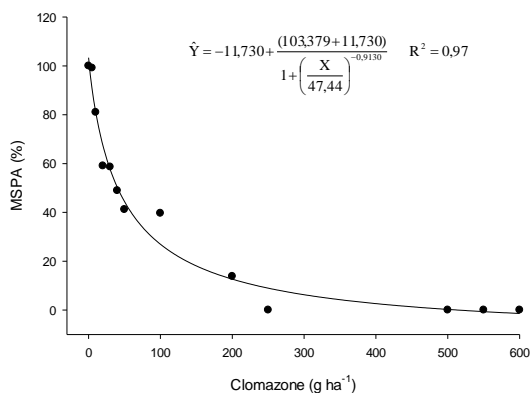


Figura 2. Porcentagem de similaridade entre intoxicação das plantas de sorgo aos 7, 14 e 21 dias após a emergência (DAE) e matéria seca acumulada aos 21 DAE, em plantas cultivadas em material inerte e em amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo tratadas com diferentes doses de clomazone.

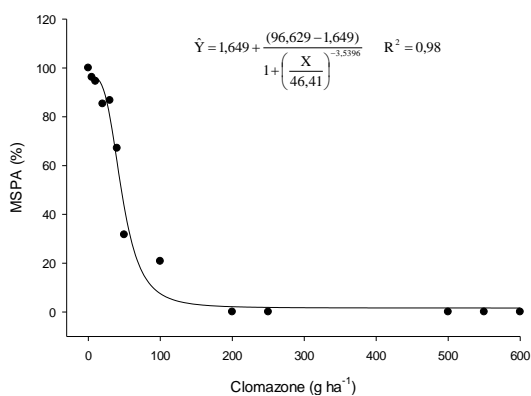
I



II



III



IV

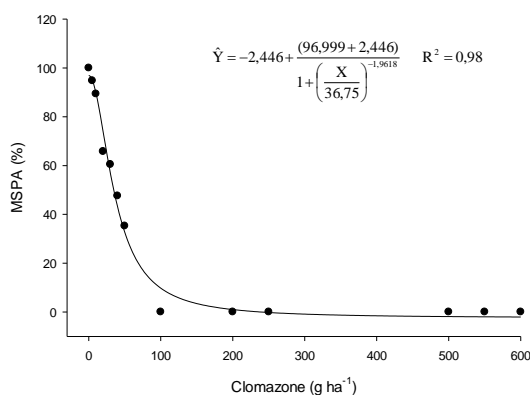


Figura 3. Porcentagem de matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de sorgo cultivadas em amostras dos horizontes A (I), B (II) e C (III) de um Latossolo Vermelho-Amarelo, e de Areia (IV), tratadas com doses diferentes de clomazone.

O aumento da dose do clomazone nas amostras avaliadas causou intoxicação nas plantas de sorgo com redução na matéria seca (Figuras 3 e 4). Os sintomas foram caracterizados pelo branqueamento dos tecidos jovens e posterior necrose e, em alguns casos precederam a morte da planta. Tais sintomas se devem ao mecanismo de ação deste herbicida (Dayan et al. 2007), que age na biossíntese de carotenoides, ou seja, bloqueio do fluxo de elétrons, assim uma maior porção de energia de excitação absorvida pelos pigmentos foliares é dissipada. Os carotenoides são essenciais na dissipação da energia em excesso na clorofila

após a excitação pela luz. Esse excesso de energia promove efeitos oxidativos na clorofila e nas membranas fotossintéticas, causando os sintomas característicos (Dan Hess, 2000).

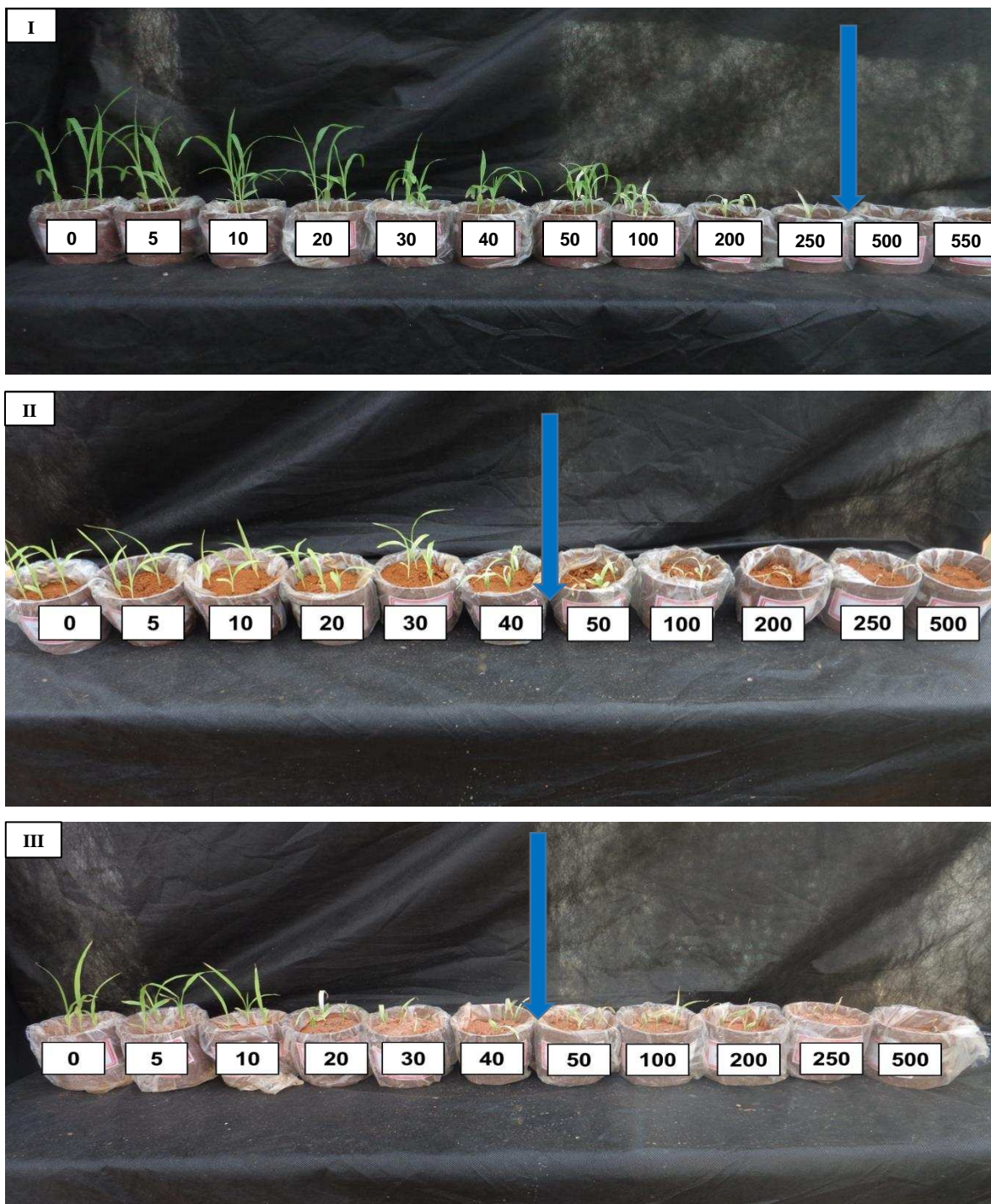


Figura 4. Sintomas de intoxicação de plantas de sorgo aos 21 dias após a emergência, cultivadas em amostras dos horizontes A (I), B (II) e C (III) de um Latossolo Vermelho-Amarelo tratadas com diferentes doses de clomazone.

A concentração de clomazone no substrato que inibiu em 50% o acúmulo de matéria seca das plantas em relação a testemunha (C_{50}) e a razão de sorção (RS) do clomazone das amostras coletadas nos horizontes A, B e C, calculada pela fórmula proposta por Souza, (1994), estão apresentadas na Figura 3 e Tabela 3). Nota-se, que os valores de C_{50} e RS referentes as amostras coletadas no horizonte A foram discrepantes em comparação aos referentes as amostras coletadas nos outros horizontes do solo. Tanto para C_{50} quanto para RS a ordem de grandeza observada foi: Horizonte A > B = C > Areia.

Tabela 3. Valores de C_{50} calculados em função da porcentagem de matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de sorgo tratadas com clomazone, cultivadas em amostras de solo dos horizontes A, B, C, de um Latossolo Vermelho-Amarelo e Areia e Razão de Sorção (RS) do herbicida.

Amostras	C_{50}	RS
Horizonte A	298,62	7,13
Horizonte B	46,41	0,26
Horizonte C	47,44	0,29
Areia	36,75	-

A principal diferença entre os atributos do horizonte A e as demais amostras é o teor de matéria orgânica (Tabela 1). Neste horizonte, são observados 2,64 e 4,80 vezes mais de % de matéria orgânica que os encontrados nos horizontes B e C, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados por (Pereira et al., 2016), que ao estudarem o comportamento do clomazone em diferentes solos, observaram correlação direta entre o teor de matéria orgânica e os valores de C_{50} e RS.

De modo geral, a ligação do herbicida com os coloides do solo ocorre por adsorção com a superfície, por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (Vivian et al., 2007), ligando-se a grupos hidroxílicos e carboxílicos (Liao et al., 2014). A sorção de moléculas não iônicas, como o clomazone, é muito influenciada pela porcentagem de matéria orgânica (Benoit et al., 2008).

Estudos realizados por diversos autores (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013) que trabalharam com diferentes solos comprovam a contribuição da

matéria orgânica na sorção do clomazone. Contudo não se deve considerar apenas o teor de matéria orgânica para se estimar a sorção do herbicida, pois essa é muito heterogênea e sua composição química é influenciada por diversos fatores como material de origem, grau de decomposição que influenciam a natureza e extensão da sorção de agroquímicos (Benoit, et al., 2008).

A diferença de sorção entre os horizontes B e C pode ser atribuída às diferentes porcentagens de argila presentes nas amostras, visto que o teor de matéria orgânica, além de ser muito inferior ao do horizonte A, foi inversamente proporcional a sorção quando a comparação é feita com os dois horizontes.

Quando os herbicidas ultrapassam as camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, como o Horizonte A, a sua persistência no ambiente pode ser prolongada (Prata et al., 2001). Isto ocorre porque nos horizontes B e C existe menor teor de matéria orgânica e atividade microbiana. Este efeito é mais pronunciado para herbicidas como clomazone que tem como principal forma de degradação de sua molécula a biológica, a qual é muito influenciada pelo teor de matéria orgânica, umidade e microbiota do solo (Kirksey et al., 1996; Gunasekara et al., 2009; Tomco et al., 2010). Outro fator importante é que ao ultrapassar a camada correspondente ao horizonte A, o herbicida será menos sorvido pelos horizontes B e C (como observado nos resultados do presente ensaio), aumentando sua movimentação no perfil do solo tendo implicações diretas na contaminação das águas subsuperficiais. Sendo assim, práticas culturais que promovam a retirada ou movimentação da camada superior do solo (erosão) podem acelerar o processo de movimentação do clomazone através do perfil do solo, aumentando seu risco de contaminação.

