

GRAZIELLE RODRIGUES ARAUJO

**FITORREMEDIAÇÃO DE DOIS SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES
MODIFICADOS COM REMINERALIZADOR E CONTAMINADOS POR
HEXAZINONE, SULFENTRAZONE E DIURON ISOLADAMENTE**

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

Orientador: Kassio Ferreira Mendes

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

A663f
2023

Araujo, Grazielle Rodrigues, 1996-

Fitorremediação de dois solos de texturas contrastantes modificados com remineralizador e contaminados por hexazinone, sulfentrazone e diuron isoladamente / Grazielle Rodrigues Araujo. – Viçosa, MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (127 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Kássio Ferreira Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Agronomia, 2023.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.544>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Fitorremediação. 2. *Canavalia ensiformis*. 3. Solos - Descontaminação. 4. Herbicidas - Detecção. I. Mendes, Kássio Ferreira, 1990-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 628.5


GRAZIELLE RODRIGUES ARAUJO

**FITORREMEDIAÇÃO DE DOIS SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES
MODIFICADOS COM REMINERALIZADOR E CONTAMINADOS POR
HEXAZINONE, SULFENTRAZONE E DIURON ISOLADAMENTE**


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

APROVADA: 26 de julho de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 GRAZIELLE RODRIGUES ARAUJO
Data: 06/10/2023 10:33:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Grazielle Rodrigues Araujo
Autora

Documento assinado digitalmente
 KASSIO FERREIRA MENDES
Data: 12/09/2023 15:53:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Kassio Ferreira Mendes
Orientador

Aos meus pais Dinalva e Luiz, pelo afeto, amor e incentivo durante toda a minha vida e especialmente nessa etapa.

À Dona Elaine minha segunda mãe pelo apoio e carinho, por estar sempre ao meu lado.

Ao Arthur Neiva (In Memoriam) por sonhar os meus sonhos e ser a minha força mesmo na ausência física, para eu seguir em frente.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar a conquista de mais uma etapa.

Aos meus pais Luiz Rodrigues Marinho e Dinalva da Silva Araujo, por estarem sempre comigo, me dando apoio e amor e incentivando-me nas minhas escolhas.

À Dona Elaine, minha segunda mãe, por me transmitir segurança, força e estar sempre ao meu lado.

Ao Stephan, Leidiane e Micaela, pelo companheirismo e por deixar a morada em Viçosa mais leve e divertida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Agronomia pela oportunidade de cursar o mestrado.

Ao meu orientador Kassio Ferreira Mendes, pela orientação e conhecimento transmitidos. Também por todo apoio e paciência.

A todos do grupo de pesquisa Manejo Integrado de Plantas Daninhas – MIPD, que contribuíram para a conclusão desse trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO GERAL

ARAÚJO, Grazielle Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2023. **Fitorremediação de dois solos de texturas contrastantes modificados com remineralizador e contaminados por hexazinone, sulfentrazone e diuron isoladamente.** Orientador: Kassio Ferreira Mendes.

O uso de herbicidas residuais é uma técnica eficiente para controlar plantas daninhas por longo período, por outro lado, a mobilidade de resíduos para sítios não alvo ou persistência na área após o período de controle não são desejados. As moléculas do herbicida que persistem por longo período causam prejuízo no meio ambiente e na cultura sensível em sucessão. Assim, técnica de fitorremediação se tornou uma opção para minimizar esses impactos negativos, pelo cultivo de adubos verdes como feijão de porco (*Canavalia ensiformis*). Essa espécie é caracterizada pelo acúmulo de biomassa e relatada com potencial de fitorremediar vários herbicidas. Ao mesmo tempo, foi constatada que a utilização de fertilizantes auxilia no processo de descontaminação. O potencial de fitorremediação da *C. ensiformis* em Latossolo Vermelho e Cambissolo modificados por remineralizador e contaminados por hexazinone, sulfentrazone e diuron foi avaliado nesta pesquisa. Este estudo teve como objetivo confirmar a hipótese da *C. ensiformis* na descontaminação de herbicidas nos solos e a importância dos estudos analíticos para predição da quantidade de herbicida degradado. Para isso, foram realizados os estudos de fitorremediação, efeito residual do hexazinone, sulfentrazone e diuron por método analíticos e biológicos. *C. ensiformis* foi utilizada para os estudos de fitorremediação de solos incorporados com o remineralizador KP Fértil. Para confirmar o potencial da técnica foram coletados os dados biométricos da planta. Para a detecção de resíduos dos herbicidas pelo método biológico, foi utilizada a espécie pepino (*Cucumis sativus*) para hexazinone e diuron e sorgo, (*Sorghum bicolor*) para o sulfentrazone. Por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) o método de extração foi validado, logo, foi possível verificar a presença de resíduos dos herbicidas nos solos. O remineralizador influenciou positivamente nas propriedades dos solos, mas no geral, não contribuiu na eficiência da fitorremediação. A *C. ensiformis* foi tolerante aos herbicidas avaliados, e capaz de remediar quantidades baixas dos herbicidas dos solos. Hexazinone não foi detectado independentemente do método utilizado (biológico e analíticos). Bioindicadora em solo arenoso com resíduos de diuron apresentou

injúrias, sendo confirmada presença do herbicida, mesmo na menor concentração inicialmente aplicada. No solo arenoso, as concentrações de diuron foram maiores que $0,073 \text{ mg kg}^{-1}$, mas com redução de superior a 97% em relação à maior dose inicialmente aplicada ($3,30 \text{ mg kg}^{-1}$). Constatou-se que a *C. ensiformis* é um adubo verde eficiente na descontaminação de solos com resíduos de herbicidas.

Palavras-chave: *Canavalia ensiformis*. Descontaminação. Herbicidas.

ABSTRACT

ARAÚJO, Grazielle Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2023.
Phytoremediation of two soils of contrasting textures modified with remineralizer and contaminated by hexazinone, sulfentrazone and diuron alone.
Adviser: Kassio Ferreira Mendes.

The use of residual herbicides is an efficient technique for controlling weeds over a long period of time. On the other hand, the mobility of residues to non-target sites or persistence in the area after the control period is not desired. Herbicide molecules that persist for a long period cause damage to the environment and to the sensitive crop in succession. Therefore, phytoremediation techniques have become an option for minimizing these negative impacts by growing green manures such as pig beans *Canavalia ensiformis* (jack bean). This species is characterized by the accumulation of biomass and has been reported to have the potential to phytoremediate various herbicides. At the same time, it has been found that the use of fertilizers aids in the decontamination process. The phytoremediation potential of *C. ensiformis* in Oxisol and Inceptisol modified by rock powder and contaminated by hexazinone, sulfentrazone and diuron was evaluated in this research. The aim of this study was to confirm the hypothesis of *C. ensiformis* in the decontamination of herbicides in soils and the importance of analytical studies to predict the amount of herbicide degraded. To this end, studies were carried out on phytoremediation, the residual effect of hexazinone, sulfentrazone and diuron using analytical and biological methods. *C. ensiformis* was used for the phytoremediation studies of soils incorporated with the rock powder KP Fertil. To confirm the potential of the technique, the plant's biometric data was collected. To detect herbicide residues using the biological method, the *Cucumis sativus* species (pepino) was used for hexazinone and diuron and *Sorghum bicolor* (sorgo) for sulfentrazone. The extraction method was validated using High Performance Liquid Chromatography (HPLC), so it was possible to verify the presence of herbicide residues in the soils. The remineralizer had a positive influence on the properties of the soils, but overall it did not contribute to the efficiency of phytoremediation. *C. ensiformis* was tolerant to the herbicides evaluated and was able to remediate low quantities of the herbicides in the soils. Hexazinone was not detected regardless of the method used (biological and analytical). The bioindicator in sandy

soil with diuron residues showed damage, and the presence of the herbicide was confirmed, even at the lowest concentration initially applied. In sandy soil, diuron concentrations were higher than 0.073 mg kg^{-1} , but with a reduction of more than 97% in relation to the highest dose initially applied (3.30 mg kg^{-1}). It was found that *C. ensiformis* is an efficient green manure for decontaminating soils with herbicide residues.

Keywords: Contrasting soils. Phytoremediation. Decontamination. Bioassay. Analytical technique.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas da molécula do sulfentrazone, diuron e hexazinone.....	20
Tabela 2 – Exatidão e precisão do método de extração do hexazinone adotado em amostras de Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco-arenoso) fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.....	40
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do Latossolo Vermelho e Cambissolo sem e com 4 e 8 t ha ⁻¹ do remineralizador.....	42
Tabela 4 – Exatidão e precisão do método de extração do diuron adotado em amostras de Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco-arenoso) fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.....	74
Tabela 5 – Detecção de resíduos de diuron por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) após 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho e Cambissolo.....	84
Tabela 6 – Exatidão e precisão do método de extração do sulfentrazone adotado em amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.....	107
Tabela 7 – Detecção de resíduos de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) após 70 e 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente.....	116

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Curva analítica do hexazinone e cromatograma ampliado no tempo de retenção em metanol (A, B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F) obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....37
- Figura 2** – (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho (LV) e (B) Cambissolo (CB) não fortificados (somente CH₃OH) e fortificados com hexazinone (1 mg L⁻¹). tR = 4,17 min.....39
- Figura 3** – Nível de injúria de *C. ensiformis* submetido a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho aos 42 dias após emergência (DAE). O nível de injúria (%) da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....43
- Figura 4** – Altura (A), Diâmetro do caule (B), Número de trifólios (C), Área foliar (D), Massa seca da parte aérea (E), e Massa da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....45
- Figura 5** – Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetida a diferentes doses de hexazinone e doses do remineralizador em mais de 70 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.....46
- Figura 6** – Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduos de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem

estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).....47

Figura 7 – Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformes* quando submetida a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375, 500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo (CB) aos 42 dias após emergência (DAE).....48

Figura 8 – Altura (A), diâmetro do caule (B), Número de trifólios (C), Área foliar (D), Massa seca da parte aérea (E), Massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) do feijão de porco (*Canavalia ensiformis*) submetidos a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e doses de remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo.....49

Figura 9 – Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetido a diferentes doses de hexazinone e doses do remineralizador em mais de 70 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.....50

Figura 10 – Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduos de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão ($\pm EP$) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).....51

Figura 11 – Curva analítica do diuron e cromatograma ampliado no tempo de retenção em metanol (A, B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F), obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....71

Figura 12 – (A) Cromatograma do Latossolo Vermelho e (B) Cambissolo fortificados com diuron (1,5 mg L⁻¹). tR de 5,56 min.....73

Figura 13 – Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformes* quando submetida a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho aos 42 dias após emergência (DAE).....75

Figura 14 – Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E) e massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....77

Figura 15 – Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetido a diferentes doses de diuron e doses do remineralizador em mais de 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.....78

Figura 16 – Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência, cultivado em solo previamente com resíduos de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Latossolo Vermelho. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....79

Figura 17 – Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformes* quando submetido a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo aos 42 dias após emergência (DAE).....80

Figura 18 – Altura da planta (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E), massa seca da raiz (F) do feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) submetidos a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo.....81

Figura 19 – Nível de injúria (NI) (%) de *Cucumis sativus*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....82

Figura 20 – Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação à testemunha), 21 dias após emergência, cultivado em solo previamente com resíduos de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....82

Figura 21 – Curva analítica do sulfentrazone e cromatograma ampliado no tempo de retenção em acetonitrila (A,B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F), obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).104

Figura 22 – (A) Cromatograma do Latossolo Vermelho (LV) e (B) Cambissolo (CB) fortificados com sulfentrazone (10,0 mg L⁻¹). tR de 7,40 min.....106

Figura 23 – Nível de injúria (NI) (%) de *Canavalia ensiformis* submetido a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) aos 42 DAE em Latossolo Vermelho. O nível de injúria da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....108

Figura 24 – Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa da parte aérea (E), e massa da raiz (F) relativa ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....109

Figura 25 – Nível de injúria (NI) (%) de *Sorghum bicolor*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as

médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....110

Figura 26 – Massa seca da parte aérea de *Sorghum bicolor* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....111

Figura 27 – Nível de injúria (NI) (%) da *Canavalia ensiformis* submetido a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) aos 42 DAE em Cambissolo. O nível de injúria da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....112

Figura 28 – Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E), e massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n = 4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula representa a diferença entre doses de sulfentrazone e minúsculas doses do remineralizador, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....113

Figura 29 – Nível de injúria (NI) (%) de *Sorghum bicolor*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as

barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....114

Figura 30 – Massa seca da parte aérea de *Sorghum bicolor* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....115

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	18
1.1. REFERÊNCIAS.....	23
2. CAPÍTULO 1. <i>Canavalia ensiformis</i> foi capaz de fitorremediar o Latossolo Vermelho e o Cambissolo contaminados com hexazinone e modificados com remineralizador.....	29
2.1. INTRODUÇÃO.....	31
2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
2.2.1. Área experimental e solos utilizados.....	33
2.2.2. Delineamento experimental e tratamentos.....	33
2.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i>	34
2.2.4. Análise de resíduo bioindisponível de hexazinone na solução do solo com bioensaio.....	35
2.2.5. Análise de resíduo de hexazinone por cromatografia líquida de alta eficiência.....	35
2.2.6. Validação do método cromatográfico.....	36
2.2.7. Análise estatística dos dados.....	40
2.3. RESULTADOS.....	40
2.3.1. Caracterização do solo modificado e não com o remineralizador.....	40
2.3.2. Análises biométricas e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Latossolo Vermelho.....	43
2.3.2.1. Análise de resíduo de hexazinone com bioensaio em Latossolo Vermelho.....	46
2.3.3. Análises biométricas e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Cambissolo.....	47
2.3.3.1. Análise de resíduo de hexazinone com bioensaio em Cambissolo.....	50
2.3.4. Quantidade de resíduo de hexazinone analisado por cromatografia líquida de alta eficiência.....	51
2.4. DISCUSSÃO.....	52
2.5. CONCLUSÕES.....	55
2.6. REFERÊNCIAS.....	56
3. CAPÍTULO 2. REMINERALIZADOR AUMENTA O POTENCIAL REMEDIADOR DE <i>Canavalia ensiformis</i> EM SOLOS COM RESÍDUOS DE DIURON?.....	63
3.1. INTRODUÇÃO.....	65
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	67
3.2.1. Área experimental e solos utilizados.....	67
3.2.2. Delineamento experimental e tratamentos.....	67
3.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria da <i>Canavalia ensiformis</i>	69
3.2.4. Análise de resíduos bioindisponível de diuron na solução do solo com bioensaio.....	69
3.2.5. Análise analítica de resíduo de diuron por cromatografia líquida de alta eficiência.....	70
3.2.6. Validação do método cromatográfico.....	70
3.2.7. Análise estatísticas dos dados.....	74
3.3. RESULTADOS.....	74
3.3.1. Análise biométrica e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Latossolo Vermelho.....	74

3.3.1.1. Análise de resíduo de diuron com bionesaio em Latossolo Vermelho.....	78
3.3.2. Análise biométrica e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Cambissolo.....	79
3.3.2.1. Análise de resíduo de diuron com bioensaio em Cambissolo.....	82
3.3.3. Quantidade de resíduo de diuron analisado por cromatografia líquida de alta eficiência.....	83
3.4. DISCUSSÃO.....	84
3.5. CONCLUSÃO.....	87
3.6. REFERÊNCIAS.....	88
4. CAPÍTULO 3. FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS REMINERALIZADOS E CONTAMINADOS POR SULFENTRAZONE.....	95
4.1. INTRODUÇÃO.....	97
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	99
4.2.1. Área experimental e solos utilizados.....	99
4.2.2. Delineamento experimental e tratamentos.....	100
4.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria da <i>Canavalia ensiformis</i>	101
4.2.4. Análise de resíduos bioindisponível de sulfentrazone na solução do solo com bioensaio.....	102
4.2.5. Análise de resíduo de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência.....	102
4.2.6. Validação do método cromatográfico.....	102
4.2.7. Análise estatísticas dos dados.....	107
4.3. RESULTADOS.....	107
4.3.1. Análises biométricas e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Latossolo Vermelho.....	107
4.3.1.1. Análise de resíduo biodisponível de sulfentrazone com bioensaio em Latossolo Vermelho.....	110
4.3.2. Análise biométrica e de nível de injúria de <i>Canavalia ensiformis</i> em Cambissolo.....	111
4.3.2.1. Análise de resíduo biodisponível de sulfentrazone com bioensaio em Cambissolo.....	114
4.3.3. Quantidade de resíduo de sulfentrazone analisado por cromatografia líquida de alta eficiência.....	115
4.4. DISCUSSÃO.....	116
4.5. CONCLUSÕES.....	121
4.6. REFERÊNCIAS.....	121
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127

1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de herbicidas de ação residual no solo, como os aplicados na pré-emergência ou seja, antes do surgimento das plantas, oferece vantagens como o controle efetivo no banco de sementes de plantas daninhas, redução da necessidade de aplicações em pós-emergência e a otimização dos custos de produção (GONÇALVES et al., 2018). Ao entrar em contato com o solo, os herbicidas são submetidos a processos físico-químicos que determinam sua retenção, mobilidade e comportamento no ambiente. A persistência por tempo além do necessário pode causar efeitos negativos, como o *carryover*, nas culturas sensíveis cultivadas em sucessão (MONQUERO e SILVA, 2021; BABAL et al., 2022; INOUE et al., 2022).

A retenção por meio dos processos de sorção e dessorção, limitam os processos relacionados à dissipação dos herbicidas no ambiente como a taxa de degradação e a lixiviação (BONFLEUR et al., 2022). A sorção está relacionada a habilidade que o solo tem em reter as moléculas de herbicidas, logo, o herbicida não estará biodisponível na solução do solo, portanto, evitando sua mobilidade (OLIVEIRA JÚNIOR e REGITANO, 2009). Por outro lado, existe a dessorção, ou seja, a liberação das moléculas dos herbicidas sorvidas para a solução do solo (MENDES et al., 2020). O processo de sorção-dessorção de herbicidas é influenciado por vários fatores como conteúdo de matéria orgânica, textura do solo, pH, temperatura, capacidade de troca catiônica (CTC) entre outros (LIU et al., 2010) e as características físicas e químicas dos herbicidas (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2001).