Com base nestes resultados conclui-se que a matéria orgânica é o principal atributo do Latossolo Vermelho-Amarelo que influencia a sorção do clomazone. Em razão disso, a dose de clomazone que inibiu em 50% o acúmulo da matéria seca nas plantas de sorgo (C_{50}) e a razão de sorção (RS) desse herbicida nos diferentes horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo foi maior no horizonte A, seguido dos horizontes C e B. Estes resultados sugerem a necessidade de se utilizar valores médios C_{50} , obtidos de diferentes horizontes para se estimar com boa precisão o potencial de lixiviação do clomazone de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

LITERATURA CITADA

ALAM - Asóciacion Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de avaliacion en ensayos de control de malezas. ALAM., Bogotá, v.1, n.1, p.35-38, 1974.

Arantes, S.A.C.M. et al. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes, MG. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente., v.16, n.0, p.101-110, 2006.

Benoit, P. et al. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. European Journal of Soil Science., v59, n. 2, p. 178–189, 2008.

Dan Hess, F. Light-dependent herbicides: an overview. Weed Science., v. 48, n. 2, p. 160-170, 2000.

Dayan, F. E. et al. p-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase is a herbicidal target site for β -triketones from *Leptospermum scoparium*. Phytochemistry., v. 68, n. 14, p. 2004–2014, 2007.

Dick, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. Química Nova., v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

EMBRAPA – Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 2006.

Farenhorst, A. et al. Herbicide sorption coefficients in relation to soil properties and terrain attributes on a cultivated prairie. *Journal of Environmental Quality.*, v. 37, p. 1201–1208, 2008.

Guerrero, Q.G.I. Determinación de glifosato y ácido aminometilfosfónico en suelos mediante hplc con derivatización pre-columna. Tesis (Maestría en química) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013

Gunasekara, A. S. et al. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Management Science.*, v. 65, n. 6, p. 711-716, 2009.

Jia, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresour., Technol.* v. 136, p. 87-93, 2013.

Kirksey, K.B. et al. Clomazone dissipation in two Tennessee soils. *Weed Science Society of America.*, v.44, n. 4, p.959-963, 1996.

Li, H. et al. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal.*, v. 67, n. 1, p. 122 – 131, 2003.

Liao, R. et al. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. *Journal of Nanomaterials.*, v. 14, n. 1, p. 10–19, 2014.

Martin, S. M. et al. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of Hazardous Materials.*, v. 23, p. 70–78, 2012.

Pereira, G.A.M. et al. 2016. Sorption of clomazone in brazilian soils with different physical and chemical attributes. *Planta Daninha.*, v. 34, n. 2, p. 357-364, 2016.

Pierangeli M. A. P. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos pré-tratadas com fósforo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.*, v. 28, n. 2 p. 377-384, 2004.

Prata, F. et al. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.*, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

Seefeldt, S.S.; Jensen, S. E.; Fuerst, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. *Weed Technology.*, v.9, p.218-227, 1995.

Silva, A. A.; Vivian, R.; Oliveira Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2013. 367 p.

Silva, L. O. C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. *Planta Daninha.*, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

Souza, A.P. Actividade de oxyfluorfen, 2,4-D e glyphosate em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico. Viçosa – MG, UFV. (Dissertação de mestrado), 71p, 1994.

Tomco, P.L. et al. Microbial degradation of clomazone under simulated California rice field conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, v. 58, p. 3674 – 3680, 2010.

Umiljendić, J. G. et al. A bioassay technique to study clomazone residues in sandy loam soil. *Pesticides & Phytomedicine.*, v. 28, n. 3, p. 203–211, 2013.

Vivian, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta daninha.*, v. 25, n. 1, p. 111–124, 2007.

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

Resumo - O conhecimento da sorção e dessorção dos herbicidas pelos colóides do solo permite prever a sua movimentação no perfil, e a sua eficiência no controle das plantas daninhas e sua possível intoxicação em culturas subsequentes. Nesta pesquisa foram determinadas, por cromatografia líquida de alta eficiência, a sorção e dessorção do clomazone em amostras de horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes características físicas e químicas. Para o estudo da sorção do clomazone foi utilizado o método Batch Equilibrium. As concentrações do herbicida foram monitoradas por cromatografia líquida de alta eficiência após centrifugação e filtração das soluções. A dessorção foi quantificada utilizando as amostras contidas nos tubos, após os ensaios de sorção repetindo-se os passos seguidos para quantificar a sorção. A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do clomazone em todos os horizontes. A maior sorção do clomazone ocorreu no horizonte A, seguido dos horizontes B e C. Este resultado pode ser explicado pelo maior teor de matéria orgânica no horizonte A. O valor do K_f de dessorção do horizonte A foi maior que o encontrado na sorção. Não foi possível a quantificação da dessorção do clomazone nos demais horizontes. Concluiu-se que a sorção do clomazone difere entre os horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo sendo o teor da matéria orgânica o principal atributo do solo a influenciar esta variável. Em razão disso, seria recomendável a utilização dos valores médio do coeficiente de sorção (K_f) referentes aos horizontes A, B e C nos modelos para se estimar o potencial desse herbicida de contaminar águas subterrâneas.

Palavras-chave: Herbicidas, comportamento no solo, impacto ambiental.

SORPTION AND DESORPTION OF CLOMAZONE IN HORIZONS OF A RED-YELLOW LATOSSOL

Abstract - The sorption and desorption knowledge of herbicides by soil colloids allows predict your movement on the profile, and your efficiency in the control of weeds and your possible poisoning in subsequent crops. In this research were determined by high-performance liquid chromatography, sorption and desorption of clomazone in samples of red-yellow Latossol horizons with different physical and chemical characteristics. For the study of sorption of clomazone Batch Equilibrium method was used. Herbicide concentrations were monitored by high-performance liquid chromatography after centrifugation and filtration of solutions. The desorption was quantified using the samples contained in the pipes, after the trials of sorption repeating the steps followed to quantify the sorption. The Freundlich isotherm set properly to describe the sorption of clomazone in all horizons. The largest of clomazone sorption occurred on the horizon, followed by the B and C horizons, this result can be explained by the higher content of organic matter on the horizon. The value of the K_f the skyline desorption was greater than the one found in sorption. It was not possible to quantify the desorption of clomazone in other horizons. It is concluded that sorption of clomazone differs between the horizons of red-yellow Latosol being the organic matter content the main attribute of soil to influence this variable. As a result, it would be advisable to use the average values of the sorption coefficient (K_f) on the A, B and C horizons in models to estimate the potential herbicide contaminated groundwater.

Key words: Herbicides, soil behaviour, environmental impact.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos com a evolução das técnicas de cultivo o uso de agroquímicos se tornou indispensável para o controle de doenças, pragas e plantas daninhas visando o sucesso de sistemas agrícolas cada vez mais produtivos. Dentre esses compostos, os mais utilizados na agricultura mundial e do Brasil são os herbicidas, representando mais de 50% i.a. comercializado no mercado brasileiro de agrotóxicos (SINDAG, 2016). No entanto, estes compostos quando recomendados sem o conhecimento de suas interações com o ambiente podem apresentar baixa eficiência no controle das plantas daninhas, ou ainda, causarem contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.

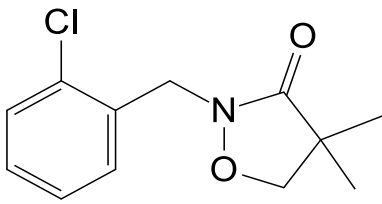
O solo é o principal receptor dos herbicidas, seja este aplicado diretamente no solo ou em aplicações após a emergência das plantas. Conhecer a estrutura do solo é de suma importância para entender a interação entre os herbicidas e o solo. A disponibilidade do herbicida na solução do solo é governada pelos processos de retenção (sorção) desses compostos pelos coloides e, por consequência a sua absorção pelas raízes das plantas e os processos de sua dissipação, como a degradação biológica, a volatilização, a lixiviação e o transporte por erosão hídrica (Herwig et al., 2001; Morillo et al., 2004; Gavrilescu, 2005). A sua disponibilidade na solução do solo para o controle das plantas daninhas e para outros processos de movimentação e transformação depende do equilíbrio iônico entre os coloides e a solução do solo que se estabelece (Rocha et al., 2013).

A maioria dos estudos sobre o comportamento de herbicidas no solo, sobretudo os que procuram entender a sorção e dessorção de herbicidas, são realizados com o emprego de uma amostra composta de solo, quase sempre nos primeiros 20 cm do perfil do solo, sem levar em consideração as diferenças existentes entre os horizontes dos solos (Arantes et al., 2006; Farenhorst et al., 2008; Dick et al., 2010; Martin, et al, 2012). Os horizontes de um mesmo solo apresentam discrepância entre seus atributos (EMBRAPA, 2006). O predomínio de cargas líquidas entre horizontes pode ser diferente, como é o caso do horizonte A e B em alguns Latossolos (Pierangeli et al. 2004). Tal fato, pode alterar os processos de retenção e consequentemente os de transporte de partículas em cada fração do solo.

O clomazone 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona (Tabela 1) é um herbicida usado em pré-emergência ou pós-emergência inicial das espécies em culturas

como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca. Do grupo químico das isoxazolidinonas é amplamente utilizado no Brasil no controle de plantas daninhas mono e eudicotiledôneas (ANVISA, 2016).

Tabela 1. Fórmula estrutural e características do clomazone

Fórmula Estrutural	Características
	Fórmula Molecular: C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂ Massa Molar (g mol ⁻¹): 239,70 Não iônico Solubilidade em água (mg L ⁻¹): 1.100,00

Por ser um herbicida não iônico, o clomazone permanece em sua forma molecular (Tabela 1) na solução do solo (Jia et al., 2013). Diversos autores (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013) afirmam que o atributo do solo que mais influencia a sorção de compostos de caráter básico e não-iônicos é a matéria orgânica. No entanto, o grau de influência da sorção desses herbicidas pela matéria orgânica depende, além de sua concentração no solo, da sua composição química a qual pode variar de acordo com o material de origem e grau de decomposição (Đurović et al., 2009).

Neste trabalho visando contribuir para recomendações seguras do clomazone tanto do ponto de vista técnico quanto ambiental foram determinadas, por cromatografia líquida de alta eficiência, a sorção e a dessorção desse herbicida em amostras de horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo. No Brasil o clomazone é muito utilizado neste tipo de solo especialmente nas culturas de cana-de-açúcar, fumo e mandioca (Anvisa, 2016).

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização dessa pesquisa foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG, coletadas em diferentes profundidades do perfil desse solo nos horizontes A B e C. As amostras referentes ao horizonte A, foram

coletadas na profundidade de 0,0 a 3,0 cm da superfície do solo. Aqueles referentes ao horizonte B foram coletadas logo após a faixa de transição entre os horizontes A e B, em uma camada de 20 cm. O mesmo procedimento foi adotado para a coleta de amostras referentes ao horizonte C; ou seja foram coletadas logo após a faixa de transição entre os horizontes B e C, em uma camada de 20 cm. As amostras de solo foram previamente homogeneizadas em peneira com malha de 5 mm. Após isso, foram determinadas as características físicas e químicas de cada uma dessas amostras (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados das análises químicas e físicas das amostras do solo Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos horizontes A, B e C.