O uso de fertilizantes inorgânico no solo como nitrogenados e sulfatos influenciam na sorção e dessorção e, conseqüentemente, na lixiviação do metribuzin (OUKALI-HAOUCHINE et al., 2013; PINNA et al., 2014; KULIKOVA et al., 2020). Fertilizante fosfatado e fosfato de monoamônio promoveram aumento da dessorção do glyphosate (SOUZA et al., 1996; BOTT et al., 2011; KULIKOVA et al., 2020). Os fosfatos muitas vezes desempenham um papel de antagonistas do glyphosate do ponto de vista de sorção, pois competem com ele por sítios de combinação (BORGGAARD e GIMSING, 2008). Oukali-Haouchine et al. (2013) estudaram os fatores que afetam a retenção do metribuzin em solos. Os pesquisadores identificaram que a adição de fertilizante NPK pouco antes do tratamento com metribuzin levou a um aumento na sorção em torno de 10%, induzido pela diminuição do pH do solo de 6,67 para 5,86. Horvat et al. (2003) estudaram a mobilidade do MCPA (ácido 2-metil-

4-cloro fenoxiacético) em solo afetado pela presença de fertilizantes, e concluíram que a mobilidade do herbicida aumentou, principalmente em solos com baixo teor de argila e matéria orgânica.

O KP Fértil é um insumo agrícola registrado como remineralizador de solos, apresentando na composição os macronutrientes fósforo, potássio, cálcio e magnésio e os micronutrientes silício, manganês, ferro, cobre, zinco, molibdênio, boro e cobalto com a função de corrigir a acidez do solo e poder neutralizante de no mínimo a 20% e pH 7,0 (KP FÉRTIL, 2023). Estudos analisando o comportamento dos herbicidas em solos modificados com o remineralizador ainda são inexistentes na literatura científica. Um efeito indireto ocasionado pela adição de fertilizantes inorgânicos, é a modificação do pH. O pH do solo influencia no processo de retenção dos herbicidas, e isso está relacionado a capacidade de dissociação eletrolítica ácida/básica (pK_a/pK_b) dos herbicidas, logo, a ionização das moléculas em diferentes pH dos solos, pode terminam o comportamento dos herbicidas (BONFLEUR et al., 2022).

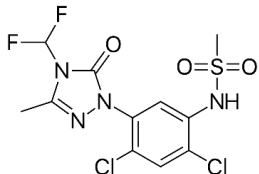
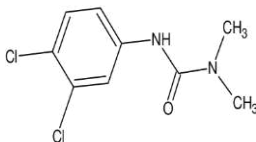
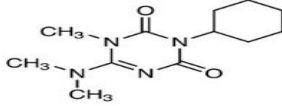
Com o intuito de minimizar impactos provocados pelos herbicidas técnicas de remediação são estudadas para acelerar os processos de descontaminação de herbicidas residuais (MELLO, 2021).

O sulfentrazone *N*-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-3-metil-5-oxo-1,2,4-triazol-1-il]fenil] é um ácido fraco ($pK_a=6,56$) do grupo das triazolinonas, recomendado no controle de eudicotiledôneas e monocotiledôneas, aplicado na pré-emergência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (MADALÃO et al., 2017; DAMIN et al., 2021), atua na inibição da enzima protopofirinogênio oxidase (PROTOX), que é a última enzima comum na rota da síntese da clorofila e do heme (MENDES et al., 2022). Esse herbicida possui alta solubilidade em água ($S_w = 780 \text{ mg L}^{-1}$), moderada mobilidade no solo ($K_{oc} = 43 \text{ L Kg}^{-1}$), baixo coeficiente partição de octanol-água ($K_{ow} = 0,991$) e pode persistir nos solos por mais de 700 dias (BLANCO e VELINI, 2005; BLANCO et al., 2010).

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia] pertence ao grupo químico das fenilamidas como subclasse das fenilureias é amplamente utilizado no controle de pré e pós-emergência de plantas daninhas eudicotiledônea e monocotiledônea (MENDES et al., 2022). O diuron é um herbicida não iônico com baixa mobilidade no solo ($K_{oc} = 680 \text{ L Kg}^{-1}$ e $K_{ow} = 2,87$) (PPDB, 2023b). O diuron atua na inibição da fotossíntese no fotossistema II (FSII), que por sua vez bloqueia o transporte de elétrons e interrompe a fixação de CO_2 e a produção de ATP e NADPH_2 (MENDES et al., 2022). Assim como

o diuron, o hexazinone [3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione] atua na inibição do FSII, mas pertence ao grupo químico das triazinonas, esta molécula é derivada de uma base fraca ($pK_b=2,2$) com alta S_w ($33,000 \text{ mg L}^{-1}$), $K_{oc}=54 \text{ L Kg}^{-1}$ $K_{ow}=1,17$), (PPDB, 2023c). O hexazinone é registrado no Brasil para a cultura da cana-de-açúcar e é utilizado para controlar uma grande variedade de plantas daninhas em pré e pós-emergência, sejam elas anuais, bienais ou perenes (CARVALHO et al., 2012; RODRIGUES e ALMEIDA, 2018; BRASIL, 2022).

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas da molécula do sulfentrazone, diuron e hexazinone.

Propriedades	Sulfentrazone	Diuron	Hexazinone
Fórmula estrutural			
Nome químico (IUPAC)	2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)metanossulfonani da	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona
Fórmula molecular	$C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Massa molecular (g mol ⁻¹)	387,19	233,09	252,31
Número CAS	122836-35-5	330-54-1	51235-04-2
Grupo químico	Triazolinona	Fenilamida	Triazinona
Ponto de fusão (°C)	122	157,2	113,
Pressão de vapor (PV) a 20 °C	$1,30 \times 10^{-04}$ (baixa volatilidade)	$1,15 \times 10^{-03}$	0,03 (baixa volatilidade)
Solubilidade em água (S_w) a 20°C (mg L ⁻¹)	780 (alta)	35,6 (baixa)	33.000 (alta)
Constante de dissociação à 25°C (pK_a)	6,56 (ácido fraco)	- (neutro)	2,2 (base fraca)
Coeficiente octanol-água (K_{ow}) (pH 7, 20°C)	0,991	2,87	1,17
Coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico no solo (K_{oc})	43 (móvel)	680 (relativamente móvel)	54 (móvel)

Constante da lei de Henry (K_H) a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	6,45 x 10 ⁻¹³	2,00 x 10 ⁻⁰⁶	1,10 x 10 ⁻⁰⁷
Tempo de meia-vida da degradação no solo (DT ₅₀)	541 dias (alta)	229 dias (persistente)	105 dias (persistente)
Índice de potencial de lixiviação GUS (<i>Groundwater Ubiquity Score</i>)	6,16 (alto)	2,65 (intermediário)	4,43 (alto)

Fonte: PPDB (2023).

Resíduos de herbicidas de longa persistência frequentemente são encontrados em águas superficiais e em diferentes solos (SANTOS et al., 2019; YOSSA et al., 2020; SILAMBARASAN et al., 2020; SANTOS et al., 2021). No estudo conduzido por Guimarães et al., (2018) foram encontrados, em solos arenosos e argilosos, tempo de meia-vida da degradação no solo (DT₅₀) do hexazinone de 100,45 dias e 41,75 dias respectivamente. Em outro estudo realizado por Silva et al. (2022) foi encontrado os valores da DT₅₀ da dissipação do mesmo herbicida em solos contrastante com variações de 1 dia para os três solos Cambissolo (argiloso-arenoso), Latossolo (argiloso-arenoso), Neossolo (areia-argilosa) com valores de 22, 23, 24 dias respectivamente. O resíduo do herbicida sulfentrazone foi detectado com 376 dias com aplicações de 0,6 kg ha⁻¹ no solo em cultivo da soja e 704 dias com a dose de 1,2 kg ha⁻¹ em solo franco-argiloso-arenoso em cultivo da cana-de-açúcar (BLANCO e VELINI, 2005; BLANCO et al., 2010). O diuron apresentou variações na persistência em solos de textura contrastantes (argila-1, argila-2, areia argilosa-1, areia argilosa-2 e areia) com DT₅₀ de 97,62; 128,36; 96,27; 103,45 e 177,71 dias, respectivamente. Portanto, devido as características físicas e químicas aliadas às propriedades dos solos, fazem com que esses herbicidas sejam considerados de alto potencial de contaminação ambientais, e riscos a organismos não alvos (SILVA et al., 2019).

Promissora técnica para a descontaminação dos solos com herbicidas residuais é a fitorremediação (ANSARI, 2016). Trata-se de uma biotecnologia alternativa, prática e de baixo custo econômico para remoção dos contaminantes no solo (MENDES et al., 2021).

Entre as várias espécies estudadas para fitorremediação de sítios com resíduos de herbicidas, feijão de porco (*Canavalia ensiformis*) tem se destacado (PROCÓPIO et al., 2005; BELO et al., 2007, MENDES et al., 2021). Trata-se de um adubo verde com elevada produção e biomassa e raízes bem desenvolvidas, com aptidão para

extração de contaminantes (BELO et al., 2016; TEÓFILO et al., 2020; SANTOS et al., 2021).

Técnicas que favoreçam a remobilização dos herbicidas para solução do solo podem potencializar o processo de fitorremediação devido à maior absorção destes pelas raízes das plantas. Com base nesse princípio, levantou-se a hipótese de que é possível o uso de remineralizadores para biodisponibilizar maior quantidade de herbicida para a solução do solo. Assim, a planta remediadora seria mais eficiente na absorção desses produtos via raízes. Assim será possível, redução nos custos dos herbicidas para o produtor, contribuindo para a eficiência agronômica. Por isso, avaliar o potencial de fitorremediação do feijão de porco (*C. ensiformis*) em dois solos de textura contrastantes modificados com remineralizador e contaminados com hexazinone, diuron e sulfentrazone foi o objetivo com este estudo.