Resultados das análises químicas													
Horizonte	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	CTC(T)	V	M	MO
	H ₂ O			mgdm ⁻³			-----cmol _c dm ⁻³ -----		-----		---%---		
A	5,2	1,772		1,6	1,4	0,1	5,61	3,18	3,28	8,79	36	3,04	12
B	5,4	1,230		0,3	0,3	0,0	3,14	0,68	0,68	3,82	18	0,01	55
C	5,1	2,011		0,0	0,1	0,5	1,65	0,63	0,63	1,78	7,07	9	0,86

Resultados das análises físicas				
Horizonte	Areia	Silte	Argila	Classe Textural
	----- dag kg ⁻¹ -----			
A	19	13	68	Muito argiloso
B	39	12	49	Areia-argiloso
C	6	23	71	Muito argiloso

(SB): Soma de Bases; (T): Capacidade de Troca Catiônica; (V): Saturação por Bases; (M): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

A determinação do tempo de equilíbrio da sorção do clomazone pelos colóides das amostras foi realizada pelo método Batch Equilibrium. Para isto, foi preparada uma solução contendo 2,5 mg L⁻¹ de clomazone obtida a partir de uma solução-estoque de 1.000 mg L⁻¹ de clomazone Pestanal® (Sigma Chem. Co, Padrão Analítico, 99,7 % de pureza), em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, 10 mL desta solução e 2 g de cada amostra de solo foram adicionadas a tubos de polipropileno. Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical por diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0 e 30,0 horas) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por seis minutos. Uma alíquota de 2,0 mL foi retirada e

filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm e em seguida analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como o tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

A análise da sorção foi realizada utilizando soluções de trabalho provenientes da mesma solução-estoque, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L^{-1} de clomazone em 0,01 mol L^{-1} de CaCl_2 . Foram adicionados 2,0 g dos diferentes horizontes do solo em tubos de polietileno e em seguida adicionado 10 mL da solução de CaCl_2 mol L^{-1} com herbicida nas diferentes concentrações e colocados no agitador vertical, a temperatura ambiente, onde foram agitadas pelo tempo determinado no estudo do tempo de equilíbrio. Os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por seis minutos. Posteriormente, foi retirada uma alíquota de 2,0 mL da parte do sobrenadante que foi filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm para ser analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Após análise por cromatografia líquida, pela diferença entre os parâmetros (C_e) em mg L^{-1} que corresponde a quantidade de solução – padrão encontrada na solução em equilíbrio e (C_p) em mg L^{-1} a quantidade de solução – padrão inicialmente adicionada, foi calculada a quantidade de herbicida sorvido pelo solo (C_s) em mg kg^{-1} . Os coeficientes foram ajustados a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$), obtendo-se o K_f – coeficiente de sorção.

Os ensaios de dessorção foram realizados utilizando os mesmos tubos da sorção, onde foram retirados o sobrenadante presente e colocados em posição vertidos por 2 horas, para retirada de toda a fase aquosa remanescente. Em seguida, foi adicionado aos tubos 10 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} sem herbicida, submetendo estes tubos a nova agitação na mesma temperatura e tempo de equilíbrio encontrado anteriormente. Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm durante seis minutos. Após a centrifugação foi tomada uma alíquota de 2 mL do sobrenadante e filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm e em seguida analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O cálculo da quantidade do clomazone dessorvido foi realizado pela diferença entre a concentração de clomazone sorvida no solo antes da dessorção, obtida no ensaio de sorção, e a concentração obtida ao final da etapa de dessorção.

Foi utilizado um cromatografo para quantificar o clomazone utilizando um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (modelo Shimadzu LC 20AT, Japão), detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula). As condições cromatográficas foram: fase móvel de acetonitrila: água (acidificada com 0,01% v/v de ácido ortofosfórico) a uma proporção de 50:50, volume de injeção de 20 µL, fluxo de 1,2 mL min⁻¹, comprimento de onda de 194 nm e temperatura da coluna de 30 °C. O tempo de retenção do clomazone foi de 9,0 minutos nestas condições. O método de calibração externa foi utilizado para quantificar e identificar o herbicida comparando o tempo de retenção da amostra com um padrão analítico de clomazone.

Os limites de detecção (LD) e 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), respectivamente, nos quais “s” é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e “S” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo de equilíbrio da sorção do clomazone nos diferentes horizontes, foi atingido depois de 12 horas de agitação (Figura 1). Para garantir e padronizar o tempo nos diferentes horizontes do solo nos estudos de sorção e dessorção foi utilizado o tempo de 16 horas como estabelecimento do equilíbrio.

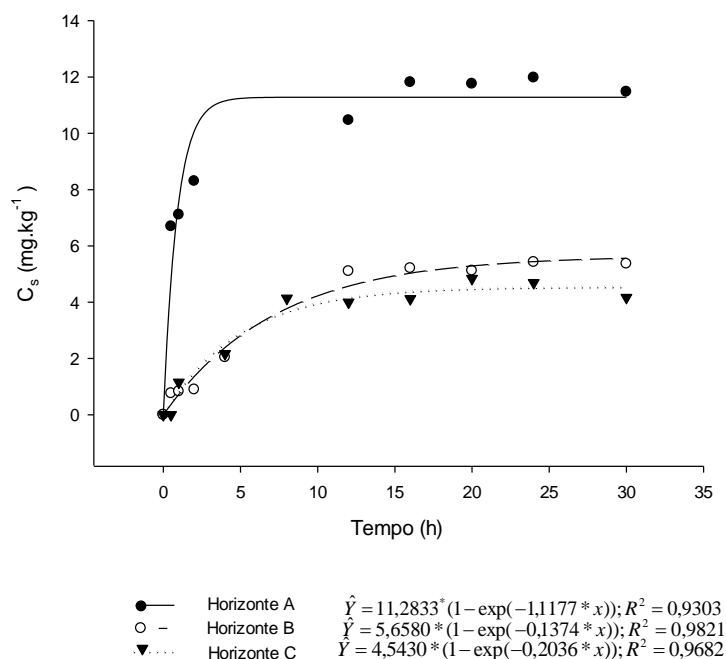


Figura 1. Estimativas das curvas de cinética de sorção para clomazone em amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, a partir da quantidade de herbicida sorvido pelo solo (C_s) em mg kg^{-1} em função do tempo.

Em todos os horizontes, a cinética de sorção foi caracterizada por duas fases distintas: uma sorção rápida na fase inicial, nas cinco primeiras horas, seguida por uma fase lenta. Pereira et al. 2016, também observaram o mesmo comportamento para o clomazone em seis amostras de solos distintas, relatando que mais de 90% dos compostos sorveram nas primeiras quatro horas em agitação, seguida por uma sorção mais lenta nas horas subsequentes, até atingir o equilíbrio. Tal fato acontece porque nas primeiras horas há grande número de sítios de sorção disponíveis no solo e, na fase seguinte, os sítios superficiais vagos são difíceis de serem ocupados devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução (Liu et al., 2010; Mirzaei et al., 2013; Rocha et al., 2013).

Giles et al., 1960 e Silva, et al. 2007 descrevem uma classificação de diferentes isotermas como ferramenta para visar a sorção das diferentes moléculas e assim obter informação do comportamento dos solutos e substratos.

As isotermas ajustadas dos diferentes horizontes mostraram com os valores de $1/n < 1$ que pertencem ao tipo L, as quais indicam diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração, sendo este parâmetro o que determina a intensidade da sorção. A intensidade da sorção representa a velocidade com o qual o soluto vai encontrar sítios ativos onde ficará retido, assim com o tempo a tendência de encontrar sítios ativos é menor e com isso tende-se ao equilíbrio.

O método adotado mostrou-se seletivo por não haver no extrato interferente no tempo de retenção da substância analisada e obtenção de boa linearidade ($y=105189x+232,66$) (Figura 2), com coeficiente de determinação de 0,99. Os limites de detecção e de quantificação foram 0,007 e 0,022 mg kg⁻¹, respectivamente.

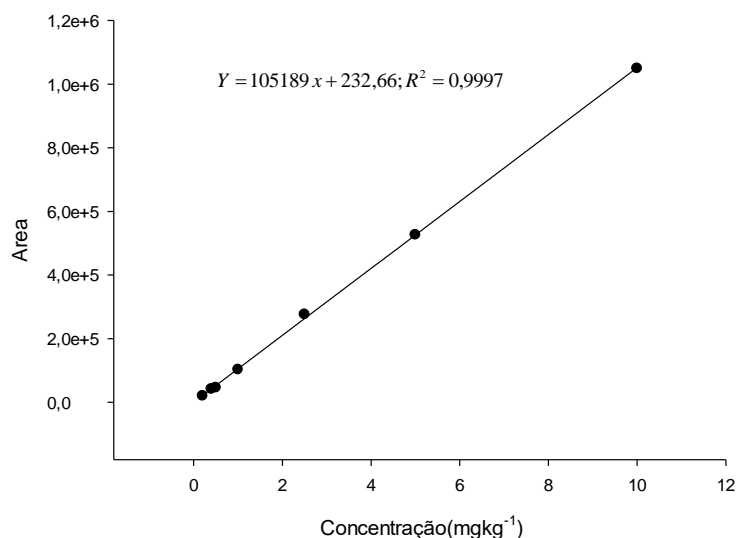


Figura 2. Linearidade do método (Batch equilibrium) para o clomazone em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

As estimativas das isotermas de Freundlich para a sorção do clomazone nos diferentes horizontes ajustaram-se adequadamente indicado pelos coeficientes de determinação das respectivas equações ($R^2 = 0,92$ a $0,99$) (Figura 2), e os valores de Kf encontram-se na (Tabela 3), respectivamente.

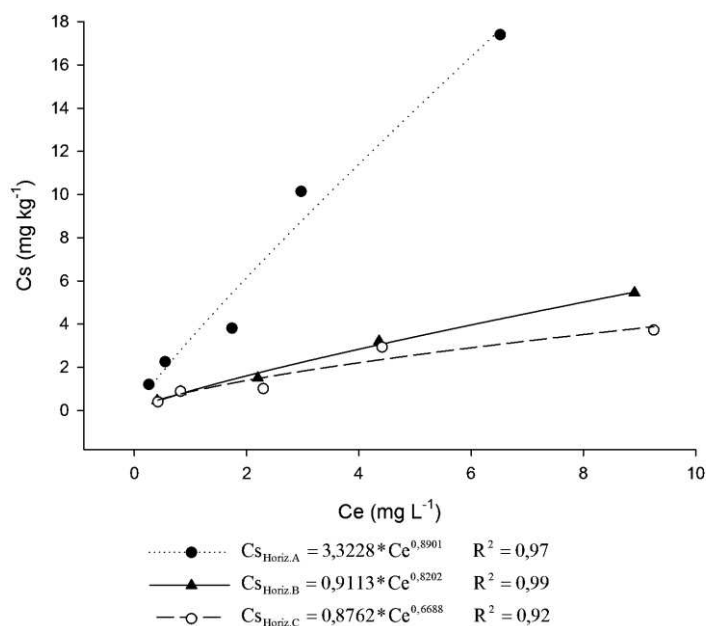


Figura 3. Estimativas das Isotermas da sorção para clomazone em amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Cs: Concentração de herbicida sorvido no solo em mg kg^{-1} em função de Ce: Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em mg L^{-1} .

Tabela 3. Parâmetros de Freundlich para a sorção do Clomazone para os horizontes A, B e C.

Coeficientes	Solo		
	Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C
K_f	3,3228	0,9113	0,8762
1/n	0.8901	0,8202	0,6688
R²	0,97	0,99	0,92

A maior sorção do clomazone ocorreu no horizonte A, seguido dos horizontes B e C. Os valores de K_f variaram de 0,87 a 3,32 (Tabela 3). O que difere com relação aos dados obtidos no ensaio biológico, ya que a resposta é refletada pela planta, mas os resultados mostram que os métodos químico e biológico tem comportamento semelhante. Este resultado pode ser explicado pelo maior teor de matéria orgânica no horizonte A, a qual é responsável por apresentar maior superfície específica e sítios de adsorção (Kearns

et al., 2014). A menor sorção do clomazone nos horizontes B e C pode ser explicada pelo baixo teor de matéria orgânica nestes, e também a baixa CTC, que influenciam na sorção de herbicidas de caráter não-iônico (Oliveira Jr. et al., 2001).

A matéria orgânica esta composta quimicamente por ácidos húmicos, ácidos fulvicos e huminas os quais por suas diferenças estruturais tanto químicas como moleculares, podem reagir de diferentes formas ao reagir com os herbicidas. (Ren et al., 2011). Normalmente as interações dos herbicidas com o solo e especialmente com a matéria orgânica são feitas por meio de ligações de hidrogênio entre grupos carboxílicos e hidroxílicos das superfícies orgânicas, hidroxilas e aminas, e estruturas alifáticas e aromáticas. (Kuckuk et al., 1997).

A matéria orgânica influencia na sorção de moléculas não iônicas, como o clomazone (Benoit et al., 2008). Diversos estudos comprovam a relação direta entre a sorção deste herbicida e os teores de matéria orgânica do solo (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013; Pereira et al., 2016).

O valor do Kf de dessorção do horizonte A foi maior que o encontrado na sorção (Figura 3) o que indica que no equilíbrio sorção-dessorção a dessorção é favorecida. Esse resultado indica que a volta do analito sorvido à solução do solo foi dificultada, demonstrando a forte interação entre a matéria orgânica e o clomazone (Vieira et al., 1999). Como no horizonte A a dessorção não ocorre de forma considerável pode se dizer que a matéria orgânica influencia também na dessorção, pelos mecanismos que envolvem o processo dessorção são mais fortes. Algumas características do solo podem afetar a sorção de herbicidas como a matéria orgânica, o material de origem, os tipos de minerais predominantes na fração argila, à presença de íons saturantes dos grupos funcionais da matéria orgânica e a especificidade dos íons (Silva et al., 2007).

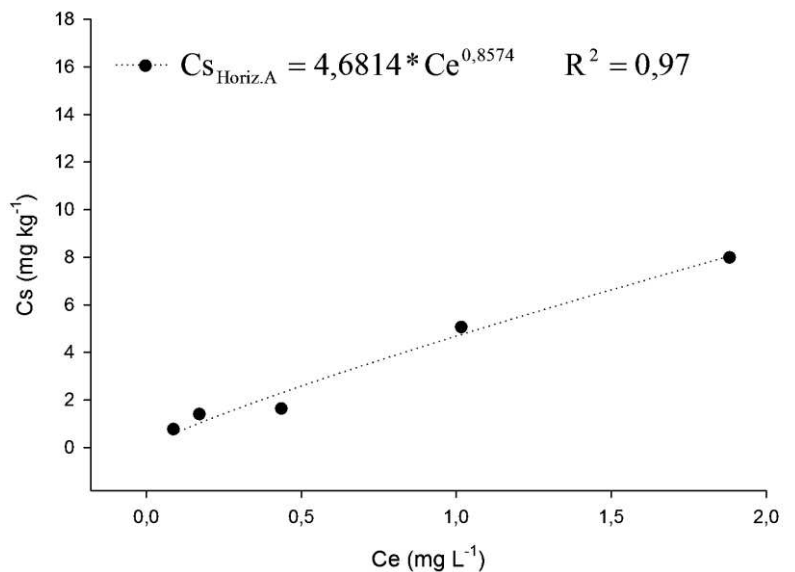


Figura 4. Estimativas das Isotermas da dessorção do clomazone para uma amostra do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Cs: Concentração de herbicida sorvido no solo em mg kg⁻¹ em função de Ce: Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em mg L⁻¹.

Não foi possível a quantificação da dessorção do clomazone nos demais horizontes. Isso pode ser atribuído aos baixos valores do Kf da sorção observados nestes horizontes, pois os valores encontrados se apresentaram menores que o limite de quantificação do método. Como nestas amostras a sorção foi muito baixa, a dessorção do clomazone remanescente, independente da concentração em estudo, não foi significativa, o que impossibilitou o ajuste do modelo da isoterma de Freundlich.

Esta pesquisa confirma a importância do conhecimento das características físicas e químicas do solo, destacando-se o teor de matéria orgânica, e mostra a grande influência da mudança de horizontes dos solos na sorção de compostos. Fica evidente que quando o clomazone ultrapassar as camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, como o Horizonte A, a sua persistência no ambiente pode ser prolongada, aumentando assim, as chances de contaminação ambiental.

Com base nestes resultados, conclui-se que a sorção do clomazone difere entre os horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo, sendo o teor da matéria orgânica o principal atributo do solo a influenciar esta variável. Em razão disso, seria recomendável a utilização de valores representativos do coeficiente de sorção (kf) referentes aos

horizontes A, B e C nos modelos para se estimar o potencial desse herbicida de contaminar águas subterrâneas.

LITERATURA CITADA

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Publicacoes/Atos+Publicados/Atos+Publicados+-+2008/Atos+publicados+2008+RE+2520+240708> <Acessado em 20 de junho de 2016>

Arantes, S.A.C.M. et al. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes, MG. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente.*, v.16, n.0, p.101-110, 2006.

Benoit, P. et al. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *European Journal of Soil Science.*, v. 59, n. 2, p. 178–189, 2008.

Dick, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. *Química Nova.*, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

Durović, R. et al. Effects of organic matter and clay content in soil on pesticide adsorption processes. *Journal of Pesticides and Phytomedicine.*, v. 24, p. 51-57, 2009

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

EMBRAPA – Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 2006.

Farenhorst, A. et al. Herbicide sorption coefficients in relation to soil properties and terrain attributes on a cultivated prairie. *Journal of Environmental Quality.*, v. 37, p. 1201–1208, 2008.

Gavrilescu, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Pesticides in the environment.*, v. 5, n. 5, p. 497–526, 2005.

Giles, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society.*, v. 0, p. 3973 – 3993, 1960.

Gunasekara, A. S. et al. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Management Science.*, v. 65, n. 6, p. 711-716, 2009.

Herwig, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science.*, v. 18, n. 5-6, p. 201-222, 2001.

Jia, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology.*, v. 136, p. 87-93, 2013.

Kearns, J. P. et al. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water Research.*, v. 62, p. 29–28. 2014.

Kuckuk, R. et al. Preliminary investigations into the interactions of herbicides with aqueous humic substances. *Pesticide Science.*, v. 51, p. 450-454, 1997.

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

Martin, S. M. et al. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of Hazardous Materials.*, v. 23, p. 70–78, 2012.

Mirzaei, A. et al. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina. *Chemical Engineering Journal.*, v. 231, p. 550–560, 2013.

Morillo, E. et al. Effect of soil type on adsorption-desorption, mobility, and activity of the herbicide norflurazon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, v. 52, n. 4, p. 884-890, 2004.

Oliveira Jr., R.S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research.*, v.41, p.97-110, 2001.

Pereira, G.A.M. et al. 2016. Sorption of clomazone in Brazilian soils with different physical and chemical attributes. *Planta Daninha.*, v. 34, n. 2, p. 357-364, 2016.

Pierangeli M. A. P. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos pré-tratadas com fósforo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.*, v. 28, n. 2 p. 377-384, 2004.

Ren, W. et al. Effect of soil pH and organic matter on desorption hysteresis of chlorimuron-ethyl in two typical Chinese soils. *Journal Soils Sediments.*, v. 11, p. 552 – 561, 2011.

Ribani, M. et al. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. *Química Nova.*, v. 27, p. 771-780, 2004.

Rocha, P. R. R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha.*, v. 31, p. 231-238, 2013.

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.

Silva, L. O. C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. *Planta Daninha.*, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

SINDAG - Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>. Acesso em: 20 de novembro de 2016.

Umiljendić, J. G. et al. A bioassay technique to study clomazone residues in sandy loam soil. *Pesticides & Phytomedicine.*, v. 28, n. 3, p. 203–211, 2013.

MEIA-VIDA DO CLOMAZONE EM HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ESTIMADA POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Resumo – O conhecimento da meia-vida de um herbicida no solo é condição essencial para se estimar os riscos de contaminação ambiental e, portanto, para se fazer recomendações seguras desse produto, tanto do ponto de vista técnico, quanto ambiental. Acredita-se que a persistência de um herbicida no solo e, por conseguinte o parâmetro de meia-vida, seja variável quando este herbicida está disponível em diferentes profundidades do perfil. Assim, o conhecimento dos valores da meia-vida de um herbicida em amostras coletadas em diferentes horizontes de um solo pode gerar um valor médio de meia-vida no solo. Este parâmetro permite através de modelos matemáticos estimar os riscos de contaminação do solo e das águas subterrâneas por esse herbicida. Neste estudo, foi possível estimar tempo de meia-vida do clomazone utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletadas em diferentes profundidades do perfil do solo nos horizontes classificados como A, B e C. Estas amostras foram tratadas com clomazone na concentração de $1,25 \text{ mg kg}^{-1}$ equivalente a uma dose de 1500 g ha^{-1} do produto comercial. Após isso, as amostras foram colocadas em vasos impermeabilizados com filme de polietileno para se evitar a lixiviação e mantidas em casa de vegetação por períodos de 0; 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 135, 165, 195, e 225 dias. Após cada um desses períodos estas amostras foram homogeneizadas, sendo coletadas sub amostras que foram armazenadas em freezer a $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior extração e quantificação do clomazone por cromatografia líquida de alta eficiência. Concluiu-se que os valores de meia-vida do clomazone nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos horizontes A, B e C do perfil do solo são diferentes. Menor meia-vida foi observada no horizonte A, que tem maior teor de matéria orgânica e maior sorção com base nos resultados anteriores. Isto sugere que são os microrganismos os principais agentes responsáveis pela degradação do clomazone no solo estudado.