1.1. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. S.; MENDES, K. F.; JUNQUEIRA, L. V.; ALONSO, F. G.; CHITOLINA, G. M.; TORNISIELO, V. L. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020217146, 2020.
- ANSARI, A. A. **Phytoremediation**. In: ANSARI, A. A.; GILL, S. S.; GILL, R.; LANZA R. G.; NEWMAN, L. (Eds.). Berlin, Germany: Springer International Publishing, 2016, v. 2, 12-18 p.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA**. Relatório das avaliações de amostras monitoradas no período de 2017 a 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/219201/2782895/Relat%C3%B3rio+PARA+Vers%C3%A3o+Final/1230de7d-306d-4249-a62c-a68708fab153>. Acesso em 2 de Maio de 2023.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução. RDC Nº 4. **Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil**. Diário Oficial da União, Seção 1: Brasília, DF, Brasil, 2012.p. 40-46.
- BABAL, B.; SHARMA, M. K.; BIJANI, H.; PHOGAT, V. K. Impact of soil properties on persistence of herbicides: A review. **The Pharma Innovation Journal**, v. 11, n. 4, p. 463-466, mar. 2022.
- BELO, A. F.; PIRES, F. R.; BONOMO, R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; TENIS, L. H. O. Sulfentrazone phytoremediation under field conditions. **Revista Caatinga**, v. 29, n. 1, p. 119-126, 2016.
- BELO, A. F.; SANTOS, E. A.; SANTOS, J. B.; FERREIRA L. R.; SILVA A. A.; CECON, P.R; SILVA, L. L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n. 2, p. 251-258, 2007.
- BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, v.23, p.693-700, 2005.
- BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, p. 71-75, 2010.
- BONFLEUR, E. J.; BARIZON, R. R. M.; MENDES, K. F. Processo de retenção, isotermas e cinéticas de sorção-dessorção dos herbicidas no solo. In: MENDES,

- K. F.; INOUE, M. H.; TORNISIELO, V. L. (Org.). **Herbicidas no ambiente: Comportamento e destino**. 1ed. Viçosa: Ed. UFV, 2022. v. 1, p. 98-114.
- BORGGAARD, O. K., GIMSING, L. Destination of glyphosate in soil and the possibility of leaching into groundwater and surface water: a review. **Pest Management Science**, v. 64, n. 4, p. 441–456, 2008.
- BOTT, S.; TEFAMARIAM, T.; KANIA, A.; EMAN, B.; ASLAN, N.; ROMHELD, V. Phytotoxicity of glyphosate soil residues re-mobilized by phosphate fertilisation. **Plant and Soil**, v. 342, n. 1-2, p. 249-263, 2011.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Consulta de Produtos Formulados**. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 19 Abr. 2023.
- CARVALHO, S. J. P. D.; DIAS, A. C. R.; MINAMIGUCHI, M. H.; NICOLAI, M.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Atividade residual de seis herbicidas aplicados ao solo em época seca. **Revista Ceres**, v. 59, n. 2, p. 278-285, 2012.
- DAMIN, V.; CARRIJO, B. D. S.; COSTA, N. A. Residual activity of sulfentrazone and its impacts on microbial activity and biomass of Brazilian Savanna soils. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 51, p. e68340, 2022.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5ed. Brasília: EMBRAPA SOLOS, 2018. 356 p.
- GONÇALVES, F. A. R.; MELO, C. A. D.; de QUEIROZ, P. C.; ENDO, R. T.; SILVA, D. V. da; REIS, M. R. dos. Atividade residual de herbicidas nas culturas do milho e da soja. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 61, p.1-6, 2018.
- GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. DE; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H. de. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, n. 5, p. 1320-1323, 2008.
- GUIMARÃES, A. C. D.; MENDES, K. F.; dos REIS, F. C.; CAMPION, T. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 13, p. 12419-12433, 2018.
- HORVAT, A. J.; KAŠTELAN-MACAN, M.; PETROVIĆ, M.; BARBARIĆ, Ž. Study of MCPA and MCPP Herbicides Mobility in Soils from North-West Croatia as Affected by Presence of Fertilizers. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 38, n. 3, p. 305-316, 2003.

- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQCGCRE-008: 2018. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 15 Jun. 2022.
- INOUE, M. H. ; STANIESKI, C. M. ; FERNANDES, T. ; MENDES, K. F. ; GUIMARAES, A. C. D. ; OLIVEIRA JUNIOR., R. S. . Efeito residual (*carryover*) dos herbicidas no solo com culturas em rotação e sucessão. *In*: MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; TORNISIELO, V. L. (Org.). **Herbicidas no ambiente: impacto e detecção**. 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2022. v. 1, p. 139-162.
- KP Fértil. **Remineralizador multinutriente para manutenção equilíbrio nutricional do solo**. Disponível em: <https://www.kpfertil.net.br/kp-fertil>. Acesso em: 25 Abr. 2023.
- KULIKOVA, N. A.; ZHELEZOVA, A. D.; VOROPANOV, M. G.; FILIPPOVA, O. I.; PLYUSHCHENKO, I. V.; RODIN, I. A. Monoammonium phosphate effects on glyphosate in soils: mobilization, phytotoxicity, and alteration of the microbial community. **Eurasian Soil Science**, v. 53, n. 6, p. 787-797, 2020.
- LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.
- MADALÃO, J. C.; SOUZA, M. F. D.; SILVA, A. A.; SILVA, D. V.; JAKELAITIS, A.; PEREIRA, G. A. M. Action of *Canavalia ensiformis* in remediation of contaminated soil with sulfentrazone. **Bragantia**, v. 76, p. 292-299, 2017.
- MELLO, A. J. P. de. Fitorremediação de áreas contaminadas por herbicidas estudados no Brasil. *In*: MELLO, A. J. P. de. **Fitorremediação em Solos Contaminados com Herbicidas**. Curitiba: Editora Appris, 2021. 1ª ed. p. 1-73.
- MENDES, K. F.; MASET, B. A.; MIELKE, K. C.; SOUSA, R. N. D.; MARTINS, B. A. B.; TORNISIELO, V. L. Phytoremediation of quinclorac and tebuthiuron-polluted soil by green manure plants. **International Journal of Phytoremediation**, 2021. v. 23, n. 5, p. 474-481.
- MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In*: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. da. (Org.). **Plantas Daninhas: Herbicidas**. 1ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2022. v. 2, p. 7-56.
- MENDES, K. F.; SOUSA, R. N. de, SOARES, M. B.; VIANA, D. G.; SOUZA, A. J. de. Sorption and desorption studies of herbicides in the soil by batch equilibrium and stirred flow methods. *In*: MENDES, K. F. (Org.). **Radioisotopes in Weed Research**. 1ed. Boca Raton: CRC Press, 2020. p. 17-61.

- MONQUERO, P. A.; SILVA, P. V. Comportamento de herbicidas no ambiente. *In: BARROSO, A. A. M.; MURATA, A. T. (Eds). **Matologia: Estudos sobre Plantas Daninhas***. Jaboticabal: Fábrica da Palavra, 2021. p. 253-294.
- NEGRISOLI, E.; VELINI, E. D.; CORRÊA, M. R.; ROSSI, C. V. S.; CARBONARI, C. A.; COSTA, A. G. F.; PERIM, L. Influência da palha e da simulação de chuva sobre a eficácia da mistura formulada clomazone + hexazinone no controle de plantas daninhas em área de cana-crua. **Planta Daninha**, v. 29, n. 1, p. 169-177, 2011.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.
- 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, 2009. p.187-248.
- OUKALI-HAOUCHINE, O.; BARRIUSO, E.; MAYATA, Y.; MOUSSAOUI, K. M. Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 4107-4115, 2013.
- PINNA, M. V.; ROGGERO, P. P.; SEDDAIU, G.; PUSINO, A. Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization. **Chemosphere**, v. 111, p. 372-378, 2014.
- PPDB - PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE. **Diuron**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm>. Acesso em: 19 de Abr. de 2023b.
- PPDB - PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE. **Sulfentrazone**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm>. Acesso em: 19 de Abr. de 2023a.
- PPDB- PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE. **Hexazinone**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/384.htm>. Acesso em 24 de Abr. de 2023c.
- PROCÓPIO S. O.; SANTOS J. B.; PIRES F. R.; SILVA A. A.; SANTOS E. A.; CARGNELUTTI FILHO A. Development of bean plants in soil contaminated with trifloxysulfuron-sodium after *Stizolobium aterrimum* and *Canavalia ensiformis* cultivation. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 87-96, 2007.
- QUEIROZ, S. D. N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A. L. **Validação de método, por CLAE, para determinação de hexazinone e diuron em solo**. *In:*

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Jaguariúna, SP: EMBRAPA-CNPT. Sociedade Brasileira de Química, 2006. 29 p.

REIS, F. C. DOS; TORNISIELO, V. L.; PIMPINATO, R. F.; MARTINS, B. A.; VICTÓRIA FILHO, R. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RODRIGUES B. N.; ALMEIDA F. S. **Guia de herbicidas**. 7^a ed. Londrina: Produção Independente. 2018, 764 p.

SANTOS S. M. dos; SOUZA, H. B. F. de; BRITO B., J. DE; HORA, G. N. da; RODRIGUES, T. C.; SANTANA C. L. R. de; DIAS, I. A. Desafios e Estratégias da Fitorremediação no Meio Ambiente. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 3. p. 6, 2021.

SANTOS, V. S.; JAKELAITIS, A.; PEREIRA, L. S.; SOUSA, G. D. de; OLIVEIRA, G. S. de, SILVA, J. N., MARTINS, P. F. Selection of tolerant vegetable species to hexazinone herbicide. **Nativa: Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 7, n. 4, p. 389-395, 2019.