Palavras-chave: Herbicida, persistência no solo, impacto ambiental.

HALF-LIFE OF CLOMAZONE IN HORIZONS OF A RED-YELLOW LATOSSOL ESTIMATED BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Abstract - The knowledge of the half-life of a herbicide in soil is essential to estimate the risk of environmental contamination and, therefore, to make recommendations this product safe, both from a technical point of view, as environmental. It is believed that a herbicide persistence in the soil and, therefore the half-life, is variable when this herbicide is available at different depths of the profile. Thus, the knowledge of the values of the half-life of a herbicide on samples collected at different horizons of a soil can generate an average value of half-life in soil. This parameter allows using mathematical models to estimate the risks of contamination of soil and groundwater for this herbicide. In this study, it was possible to estimate half-life of clomazone using high-performance liquid chromatography HPLC on samples of a red-yellow Latosol, collected at different depths of the soil profile in horizons classified as A, B and C. These samples were treated with clomazone in concentration of 1.25 mg kg^{-1} equivalent to a dose of 1500 g ha^{-1} of the commercial product. After that, the samples were placed in jars sealed with polyethylene film to prevent leaching and kept in the greenhouse for periods of 0; 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 135, 165, 195 and 225 days. After each of these periods these samples were homogenized, being collected sub samples that were stored in the freezer $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for later extraction and quantification of clomazone by high-performance liquid chromatography. It was concluded that the half-life values of clomazone in red-yellow Latosol samples collected in A, B and C horizons of the soil profile are different. Shorter half-life was observed on the horizon, which has a higher content of organic matter and greater sorption on the basis of the previous results. This suggests that the main actors are the microorganisms responsible for the degradation of clomazone in soils studied.

Keywords: herbicide, persistence in the soil, environmental impact.

INTRODUÇÃO

Os agroquímicos são fundamentais para garantir a produção de alimentos suficientes para toda a humanidade. Porém é necessário investir em boas práticas agrícolas para tornar o uso de defensivos sustentável ao homem e ao meio-ambiente. Na atualidade, é economicamente inviável cultivar grandes áreas sem a utilização de herbicidas para o controle de plantas daninhas. Esta técnica tem a preferência dos produtores por ser eficiente e de baixo custo em comparação com outros métodos. Todavia, aplicações de herbicidas sem o conhecimento das interações com os colóides do solo podem comprometer a sustentabilidade do sistema produtivo (Silva et al., 2013; Oliveira Jr, 2001; Junqueira et al., 2007; Vivian et al., 2007).

De acordo com Law (2001), o solo é o principal receptor dos herbicidas. Este autor afirma que independente do herbicida ser aplicado diretamente na superfície do solo ou em pós-emergência, mais de 70% da molécula tem como destino final o solo. No solo, os herbicidas podem ser retidos pela argila ou pela matéria orgânica. A sua disponibilidade na solução do solo para o controle das plantas daninhas e para outros processos de movimentação e transformação depende do equilíbrio iônico entre os colóides e a solução do solo, além de sua persistência no ambiente (Guerrero, 2013).

Considerando que existe grande variabilidade dos atributos do solo ao longo de seu perfil, espera-se que o comportamento (sorção, dessorção e persistência) de um herbicida seja diferenciado nos horizontes desse solo (Đurović et al., 2008). Isto poderá ocorrer com maior frequência quando o herbicida aplicado apresentar longa persistência no solo ou tenha sido aplicado em elevadas doses, podendo, nestes casos, contaminar o solo e águas subterrâneas (Pareja et al. 2012; Delwiche et al. 2014).

A persistência de um herbicida no solo pode ser estimada com base na sua meia-vida ($t_{1/2}$). Entende-se como meia-vida o tempo em dias necessário para que 50% da concentração inicial de herbicida aplicada seja dissipada no solo (Silva et al., 2012; Schwarzenbach et al., 1993). A meia-vida e a sorção são os principais parâmetros para se estimar a persistência do herbicida no ambiente e o possível risco ambiental causado em águas subterrâneas (Cohen et al., 1984). Dentre os atributos do solo que mais influenciam a persistência dos herbicidas se destacam a matéria orgânica, a argila, os valores de pH, os nutrientes e a atividade microbiana, os quais são encontrados em diferentes valores nos perfis de um solo (Pires et al., 2005).

Dentre os herbicidas de grande utilização no Brasil destaca-se o clomazone 2-(2-clorobenzil) -4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona (Figura 1). Este herbicida é recomendado para uso em pré ou pós-emergência inicial das plantas daninhas, utilizado para controle de gramíneas e algumas espécies de folhas largas. Sendo seletivo para grandes culturas como cana-de-açúcar, soja, algodão, tabaco, e em diferentes culturas hortícolas (Jia et al., 2013). Atua inibindo os pigmentos verdes (clorofila) na rota de biossíntese de carotenoides em espécies sensíveis, dependendo do método e da taxa de aplicação (Zimdahl, 2013).

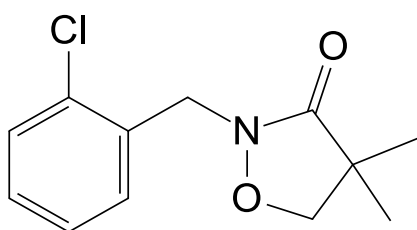


Figura 1. Fórmula estrutural do Clomazone.

Acredita-se que a persistência de um herbicida no solo e, por conseguinte o parâmetro de meia-vida, seja variável quando este herbicida está disponível em diferentes profundidades do perfil. Assim, o conhecimento dos valores da meia-vida de um herbicida em amostras coletadas em diferentes horizontes de um solo pode gerar um valor médio de meia-vida. Este parâmetro pode permitir aos modelos matemáticos disponíveis maior precisão para estimar os riscos de contaminação do solo e das águas subterrâneas por esse herbicida. Considerando que no Brasil existe enorme diversidade de solos para se fazer uma agricultura sustentável é necessário ter o conhecimento do comportamento dos herbicidas em solos com diferentes características físico-químicas, assim, realizou-se este estudo com o objetivo de conhecer o comportamento da molécula clomazone em diferentes horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo e sua persistência no solo, utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo a primeira realizada em casa de vegetação e a outra em laboratório. Na primeira etapa amostras de solo foram acondicionadas em potes onde foi aplicado o clomazone e periodicamente foram retiradas amostras e, na outra etapa foram quantificadas as concentrações do clomazone no perfil do solo por CLAE em laboratório.

Amostras do solo

Para realização deste trabalho foram coletadas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A, B e C. As amostras dos horizontes A, foram coletadas a uma camada superficial de 0,0 a 3,0 cm do solo. O horizonte B foi coletado logo após a faixa de transição entre os horizontes A e B, em uma camada de 20 cm. O horizonte C também foi coletado logo após a faixa de transição entre os horizontes B e C, em uma camada de 20 cm.

Estas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, para serem submetidas posteriormente a análises físico-químicas dos solos que estão apresentadas na (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas das amostras do solo Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos horizontes A, B e C.

Horizonte	Resultados das análises químicas												
	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	CTC(T)	V	M	MO
	H ₂ O	mgdm ⁻³			-----cmol _c dm ⁻³ -----				---%---				
A	5,2	1,772		1,6	1,4	0,1	5,61	3,18	3,28	8,79	36	3,04	12
B	5,4	1,230		0,3	0,3	0,0	3,14	0,68	0,68	3,82	18	0,01	55
C	5,1	2,011		0,0	0,1	0,5	1,65	0,63	0,63	1,78	7,079	0,86	
Horizonte	Resultados das análises físicas				Classe Textural								
	Areia	Silte	Argila										
	----- dag kg ⁻¹ -----												
A	19	13	68	Muito argiloso									
B	39	12	49	Areia-argiloso									
C	6	23	71	Muito argiloso									

(SB): Soma de Bases; (T): Capacidade de Troca Catiônica; (V): Saturação por Bases; (M): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Casa de vegetação

Nesta etapa o experimento foi conduzido no esquema fatorial 3 x 8 em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com 4 repetições, sendo o primeiro fator composto por horizontes A, B e C do Latossolo Vermelho-Amarelo, as amostras dos solos foram colocadas em vasos com volume de 1 dm³ com 10cm de altura sem furos e revestidos internamente com filmes de polietileno, o segundo fator foi feita a coleta por diferentes épocas de amostragem do solo, 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 135, 165, 195, e 225 dias após aplicação do clomazone (DAA). As amostras foram homogenizadas após a aplicação do herbicida e no momento da coleta. Em seguida foi feita a irrigação dos vasos para umedecimento do solo ate próximo a capacidade de campo.

A aplicação do clomazone foi realizada por um pulverizador costal pressurizado a CO₂. Foi utilizado o clomazone, marca comercial Gamit® na dose 1500 g i.a. ha⁻¹, o pulverizador operou com pressão constante de 3,0 kgf cm⁻², equipado com barra de duas pontas TT 110.02, espaçadas de 0,50 m, com volume de calda de 140 L.

A cada coleta de solo as amostras foram homogeneizadas e congeladas a -20 °C em freezer, até o tempo oportuno para posterior quantificação por CLAE.

Método de extração

A extração do herbicida nas amostras do solo foi realizada pelo método QuEChERS, baseadas em estudos realizados por Anastassiades e Lehotay (2003) com modificações realizadas por (Arias et al., 2014). O método consiste em utilizar 10 g de solo seco, previamente homogeneizado e transferidos para tubos de polipropileno. Foram adicionado-se 100 µL de ácido acético e 10 mL de acetonitrila ao sistema, sendo a mistura agitada manualmente por 15 s e agitados em vortex por 1 min, sendo posteriormente adicionados 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1 g cloreto de sódio. As amostras novamente foram agitadas (à mão) e misturadas em vortex. O sistema foi centrifugado por 5 min a 5000 rpm. Uma alicuota de 2mL do sobrenadante foi transferido para novos tubos de polipropileno. Adicionando-se 150 mg de MgSO₄ ao sistema, sendo agitados novamente em vortex durante 1 min e centrifugados a 5000 rpm durante 5 min. Os extratos foram filtrados em membrana de 0,45 µm para posterior análise por CLAE.

Análise cromatográfica

As determinações do clomazone foram realizadas utilizando o sistema de cromatografia líquida de alta eficiência modelo Shimadzu LC 20AT, detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta de água (acidificada com 0,1% de ácido fosfórico) e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v), fluxo de 1,2 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, temperatura da coluna de 30 °C e comprimento de onda de 194 nm. As análises foram realizadas em triplicata.

A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão do clomazone PESTANAL[®] analytical standard (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona; 99,7%) obtido da Sigma-Aldrich, na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas a partir desta solução estoque. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC.

Validação

O método de extração do clomazone nas amostras de solos foi validado segundo verificando-se os seguintes parâmetros; seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão, baseados nas normas nacional e internacional (Ich, 1995; Anvisa, 2003; Inmetro, 2010; União Europeia, 2011).

A seletividade foi avaliada comparando-se os cromatogramas dos extratos obtidos após a aplicação do método otimizado dos diferentes horizontes isentos de herbicida e fortificados com o clomazone a 1,5 mg kg⁻¹.

A linearidade do método foi determinada fortificando amostras de solos isentas de herbicida em concentrações crescentes para a obtenção de extratos com concentrações determinadas após o procedimento de extração, a linearidade do método foi avaliada pela análise das regressões lineares, obtidas para cada amostra e matriz, das curvas analíticas e dos gráficos de resíduos. Os limites de detecção (LD) e 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), respectivamente, nos quais “s” é a

estimativa do desvio padrão do coeficiente linear “S” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

A avaliação do parâmetro precisão foi avaliada por ensaios de repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade utilizou-se uma concentração do extrato próximo de 2 vezes o limite de quantificação do método para cada solo com seis repetições, em um nível de concentração e em um único dia, pelo mesmo analista e mesmo equipamento. Enquanto que a precisão intermediária foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) referente as áreas cromatográficas obtidas nas análises em três dias diferentes (1º, 7º e 14º dia) para um nível de concentração de aproximadamente 2 vezes o limite de quantificação para o método em cada solo.

A exatidão foi determinada com as concentrações já mencionadas baseando-se nas porcentagens de recuperação e seu CV para cada solo e pelas concentrações finais dos extratos obtidos após a extração dos solos fortificados de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação do método para cada solo.

As quantificações nos extratos dos solos foram analisadas descritivamente com o auxílio do desvio padrão.

A partir das concentrações de cada herbicida, determinadas cromatograficamente, nos diferentes tempos de coleta, foram calculadas a meia-vida ($t_{1/2}$) utilizando a Equação 1, de primeira ordem:

$$C_t = C_o \cdot e^{-kt} \text{ (Equação 1)}$$

Onde: C_t = concentração no tempo (t); C_o = concentração inicial do clomazone; K constante de degradação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação

A seletividade do método proposto foi avaliada pela comparação dos cromatogramas obtidos dos extratos do solo estudado em três diferentes horizontes, denominados A, B e C isento de herbicida e fortificado com herbicida (Figura 2,3,4). Assim, nos solos estudados, não se encontraram interferentes na matriz da amostra no tempo

de retenção do herbicida clomazone ($t_R \sim 8,79$ min). O método se mostrou seletivo para os horizontes estudados.

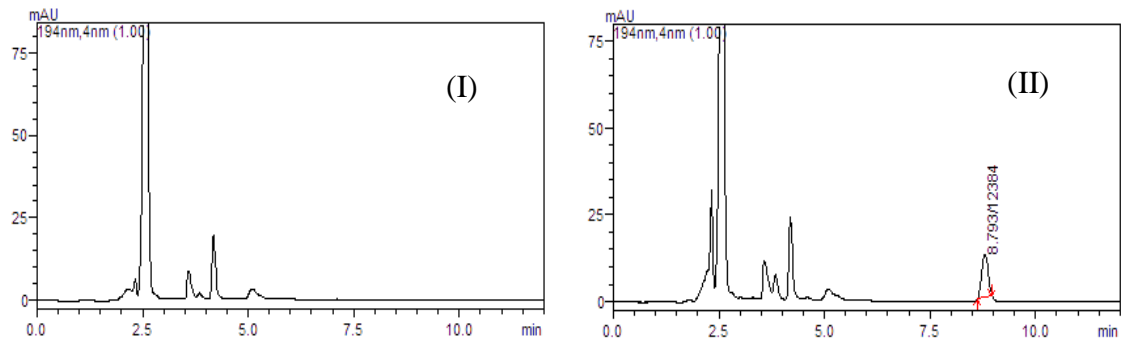


Figura 2. Cromatogramas do extrato do solo Horizonte A (I) isento de herbicida e (II) em presença do clomazone $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ $t_R \sim 8,79$ min.

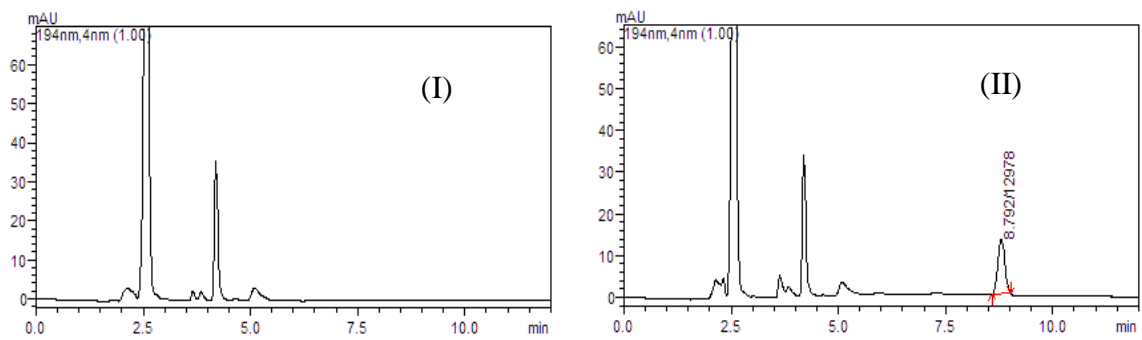


Figura 3. Cromatogramas do extrato do solo Horizonte B (I) isento de herbicida e (II) em presença do clomazone $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ $t_R \sim 8,79$ min.

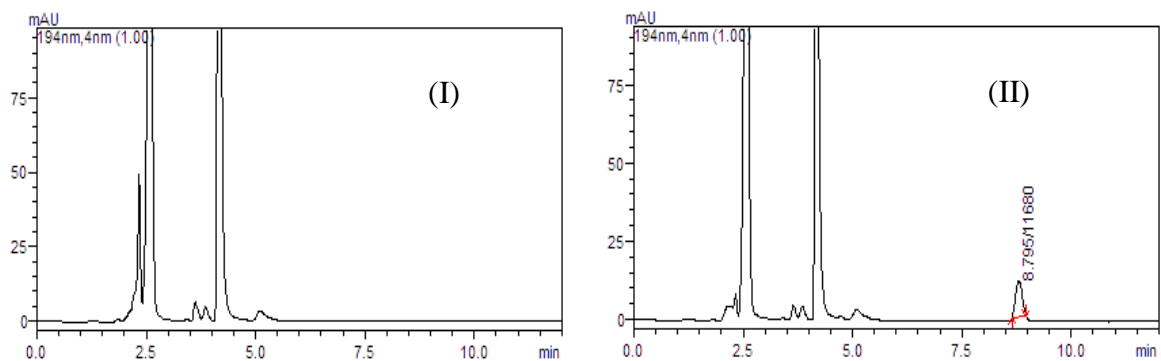


Figura 4. Cromatogramas do extrato do solo Horizonte C (I) isento de herbicida e (II) em presença do clomazone $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ $t_R \sim 8,79$ min.

A linearidade da resposta na faixa de trabalho do aparelho foi de 0,2 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 5).

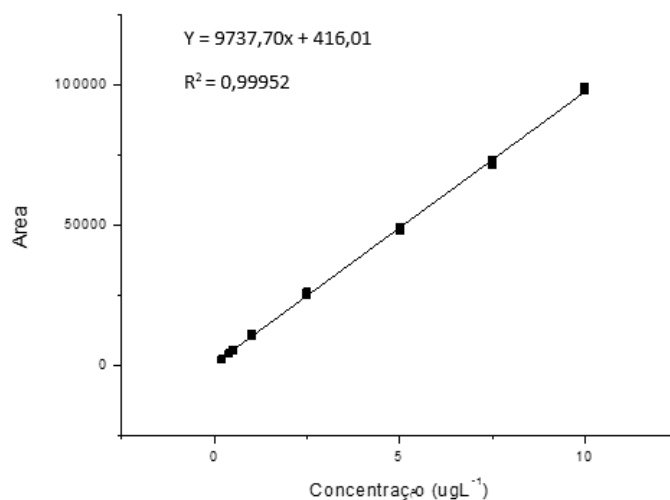


Figura 5. Linearidade do aparelho para o clomazone em acetonitrila.

A linearidade do método utilizado nos três diferentes horizontes foi de 0,06 a 3,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 6), e os coeficientes de determinação (R^2) foram maiores o iguais que 0,99, e atendem os parâmetros recomendados por ANVISA (2003), INMETRO (2010) e Ribani et al., (2004), onde para obter um ajuste ideal dos dados de linearidade, esses devem apresentar coeficiente de correlação maior que 0,90.

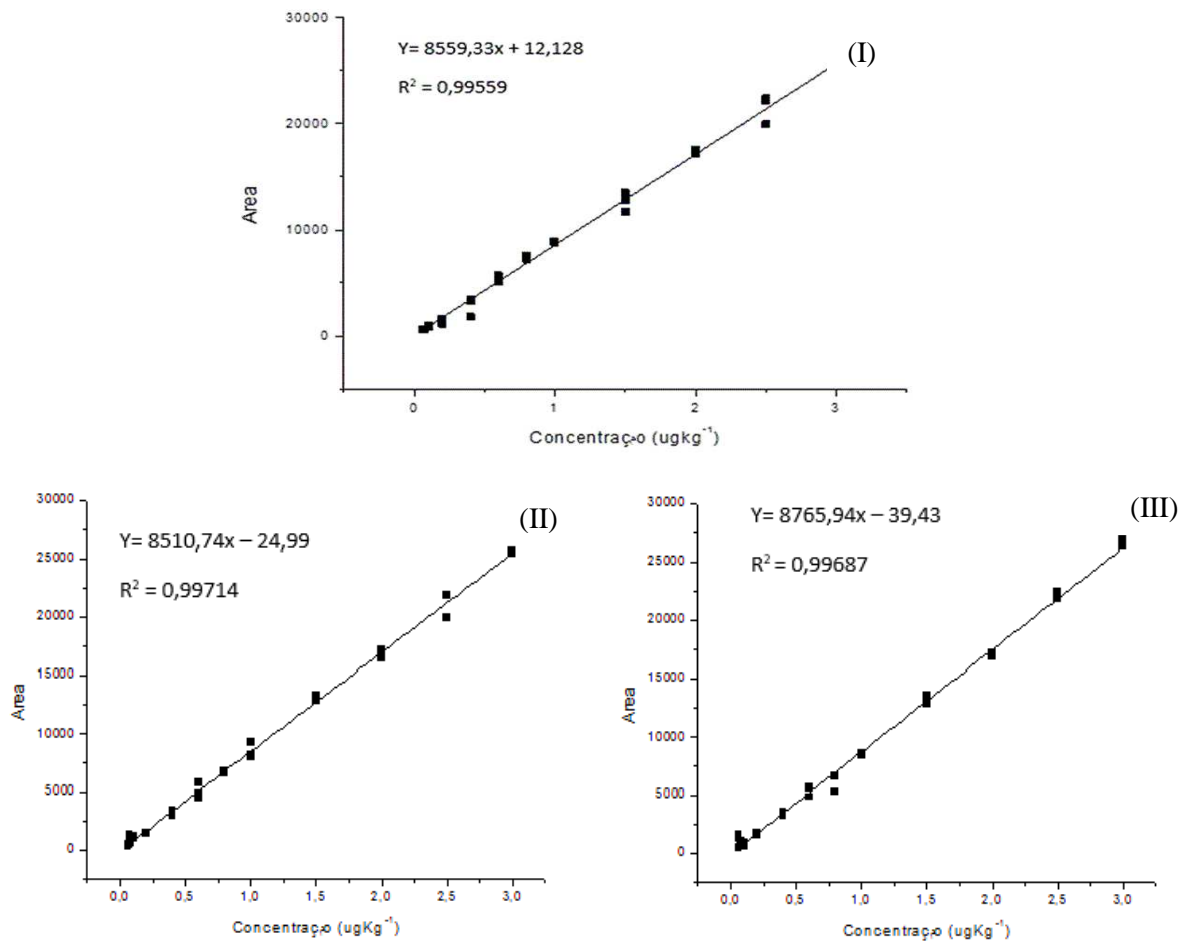


Figura 6. Linearidade do método para o clomazone no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A (I), B (II), e C (III).