SANTOS, L. O. G. dos; SOUZA, M. D. F.; CHAGAS, P. S. F. das; FERNANDES, B. C. C.; SILVA, T. S.; DALLABONA, D., J. L.; SILVA, D. V. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019.

SILAMBARASAN, S.; LOGESWARI, P.; RUIZ, A.; CORNEJO, P.; KANNAN, V. R. Influence of plant beneficial *Stenotrophomonas rhizophila* strain CASB3 on the degradation of diuron-contaminated saline soil and improvement of *Lactuca sativa* growth. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 28, p. 35195-35207, 2020.

SILVA, C. C. da; FREITAS SOUZA, M. de; JESUS PASSOS, A. B. R. de; SILVA, T. S.; SILVA BORGES, M. P. da; SANTOS, M. S. dos; SILVA, D. V. Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. e00481, 2022.

SILVA, T. S.; FREITAS SOUZA, M. DE; SILVA TEÓFILO, T. M. da; SANTOS, M. S. dos; PORTO, M. A. F.; SOUZA, C. M. M.; SILVA, D. V. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

- SOUSA, G. V.; PEREIRA, G. A. M.; TEIXEIRA, M. F. F.; FARIA, A. T.; PAIVA, M. C. G.; SILVA, A. A. Sorption and desorption of diuron, hexazinone and mix (diuron+ hexazinone) in soils with different attributes. **Planta Daninha**, v. 36, e018176803, 2018.
- SOUZA, A. P. de; LOURES, E. G.; SILVA, J. F. da; RUIZ, H. A. Efeito do oxyfluorfen, 2, 4-D e glyphosate na atividade microbiana de solos com diferentes texturas e conteúdo de matéria orgânica. **Planta Daninha**, v. 14, n. 1, p. 55-64, 1996.
- TEÓFILO, T. M. S. da; MENDES, K. F.; FERNANDES, B. C. C.; OLIVEIRA, F. S. de, SILVA, T. S., TAKESHITA, V.; SILVA, D. V. Phytoextraction of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl from the soil by green manure species. **Chemosphere**, v. 256, p. 127059, 2020.
- VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. D. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.
- YOSSA, L. N.; OUMINGA, S. K.; SIDIBE, S. S.; OUEDRAOGO, I. W. K. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron: Chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption of diuron. **Scientific African**, v. 9, p. e00476, 2020.

2. CAPÍTULO 1. *Canavalia ensiformis* foi capaz de fitorremediar o Latossolo Vermelho e o Cambissolo contaminados com hexazinone e modificados com remineralizador

RESUMO

Técnicas de fitorremediação, aliadas com remineralizador de solo, podem contribuir para a melhor eficiência da descontaminação dos solos por herbicidas residuais, como o hexazinone. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do remineralizador no processo de fitorremediação de dois solos contaminados com hexazinone. Vasos foram preenchidos com 7,5 kg das amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo e incorporados ao remineralizador de acordo com as respectivas doses (0, 4 e 8 t ha⁻¹). Em seguida, hexazinone foi aplicado nas doses de 0, 125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹. Após 1 dia das aplicações (DAA) foi realizada a semeadura da *Canavalia ensiformis*. Aos 42 dias após emergência (DAE) foi realizada a avaliação de injúria nas plantas (IN) e, aos 70 e 120 DAE, avaliações biométricas, respectivamente para Latossolo Vermelho e Cambissolo. Essas variáveis foram altura (AT), diâmetro (DAM), número de trifólios (NT), área foliar (AF), matéria seca da raiz (MSR) e parte aérea (MSPA). Após a coleta das plantas, o solo foi homogeneizado, sendo uma amostra de 20 g coletada em cada vaso (Latosolo Vermelho e Cambissolo) para análises quanto aos resíduos do herbicida, por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Outra amostra foi usada para bioensaio com a espécie bioindicadora pepino (*Cucumis sativus*) para avaliar a presença de hexazinone. As avaliações de NI e MSPA da espécie bioindicadora foram realizadas aos 21 DAE. No Latossolo foi constatado diferença entre doses do herbicida e morte das plantas com doses acima de 375 g i.a ha⁻¹. No Cambissolo, as doses crescentes do remineralizador influenciou no aumento das variáveis AT, DAM e NT da *C. ensiformis*. Por outro lado, apenas a dose de 4 t ha⁻¹ influenciou positivamente nas variáveis AF, MSR e MSPA. Não foi detectado pela técnica analítica a presença de resíduos do herbicida em ambos os solos após 70 e 120 DAE, por esse motivo a bioindicadora não apresentou NI e diferença na MSPA em relação ao tratamento sem aplicação do hexazinone. No geral, o remineralizador não teve efeito para potencializar a fitorremediação dos dois solos contaminados pelo herbicida, mas a *C. ensiformis* foi capaz de fitorremediar o hexazinone em doses baixas.

Palavras-chave: Fitorremediação. HPLC. Descontaminação. Espécies bioindicadoras. Herbicida

***Canavalia ensiformis* was able to phytoremediate hexazinone-contaminated and rock powder-amended Oxisol and Inceptisol**

ABSTRACT

Phytoremediation techniques, combined with soil remineralization, can contribute to better efficiency in soil decontamination by residual herbicides such as hexazinone. Therefore, this research aimed to evaluate the influence of the rock powder on the phytoremediation process of two soils contaminated with hexazinone. Pots were filled with 7.5 kg of Oxisol and Inceptisol samples and incorporated with the rock powder according to the respective doses (0, 4 and 8 t ha⁻¹). Then, hexazinone was applied at doses of 0, 125, 250, 375, and 500 g a.i. ha⁻¹ and *Canavalia ensiformis* (jack bean) was sown. At 42 days after emergence (DAE), plant injury (IL) was assessed and, at 70 and 120 DAE, biometric assessments were carried out, respectively for Oxisol and Inceptisol. These variables were height (AH), diameter (DM), number of trefoils (TN), leaf area (LA), dry matter of the root (DMR) and shoot (DMS). After collecting the plants, the soil was homogenized and a 20 g sample was collected from each pot (Oxisol and Inceptisol) for analysis of herbicide residues using High Performance Liquid Chromatography. Another sample was used for a bioassay with the bioindicator species *Cucumis sativus* to assess the presence of hexazinone. Evaluations of IL and DMR of the bioindicator species were carried out at 21 DAE. In the Oxisol, there was a difference between doses of the herbicide and plant death with doses above 375 g a.i. ha⁻¹. In the Inceptisol, the increasing doses of the rock powder influenced the increase in the AH, DM and TN variables of *C. ensiformis*. On the other hand, only the 4 t ha⁻¹ dose had a positive influence on the LA, DMS and DMR variables. The analytical technique did not detect the presence of herbicide residues in both soils after 70 and 120 DAE, which is why the bioindicator showed no IL and no difference in DMR compared to the treatment without hexazine application. Overall, the rock powder had no effect on the phytoremediation of the two soils contaminated by the herbicide, but *C. ensiformis* was able to phytoremediate hexazinone at low doses.

Keywords: Phytoremediation. HPLC. Decontamination. Bioindicator species. Herbicide.

2.1. INTRODUÇÃO

Herbicidas são produtos químicos amplamente utilizados na agricultura, pois controlam as plantas daninhas, ou até mesmo atuam como reguladores de crescimento, desfolhantes, dessecantes e desbaste (VAGI e PETSAS, 2020). O uso recorrente dos herbicidas na agricultura tem mantido a qualidade e aumento na produção mundial de alimentos (BRILLAS, 2021). Por outro lado, são produtos que devido ao seu efeito residual no solo, causam poluição no ambiente, caso não sejam manejados de forma adequada, como o hexazinone [3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1*H*,3*H*)-dione], amplamente utilizado no mundo e principalmente no Brasil na cultura da cana-de-açúcar controlando plantas daninhas anuais, bienais ou perenes (ALBUQUERQUE et al., 2016; CARLES et al., 2021; EVANS et al., 2019; GARRETT et al., 2015; SILVA et al., 2020).

O hexazinone pertence ao grupo químico das triazinonas, com caráter de base fraca (constante de dissociação básica, $pK_b=2,2$), coeficiente de partição octanol-água ($K_{ow}=1,7$) e coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono orgânico ($K_{oc}=54 \text{ L Kg}^{-1}$), pertence aos inibidores do fotossistema II (FSII), atuando no bloqueio do transporte de elétrons formando reações em cadeia, com a presença de radicais livres que peroxidam os lipídios da membrana, levando as plantas a clorose, necrose e morte da planta (MENDES et al., 2022; PPDB, 2023).

Os riscos de contaminação ambiental ocorrem em situações de maior dessorção e menor sorção, principalmente para herbicidas com alta mobilidade como o hexazinone. Este herbicida apresenta baixa volatilidade (pressão de vapor, $PV = 0,03 \text{ mPa}$) e alta solubilidade em água ($S_w = 33,000 \text{ mg L}^{-1}$) e tempo de meia-vida da degradação (DT_{50}) no solo variando de 25 a 180 dias após a aplicação (GARRETT et al., 2015; SHANER, 2014; SILVA et al., 2022). Em vários estudos foi relatada a disponibilidade do hexazinone no ambiente (CLOSE e SKINNER, 2012; MACHADO et al., 2016; SANTOS et al., 2019). Machado et al. (2016) detectaram $0,21 \text{ }\mu\text{g/L}$ do hexazinone na água, e vários estudos demonstraram os riscos de contaminação do hexazinone aos recursos naturais e seus respectivos riscos para os organismos não

alvos (ACAYABA et al., 2021; ALENCAR et al., 2020; SANTOS et al., 2019; ZHARMUKHAMEDOV et al., 2021).