Gráfico de resíduos foram plotados para confirmar que o ajuste linear foi adequado à curva analítica do método (Figura 7). Uma boa distribuição dos resíduos confirma o bom ajuste linear da curva (Ribeiro et al., 2008), assim na (Figura 6) observa-se uma boa distribuição dos resíduos nos diferentes horizontes corroborando-se a normal distribuição e o bom ajuste.

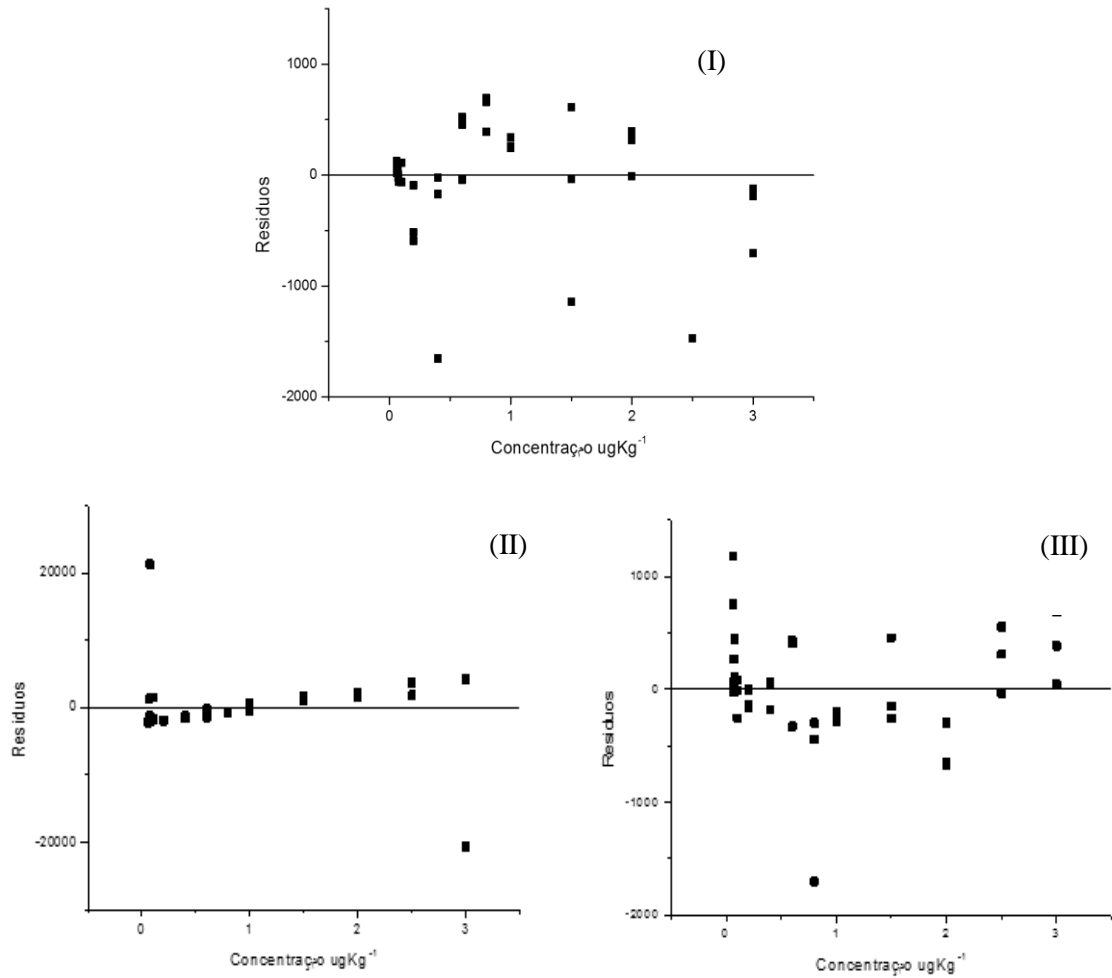


Figura 7. Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de clomazone no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A (I), B (II), e C (III). Extratos obtidos após a aplicação do método de extração.

Os valores dos limites de detecção e quantificação para os horizontes encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto para o clomazone em $\mu\text{g kg}^{-1}$ no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A, B, e C.

Parâmetros avaliados	Horizonte A	Horizonte B	Horizonte C
Limite de Detecção (LD) $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,0481	0,0404	0,0405
Limite de Quantificação (LQ) $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,1458	0,1223	0,1229

Os demais parâmetros avaliados estão de acordo com as recomendações do AOAC (2002) para análise de resíduos, com porcentagens de recuperação entre 80 e 115% e coeficientes de variação menores que 15% (Tabela 3, 4 e 5). O método validado é seletivo, preciso, exato, possui boa linearidade dentro da faixa de trabalho e bons limites de detecção e quantificação, mostrando que o método é adequado para quantificação do clomazone nos diferentes solos.

Tabela 3. Valores da porcentagem de recuperação (%R) e coeficiente de variação (%CV) (exatidão) obtidos pelas análises em quatro níveis de concentrações do método proposto para o clomazone em $\mu\text{g kg}^{-1}$ no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A, B, e C.

Solo	Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				CV (%)
Horizonte A	0,2	0,8	1,5	3,0	4,71
	%R				
	70,73	108,48	98,53	98,68	
Horizonte B	0,2	0,8	1,5	3,0	1,75
	%R				
	87,38	98,2	101,92	100,12	
Horizonte C	0,2	0,8	1,5	3,0	3,09
	%R				
	94,04	93,05	100,1	101,4	

Tabela 4. Média da área dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (CV) obtidos após extrações do clomazone analisada em único dia (repetitividade) e (precisão intermediária) em três dias não consecutivos (1°, 7° e 14° dia) obtidas em um nível de concentração com seis replicatas do método proposto para o clomazone submetidas a seis repetições no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG em um mesmo dia, coletado em três diferentes horizontes, denominados A, B, e C.

Solo	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1° dia		1°, 7° e 14° dia
		Média das áreas	CV (%)	CV (%)
Horizonte A		12500	1,94	4,4
Horizonte B	1,5	11920	6,62	4,51
Horizonte C		11469	2,14	2,31

Meia-Vida

A degradação do clomazone no horizonte A seguiu comportamento exponencial com constante de dissipação de -0,0059 e meia-vida de 117 dias (Figura 8 e Tabela 6).

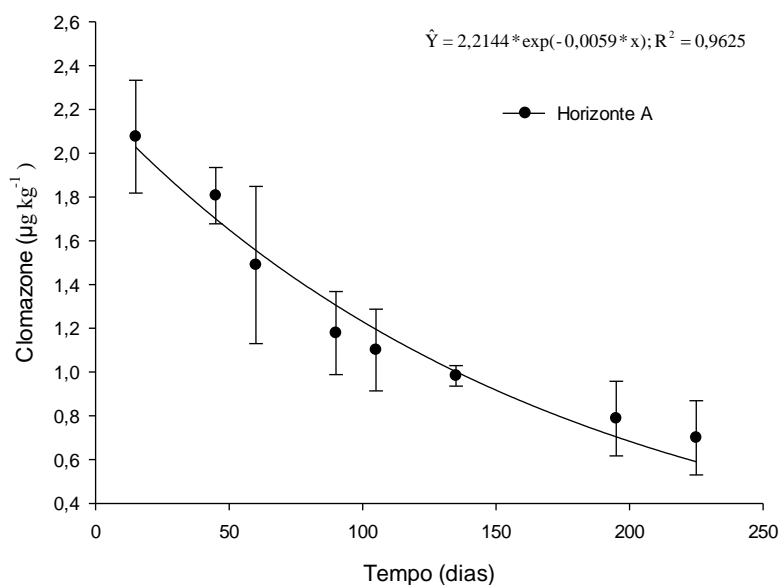


Figura 8. Concentrações de clomazone em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do tempo para o Horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG.

Tabela 6. Meia-Vida do clomazone nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, coletado em três diferentes horizontes, denominados A, B, e C.

Solo	Equação	$t^{1/2}$ Clomazone (Dias)
Horizonte A	$Y = 2,2144 * \exp(-0,0059*x)$ $R^2 = 0,9625$	117
Horizonte B	Sem ajuste	>225
Horizonte C	Sem ajuste	>225

$t^{1/2}$ é o tempo de meia-vida¹/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; em três diferentes horizontes denominados A, B e C.

Nos horizontes B e C não se ajusto o modelo proposto para determinação do tempo de meia-vida (Figuras 9 e 10). Tal fato, pode ser explicado porque as concentrações do herbicida nestas amostras mesmo nas ultimas datas amostradas continuarem fluando, indicando que o tempo de meia-vida nestes horizontes será maior do que 225 dias após a aplicação do clomazone.

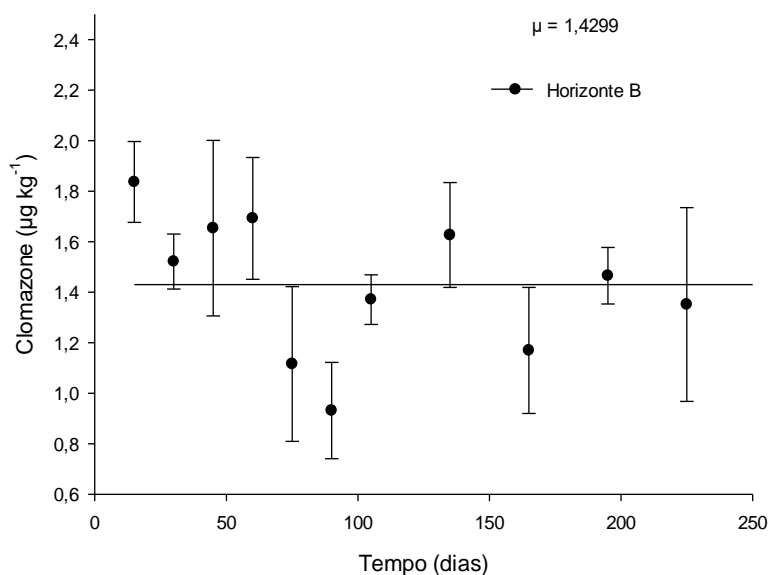


Figura 9. Concentrações de clomazone em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do tempo para o Horizonte B do Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG.

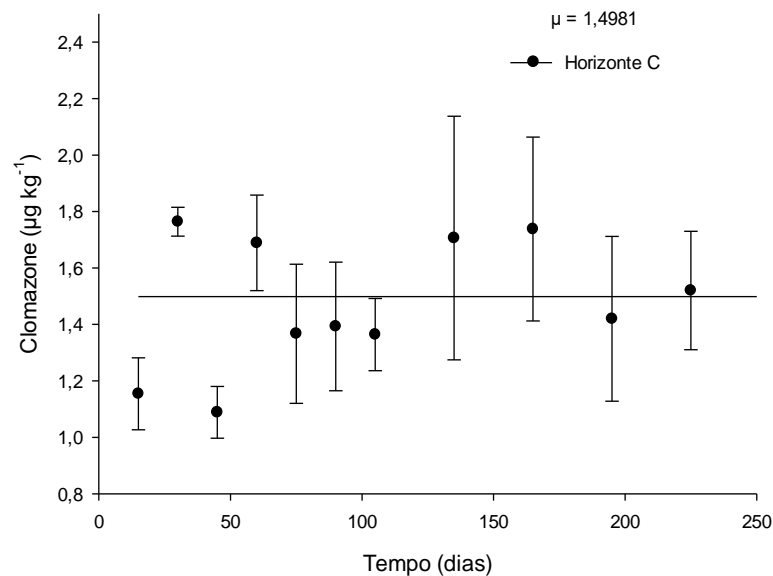


Figura 10. Concentrações de clomazone em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do tempo para o Horizonte C do Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG.

Ao observar as diferenças entre os atributos dos horizontes pode-se notar que o teor de matéria orgânica é o que diferencia o horizonte A dos demais (Tabela 1). No horizonte A são observadas 2,65 e 4,79 vezes mais matéria orgânica que os horizontes B e C respectivamente.

Diversos autores (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013) afirmam que o atributo do solo que mais influencia a sorção de compostos de caráter básico e ou não-iônicos como o clomazone é a matéria orgânica. Já é comprovada a importância da matéria orgânica na sorção do clomazone (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013; Pereira et al., 2016). No entanto, quando se refere a degradação de herbicidas outros fatores além dos atributos dos solos devem ser observados, como a degradação microbiana e a degradação pela luz (Pires et al., 2005; Sarmah et al., 2009).

Além disso, a relação entre a sorção e a degradação de herbicidas em solos é inversa, em situações onde o herbicida fica menos sorvido, maior porcentagem do composto fica disponível para degradação pelos microrganismos (Andrighetti et al., 2014), devido às moléculas sorvidas estarem protegidas da degradação microbiana (Villaverde et al., 2008).

No presente estudo, no horizonte com maiores teores de matéria orgânica foi onde houve maior degradação do clomazone. Isso pode ser explicado pela maior atividade microbiana nessa fração do solo em comparação às demais amostras.

Ferreira et al., (2007), afirmam que o carbono da biomassa microbiana reduz linearmente com o aprofundamento no perfil do solo, assim como a atividade e diversidade de microrganismos. Em experimento conduzido por Cerri et al., (1985), foi observado que a biomassa microbiana em Latossolo Amarelo na Amazônia apresentou distribuição mais uniforme nos primeiros 15 cm do solo, começando a decrescer a partir desta, tornando-se praticamente nula abaixo de 30 cm. Cattelan e Vidor (1990), no sul do País, analisando somente os 15 cm superficiais do solo, observaram que os primeiros 5 cm apresentaram maiores valores de biomassa e atividade microbiana que os da camada de 5–15 cm.

Outro fator importante na atividade dos microrganismos é a presença de cátions metálicos como Ca, Mg e K nos solos (Andrighetti et al., 2014). No horizonte A foram observados altos valores destes cátions em comparação com os demais horizontes, chegando a serem encontrados até 14 vezes mais K que no horizonte C. Podendo-se atribuir que solos com melhor fertilidade favorecem a degradação do clomazone, pela maior atividade microbiana em condições de maior fertilidade (Rocha et al., 2013; Silva et al., 2012). Microrganismos do solo podem utilizar herbicidas como fonte de nutrientes e energia, ou mesmo modificar a estrutura química do composto.

De forma geral, a meia-vida é função da sorção, lixiviação, degradação e, ou, transformação biológica, regulando a concentração e o fluxo no solo (Oliveira Jr e Regitano, 2009), que são afetados pelas características químicas, biológicas e físicas do solo (Lourencetti et al., 2008).

Assim, pode-se sugerir que os microrganismos possam ter grande importância na degradação do clomazone. Sendo que a degradação microbiana de herbicidas é um processo biológico que envolve uma série de reações químicas e enzimáticas por meio da produção das enzimas peroxidases, fenol oxidases e esterases por microrganismos (Havens et al., 1995).

A dissipação do herbicida em solos sem matéria orgânica como os horizontes B e C é mais intensa, pois o clomazone é menos sorvido, tornando assim mais disponíveis às plantas, microrganismos e aos processos de transporte e degradação (Inoue et al., 2011).

De acordo com a classificação de um herbicida como “persistente” ou “não-persistente” proposta pelo IBAMA 1990 (SILVA et al., 2007) e de acordo com o $t_{1/2}$ determinado, o clomazone é medianamente persistente para o horizonte A e persistente nos demais horizontes avaliados.

Concluiu-se que a persistência e o tempo de meia-vida do clomazone no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG para os diferentes horizontes denominados A, B e C é dependente dos atributos do solo com destaque para a matéria orgânica e da atividade de microrganismos presente em cada fração.

LITERATURA CITADA

Anastassiades, M. e Lehotay, S. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, v. 86, n. 2, 2003.

Andrighetti, M.S. et al. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 5, p. 1643-1653, 2014.

ANVISA. (2003). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução, n. 899. Brasil: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

AOAC International. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. AOAC International 2002, 38p.

Cattelan, A.J. et al. Flutuações na biomassa, atividade da população microbiana do solo, em função de variações ambientais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 14, p. 133-142, 1990.

Cerri, C.C et al. Efeito do desmatamento sobre a biomassa microbiana em Latossolo amarelo na Amazônia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 9, p. 1-4, 1985.

Cohen, S. et al. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural uses. In: Krueger, R.F.; Seiber, J.N (Eds). Treatment and disposal of wastes. American Chemistry Symposium Series: 297-325, 1984.

Delwiche, K.B. et al. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere.*, v. 695, n. 1, p. 346–352, 2014.

Đurović, R. et al. Effects of organic matter and clay content in soil on pesticide adsorption processes. *Journal of Pesticides and Phytomedicine.*, v. 24, p. 51-57, 2009.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

Ferreira, E. A. B. et al. Dinâmica do carbono da biomassa microbiana em cinco épocas do ano em diferentes sistemas de manejo do solo no cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.*, v. 31, p.1625-1635, 2007.

Guerrero, Q.G.I. Determinación de glifosato y ácido aminometilfosfónico en suelos mediante hplc con derivatización pre-columna. Tesis (Maestría en química) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013

Gunasekara, A.S.et al. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Management Science.*, v. 65, p. 711-716, 2009.

Havens P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In. SMITH I. & ALBERT E. Handbook of weed science management systems. New York.1995.

IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 – Teste para avaliação de mobilidade. Brasília, 1990.

ICH. (1995). Validation of analytical procedures: Methodology. Q2B (CPMP/ICH/281/95). ICH – International Conference on Harmonisation.

INMETRO. (2010). Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQCGCRE-008. INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

Inoue, M. H. et al. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. *Planta Daninha.*, v. 29, n. 2, p. 429-435, 2011.

Jia, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology.*, v. 136, p. 87-93, 2013.

Junqueira, J.F.D. et al. Avaliação da eficiência e da seletividade do herbicida glifosato em associação com herbicidas residuais, no controle de picão-preto, capim-carrapicho e apaga-fogo na cultura de soja geneticamente modificada. Cooperativa de agricultores da região de Orlandia. Relatório 01, p. 14, 2007.

Law, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during de 20th century. *Journal of Electrostatics*, v. 51-52, p. 25-42, 2001.

Lourencetti, C. et al. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction 66 and HPLC-UV. *Talanta.*, v.77, p.701-70, 2008.

Oliveira Júnior, R. S.; Regitano, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo., p.187-248, 2009.

Oliveira, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: Oliveira Jr., R. S.; Constantin, J. Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Agropecuária., 2001. p. 315-362.

Pareja, L. et al. Occurrence and distribution study of residues from pesticides applied under controlled conditions in the field during rice processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 18, p. 4440–4448, 2012.

Pereira, G.A.M. et al. 2016. Sorption of clomazone in brazilian soils with different physical and chemical attributes. *Planta Daninha*, v. 34, n. 2, p. 357-364, 2016.

Pires, F.R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. *Planta daninha*, v. 23, n. 4, p. 711-717, 2005.

Ribani, M. et al. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. *Química Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004.

Ribeiro, F. A. D. L. et al. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, p. 164-171, 2008.

Rocha, P. R. R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, v. 31, p. 231-238, 2013.

Sarmah, S. S. et al. Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, v. 44, n. 2, p. 507 – 517, 2009.

Schwarzenbach, R.P. et al. 1993: *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, New York.

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.

Silva, L. O. C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

União Europeia - Validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed: document n. SANCO/12495/2011: supersedes document n. Sanco/10684/2009: implemented by 01/01/2012. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/docs/qualcontrol_en.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2016.

Umiljendić, J. G. et al. A bioassay technique to study clomazone residues in sandy loam soil. *Pesticides & Phytomedicine.*, v. 28, n. 3, p. 203–211, 2013.

Villaverde, J. et al. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. *Pesticide Management Science.*, v. 64, n. 7, p. 703-710, 2008.

Vivian, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta daninha.*, v. 25, n. 1, p. 111–124, 2007.

Zimdahl, R. *Fundamentals of weed Science*. Weed Science Society of America., v. 8, p 493, 2013.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho avaliou-se os processos de sorção, dessorção e meia-vida em amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG, coletado nos horizontes A, B e C. Para estas avaliações utilizou-se o ensaio biológico e a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados mostraram que o teor de matéria orgânica foi o atributo do solo que influenciou sorção do clomazone e, também a persistência desse (meia-vida) desse herbicida no solo. Não foi possível a quantificação da dessorção do clomazone para os horizontes B e C. Nas amostras do solo coletadas nesses horizontes a sorção do herbicida foi muito baixa e sua persistência muito longa.

Como recomendação para novas pesquisas acredito ser muito importante avaliar nos modelos matemáticos para se estimar o potencial de águas subterrâneas valores de meia-vida desse herbicida determinas nos horizontes mais profundos dos solos. Nestes horizontes a persistência do clomazone pode ser uma muito superior aquela observada nos horizontes superficiais onde os teores de matéria horganica são maiores.