Como alternativa para minimizar o impacto negativo provocado por herbicidas, como o hexazinone, diferentes estratégias eficiente e economicamente viáveis são amplamente estudadas e aplicadas, como a fitorremediação, que se baseia no uso de plantas e seus microrganismos associados para a descontaminação de solos com a disponibilidade do produto (ALENCAR, et al., 2020; DEL BUONO et al., 2020; SILVA et al., 2020). Adubos verdes ou espécies recomendadas para adubação verde estão entre as espécies mais estudadas, quando se trata de diminuir resíduos na área agrícola.

A *Canavalia ensiformis* (feijão-de-porco) é um adubo verde com elevada produção de biomassa e raízes bem desenvolvidas e pesquisas apontam a espécie com aptidão à fitorremediação de solos contaminados por vários herbicidas como sulfentrazone, diuron, trifloxysulfuron-sodium e hexazinone (BELO et al., 2016; PAIVA et al., 2021; PROCÓPIO et al., 2007; SANTOS et al., 2019; SILVA et al., 2020).

Mesmo após selecionada eventual espécie remediadora, o manejo adotado na área pode alterar a persistência do herbicida e interferir no sucesso da remediação. No estudo realizado por Theodoro et al. (2021) foi demonstrado que a presença de remineralizadores nos solos, modificam de forma direta o pH e influencia na disponibilidade dos herbicidas, supostamente pela remobilização dos herbicidas sorvidos nos coloides para a solução do solo. Por isso, existe uma relação direta do pH do solo e o pK_b dos herbicidas no processo de retenção dos herbicidas (FENOLL et al., 2014; SANTOS et al., 2019). Isso, porque essa constante está associada à possibilidade de ionização das moléculas em solução, sendo que diferentes valores de pH podem afetar o processo de retenção do herbicida no solo (HABERHAUER et al., 2001). Com o aumento do pH o hexazinone estará na forma molecular, ou seja, mais disponível para absorção pelas raízes das plantas, o que favorece a fitorremediação (BELO et al., 2016; SILVA et al., 2022).

Associar à fitorremediação o uso de remineralizadores pode aumentar a eficiência na diminuição de resíduos de herbicidas. Não foi encontrado na literatura científica pesquisas que indicaram a interação da fitorremediação e remineralizadores de solo para resíduos de hexazinone. Essa prática pode aumentar a eficiência de uso das áreas por aumentar o condicionamento agrônômico associado à diminuição de resíduos indesejados do herbicida. Logo irá minimizar a contaminação ambiental e

processos como *carryover*. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do remineralizador no processo de fitorremediação de dois solos contaminados por hexazinone.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Área experimental e solos utilizados

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação no Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

As amostras dos solos utilizados no experimento foram coletadas nos municípios de Rio Paranaíba, MG, Brasil (latitude: 19° 11' 39" S, longitude: 46° 14' 37" O) e Oratório, MG, Brasil (latitude: 20° 25' 5" S, longitude: 42° 47' 28" O), da camada de 0 a 20 cm, em área sem aplicação de herbicidas nos últimos três anos. Os solos de Rio Paranaíba e Oratório foram classificados como Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco arenoso), respectivamente, pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018).

2.2.2. Delineamento experimental e tratamentos

O estudo foi composto por dois experimentos, em que foi avaliado a influência de remineralizadores na fitorremediação de hexazinone em Latossolo Vermelho e Cambissolo. Cada tipo de solo configurou um experimento. O experimento com Latossolo Vermelho e Cambissolo foram conduzidos em épocas diferentes, no verão e inverno de 2022, respectivamente. O delineamento adotado em ambos os experimentos foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial $3 \times 4 + 1$, com quatro repetições. O primeiro fator foi constituído pelas doses do remineralizador adicionados em cada solo (0, 4 e 8 t ha⁻¹) e o segundo fator por doses aplicadas de hexazinone (0, 125, 250, 375 e 500 g i.a ha⁻¹) mais o tratamento controle (que não recebeu aplicação do herbicida).

O experimento foi conduzido em vasos de 7,5 kg revestidos com filme de polietileno para evitar perda por lixiviação do hexazinone aplicado. As doses do remineralizador adicionadas em cada vaso foram obtidas pela conversão da dose

aplicada (4 e 8 t) para massa de solo de um hectare, considerando a camada de 0–20 cm e densidade de 1 kg m^{-3} (2.000.000 kg), para massa de solo acondicionado em cada vaso (7,5 kg). Para as doses de 4 e 8 t ha^{-1} , foram adicionadas 12 e 24 g do remineralizador por vaso, respectivamente. O remineralizador foi incorporado em toda a massa do solo. O remineralizador utilizado foi o KP Fértil® (Triunfo Mineração do Brasil, Carmo do Paranaíba – MG, Brasil), fonte dos nutrientes P_2O_5 (3%), K_2O (3%), CaO (4%), MgO (4%), MnO (0,32%), Fe (14,0%), Cu , Zn , Mo , B , Co e SiO_2 (35%), e pH 7,0.

Após 30 dias do condicionamento dos solos nos vasos, período requerido para reação do remineralizador com o solo foi realizada a análise química e aplicado o herbicida e logo após a semeadura de quatro sementes de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) por vaso, espécie fitorremediadora do hexazinone (BELO et al., 2016; SILVA et al., 2020). As análises do P e K foram feitas com extrator Mehlich⁻¹. Para Ca, Mg e Al^{3+} foi utilizado o extrator KCl (1 mol L^{-1}). A acidez potencial (H + Al) foi extraída em acetato de cálcio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a pH 7,0. A matéria orgânica (MO) foi quantificada pelo método de titulação Walkley-Black após oxirredução úmida.

A aplicação do herbicida hexazinone foi realizada com pulverizador costal pressurizado por CO_2 , equipado com barra de duas pontas tipo TTI-110.02, espaçadas em 50 cm e mantido à pressão de trabalho de 196.133 Pa calibrado para aplicação de 150 L ha^{-1} de calda. As doses corresponderam a 0, 25, 50, 75 e 100% da dose máxima do ingrediente ativo (i.a.) recomendada em bula pelo fabricante, e foram aplicadas em ordem crescente para evitar problemas de contaminação. No momento da aplicação as condições ambientais estavam ideais, com temperaturas inferiores à 35°C , umidade relativa do ar superior a 60% e velocidade do vento de 4 km/h.

Após a semeadura, 7 dias após a emergência (DAE) das plântulas, foi realizado o desbaste deixando uma planta por vaso. Os vasos foram irrigados uma vez ao dia, durante todo o período de condução do experimento, mantendo-se a umidade do solo entre 70 a 80% da capacidade de campo.

2.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria de *Canavalia ensiformis*

Os experimentos foram conduzidos até as plantas atingirem o florescimento, que ocorreu aos 70 e 120 DAE para o Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente. O nível de injúria (NI) foi avaliado aos 42 DAE por meio de avaliação visual, comparado ao tratamento controle, em que 0 representa ausência de injúria e 100 a morte da planta. Aos 70 e 120 DAE foram realizadas avaliações biométricas das plantas. As variáveis biométricas analisadas foram altura (AT) (cm), diâmetro (DAM) (mm), número de trifólios (NT), área foliar total (AF) (cm²), massa seca da parte aérea (MSPA) (g) e massa seca da raiz (MSR) (g). A AT foi medida com fita métrica, da superfície do solo até o meristema apical das plantas. O DAM foi avaliado na altura do primeiro nó com paquímetro digital. A AF foi avaliada com auxílio de um medidor de área (Licor Equipamentos[®], modelo LI – 3100, São Paulo, SP, Brasil). A MSPA e MSR foram obtidas após coleta e secagem da biomassa remanescente da parte aérea e das raízes em estufa de circulação de ar forçada a 65°C por 72 h e pesadas em balança analítica (modelo SHIMADZU ATY 224, São Paulo, SP, Brasil). As variáveis foram corrigidas para valores percentuais relativos as plantas cultivadas nos vasos sem aplicação do herbicida.

2.2.4. Análise de resíduo biodisponível de hexazinone na solução do solo com bioensaio

Após as avaliações biométricas, potes plásticos de 300 g foram preenchidos com amostra do solo coletado dos vasos e depositadas cinco sementes por pote da espécie bioindicadora do hexazinone, pepino (*Cucumis sativus*) (MENDES et al., 2012; MADALÃO et al., 2016). A planta bioindicadora foi cultivada nos solos dos vasos contendo o remineralizador e o herbicida para indicar a presença do hexazinone e possíveis diferenças na eficiência do processo de fitorremediação por *C. ensiformis*.

Os potes receberam irrigação diariamente, mantendo a umidade do solo entre 70 a 80% da capacidade de campo. O NI e a MSPA de *C. sativus* foram avaliados aos 21 DAE das plântulas semelhante a metodologia adotada para *C. ensiformis*. A MSPA de *C. sativus* também foi corrigida para valores percentuais relativos à MSPA das plantas cultivadas nos vasos sem aplicação do herbicida.

2.2.5. Análise de resíduo de hexazinone por cromatografia líquida de alta eficiência

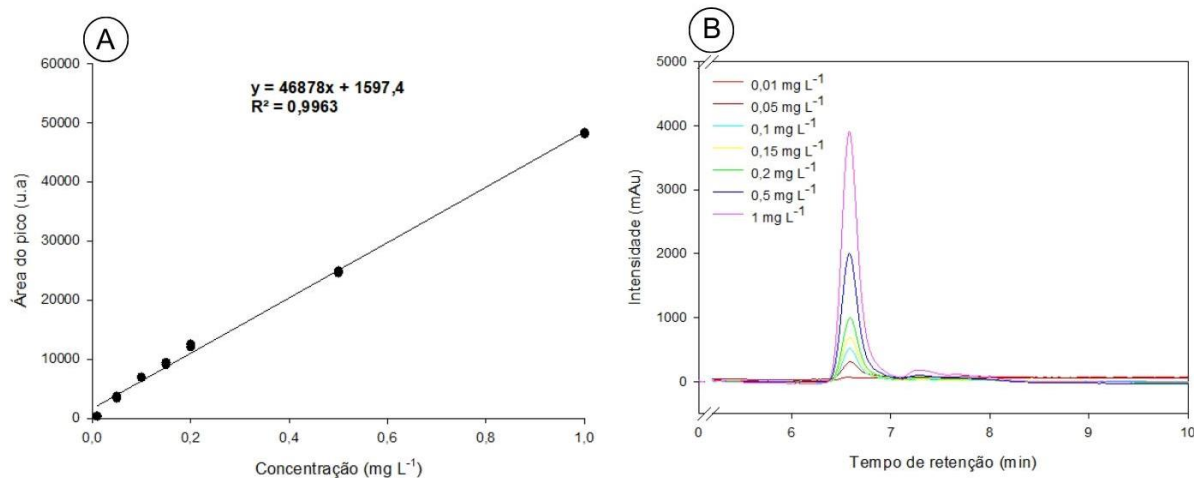
Semelhante a amostra retirada para análise de resíduo com bioensaio, outra amostra foi retirada e armazenada no freezer (modelo H400, Curitiba, PR, Brasil) a -20°C para conservação do herbicida. O instrumento utilizado para quantificar o hexazinone no solo foi o cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), (modelo Shimadzu LC 20AT, Shimadzu, Tokyo, Japão) equipado com detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD M20A) e coluna de aço inoxidável C25 (Shimadzu VPODS Shimpack 250 mm× 4,6 mm di, 5 µm tamanho da partícula).

2.2.6. Validação do método cromatográfico

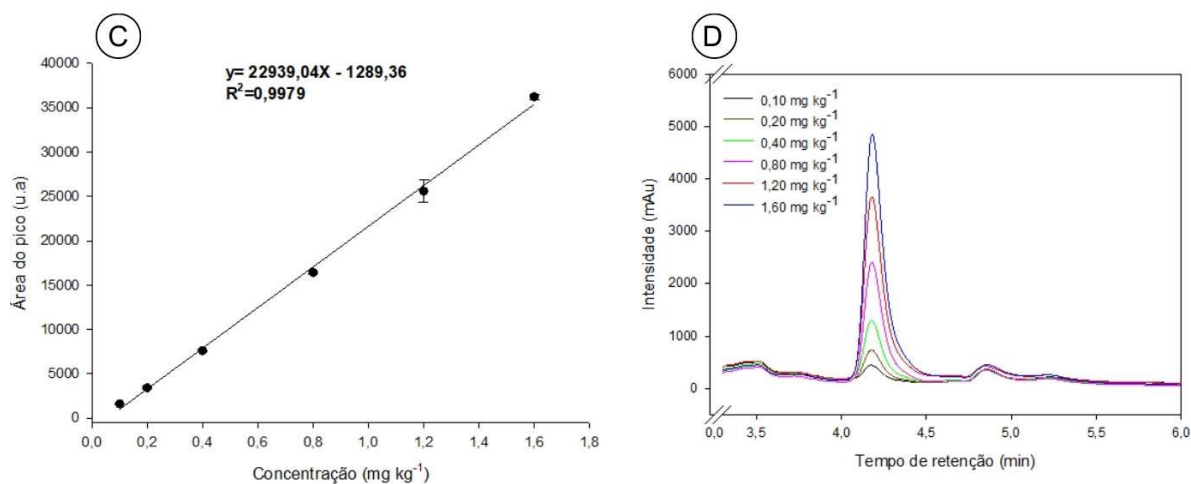
O método foi validado segundo os parâmetros de linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), seletividade, exatidão e precisão (INMETRO, 2016). As condições para as análises cromatográficas corresponderam a fase móvel composta por água e acetonitrila nas proporções 40:60 (v/v), fluxo de 1,00 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, comprimento de onda de 254 nm e temperatura da coluna de 30°C.

A linearidade foi avaliada utilizando sete concentrações do padrão de hexazinone (99,7% de pureza, Sigma-Aldrich, Buchs, Switzerland, Argóvia) diluídas em metanol (CH₃OH) (0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,5; e 1 mg L⁻¹) (Figura 1A). Outra curva foi preparada fortificando os solos Latossolo Vermelho e Cambissolo (Figuras 1C e 1E) com concentrações de 0,10; 0,20; 0,40; 0,80; 1,20 e 1,60 mg kg⁻¹. Cada concentração foi realizada em triplicata. O método apresentou boa linearidade, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9979 em Latossolo Vermelho e 0,9971 em Cambissolo (Figuras 1C e 1E). O tempo de retenção (t_R) do hexazinone foi de 4,17 min (Figuras 1B, 1D e 1F).

Metanol



Latossolo Vermelho



Cambissolo

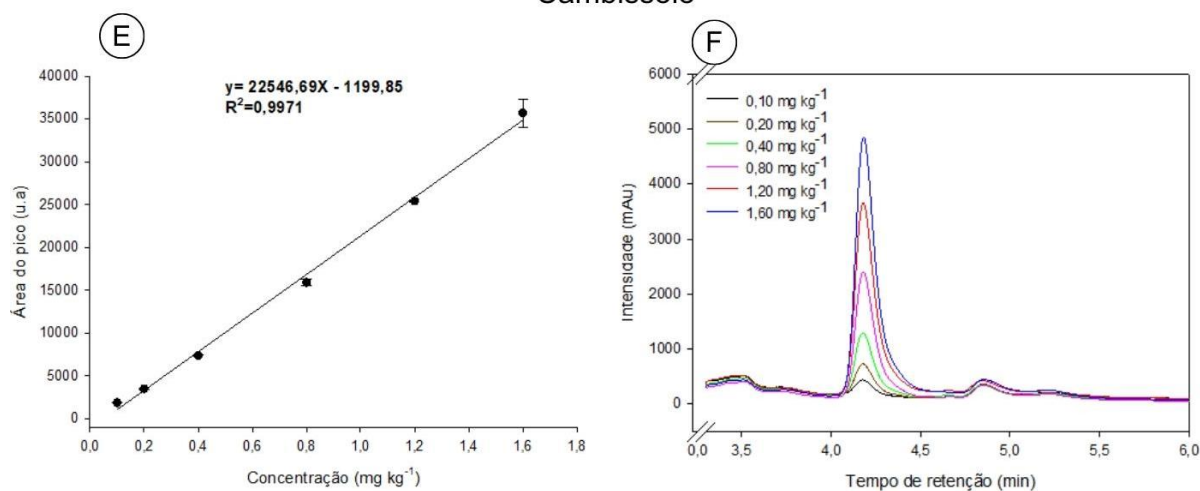


Figura 1. Curva analítica do hexazinone e cromatograma ampliado no tempo de retenção em metanol (A, B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F) obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O LD e LQ foram calculados pelas equações 1 e 2, respectivamente, e os parâmetros das equações foram retirados da curva de linearidade das Figuras 1A; 1C e 1E.

$$LD = \frac{(3,3)(s)}{S} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{(10)(s)}{S} \quad (2)$$

Em que:

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

Os LD e LQ foram de 0,018 e 0,061 mg L⁻¹ em metanol, 0,051 e 0,169 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho, 0,065 e 0,217 mg kg⁻¹ em Cambissolo.

A seletividade foi analisada por meio da comparação dos cromatogramas sobrepostos da matriz dos solos na ausência e presença do padrão de hexazinone, seguindo a metodologia descrita por Queiroz et al. (2006). Para isso, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocadas em tubos de falcon de 50 mL e fortificadas com 1 mL de solução contendo o padrão de hexazinone diluído em metanol na concentração de 1 mg L⁻¹. Amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo sem fortificação do herbicida também foram preparadas como controle. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas e deixadas em repouso no escuro para evaporação do metanol. Na extração do herbicida, foram adicionados 10 mL de metanol em cada tubo de falcon. Os tubos foram colocados em agitação vertical a uma temperatura de 27 ± 2°C por 3 h e centrifugados na centrífuga digital (Kasvi, K14-0815P, Paraná, Brasil) à 4000 rpm por 7 min. O sobrenadante foi removido com pipeta volumétrica, filtrado em filtro Milipore com membrana de PTFE de 0,45 µm e armazenado em *vials* com capacidade de 1,5 mL. Os *vials* foram analisados no HPLC. Devido à ausência

de interferentes na matriz do Latossolo Vermelho e Cambissolo, o método foi considerado seletivo (Figura 2).

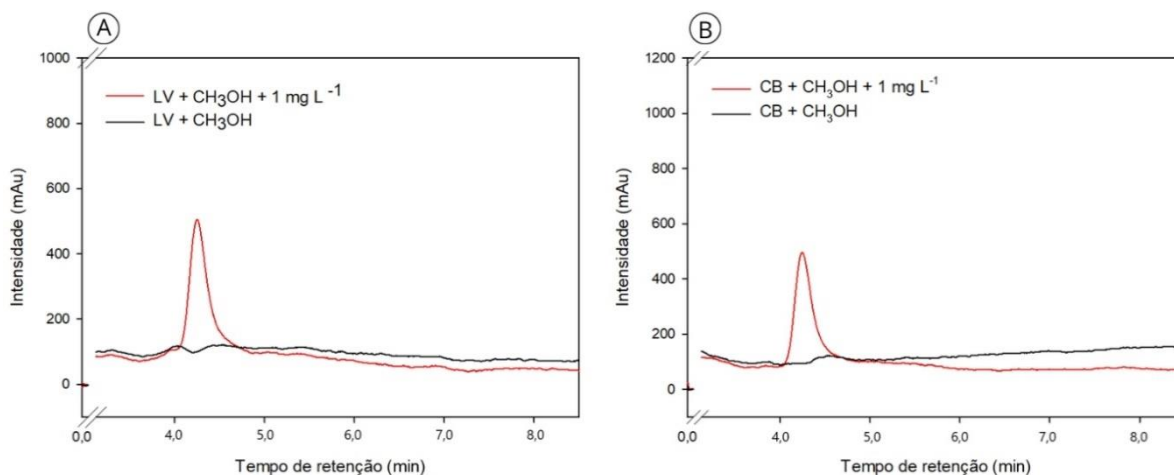


Figura 2. (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho (LV) e (B) Cambissolo (CB) não fortificados (somente CH₃OH) e fortificados com hexazinone (1 mg L⁻¹). t_R = 4,17 min.

A análise de exatidão do método foi realizada através de ensaios de recuperação. Para os ensaios de recuperação, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocadas em tubos de falcon de 50 mL e fortificadas com 1 mL de solução contendo o padrão de hexazinone diluído em metanol nas concentrações de 0,04; 0,10 e 0,20 mg kg⁻¹. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas. Após a extração do herbicida, os *vials* foram analisados no HPLC para quantificar o percentual de recuperação (R) do método, que é a relação entre as concentrações extraídas e as concentrações fortificadas nas amostras.

A precisão intermediária foi demonstrada por meio do coeficiente de variação (CV%) calculado para três medições realizadas em dias diferentes e em três níveis de concentração (0,04; 0,10 e 0,20 mg kg⁻¹). O método de extração obteve boa exatidão e precisão para os dois solos, mostrando está dentro dos padrões exigidos pela ANVISA (2012) e INMETRO (2016) que são de 80-120% para recuperação e <20% o CV da precisão. A exatidão foi de 89,61 a 101,78% para o Latossolo Vermelho e de 93,36% a 109,24% para o Cambissolo. O CV da precisão ficou abaixo de 20% no Latossolo Vermelho e Cambissolo (Tabela 2).

Tabela 2. Exatidão e precisão do método de extração do hexazinone adotado em amostras de Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco-arenoso) fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.

Concentração aplicada (mg kg ⁻¹)	Precisão		Exatidão	
	CV (%)		R(%)	
	Latossolo Vermelho	Cambissolo	Latossolo Vermelho	Cambissolo
0,04	10,01	18,98	98,60	109,24
0,10	6,94	7,94	101,78	101,32
0,20	2,19	6,42	89,61	93,36

CV = coeficiente de variação. R = recuperação do herbicida.

2.2.7. Análise estatística dos dados

Os dados biométricos de *C. ensiformis* (AT, DAM, NT, AF, MRPA e MSR) e de NI foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e quando significativos para interação entre os fatores, as médias foram analisadas com regressões múltiplas, e para os dados não significativos para interação, as médias dos fatores isolados foram analisadas pelo teste de média Tukey e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). Os dados de NI e MSPA do bioensaio de resíduo também foram analisados pelo teste de média Tukey ($p<0,05$). As análises de regressões múltiplas e o teste de Tukey foram realizadas no programa R Studio (versão 4.2.0, Team R Core, 2022, Boston, EUA). As figuras foram confeccionadas com auxílio do programa SigmaPlot (versão 14.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, Califórnia, EUA).

2.3. RESULTADOS

2.3.1. Caracterização do solo modificado com o remineralizador

As características químicas dos solos sem o remineralizador e modificados com o produto nas doses de 4 e 8 t ha⁻¹ são apresentadas na Tabela 3. O pH do Latossolo Vermelho modificado com remineralizador apresentou aumento de ~0,14 apenas, em relação ao solo não corrigido. No Cambissolo, o pH manteve-se constante

independente da presença ou não do remineralizador. O teor de MO do solo não corrigido foi de 3,73% e aumentou para 3,81% na dose de 4 t ha⁻¹ e reduziu para 3,64% na dose de 8 t ha⁻¹ em Latossolo Vermelho, mas para o Cambissolo foi observado que a adição do remineralizador causou redução da MO, chegando a 0 % na dose de 4 t ha⁻¹.

O solo modificado com o remineralizador aumentou o P independente da dose (Tabela 3). No Latossolo Vermelho os novos valores foram 16 e 38,49%, respectivamente para as doses de 4 e 8t ha⁻¹ do remineralizador. Para o Cambissolo o aumento foi de 44,22% e 56,57% como respostas às doses de 4 e 8 t ha⁻¹, respectivamente. Foi observado que o teor de K alterou somente na dose de 4 t ha⁻¹ em ambos os solos, reduzindo à ~3% do teor inicial no Latossolo Vermelho e aumento de ~8% no Cambissolo.

Os valores de Mg aumentaram nos solos modificados com o remineralizador. No Latossolo Vermelho foram 6,50% e 4,87%, respectivamente para as doses de 4 e 8t ha⁻¹ do remineralizador. Para o Cambissolo nas doses 4 e 8 t ha⁻¹, respectivamente o aumento foi de 16,66 e 10,41%. Foi observado que o teor de Ca aumentou 7,29% e 10,2% em Cambissolo como resposta às doses de 4 e 8 t ha⁻¹ respectivamente, enquanto o Latossolo Vermelho a dose de 8 t ha⁻¹ teve aumento de 2,18%. A acidez potencial (H + Al) apresentou variação de ~1 cmol_c dm⁻³ no Latossolo Vermelho e ~2 cmol_c dm⁻³ para o Cambissolo com e sem o remineralizador. A CTC do solo modificado na dose de 4 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador apresentou aumento de ~2% no Latossolo Vermelho. Para o Cambissolo aumentou ~13% para a dose de 4 t ha⁻¹ e ~15% para 8 t ha⁻¹.

No geral, a modificação dos solos com o remineralizador influenciou na fertilidade do solo. A adição do remineralizador nas doses de 4 e 8 t ha⁻¹ tem o potencial para aumentar os teores de P, Ca, Mg e melhorar a CTC dos solos. Logo, solos com presença do produto melhoram nos atributos químicos.

Tabela 3. Propriedades físicas e químicas do Latossolo Vermelho e Cambissolo sem e com 4 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador.

Solos – doses do remineralizador	pH (H ₂ O)	MO %	P -- mg dm ⁻³ --	K	Ca -----cmol _c dm ⁻³ -----	Mg -----cmol _c dm ⁻³ -----	Al³⁺ -----cmol _c dm ⁻³ -----	H+Al -----cmol _c dm ⁻³ -----	CTC cmol _c dm ⁻³	Areia -----%-----	Silte	Argila
Latossolo Vermelho – 0 t ha ⁻¹	6,45	3,73	21,3	79,0	4,93	1,23	0,00	2,7	9,06	21,4	22,8	55,8
Latossolo Vermelho – 4 t ha ⁻¹	6,57	3,81	24,7	77,0	4,93	1,31	0,00	2,8	9,24	21,4	22,8	55,8
Latossolo Vermelho – 8 t ha ⁻¹	6,60	3,64	29,5	79,0	5,04	1,29	0,00	2,7	9,23	21,4	22,8	55,8
Cambissolo – 0 t ha ⁻¹	5,90	0,33	25,1	60,0	1,37	0,48	0,00	0,8	2,80	78,6	6,5	14,9
Cambissolo – 4 t ha ⁻¹	5,87	0,00	36,2	65,0	1,47	0,56	0,00	1,0	3,20	78,6	6,5	14,9
Cambissolo – 8 t ha ⁻¹	5,91	0,04	39,3	61,0	1,51	0,53	0,00	1,1	3,30	78,6	6,5	14,9

Fonte: Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

pH - Potencial de Hidrogênio; MO – matéria orgânica; P – fósforo; K – potássio; Ca²⁺ – cálcio; Mg²⁺ – magnésio; Al³⁺ – alumínio; H + Al – acidez potencial; T – capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva.

2.3.2. Análises biométricas e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Latossolo Vermelho

Não houve diferença entre os fatores dose de herbicida e dose do remineralizador sobre a variável NI. Os valores de F e p foram 0 e 1,0 respectivamente para o Latossolo Vermelho a 5% de probabilidade (Figura 3). Contudo, no mesmo solo foi observada diferença entre as doses do herbicida ($F = 4,30 \times 10^{31}$, $p = 0,0$). O remineralizador não influenciou o NI de *C. ensiformis*. No Latossolo Vermelho, as doses de 125 e 250 g i.a. ha^{-1} de hexazinone não provocaram injúrias, enquanto doses de 375 e 500 g i.a. ha^{-1} mataram as plantas. Os sintomas observados na *C. ensiformis* nas maiores doses no solo argiloso foi clorose nas nervuras das folhas e depois nas internervuras, devido ao rompimento da membrana dos pigmentos causados pela peroxidação dos lipídios, seguida de necrose e morte das plantas (Figura 3).

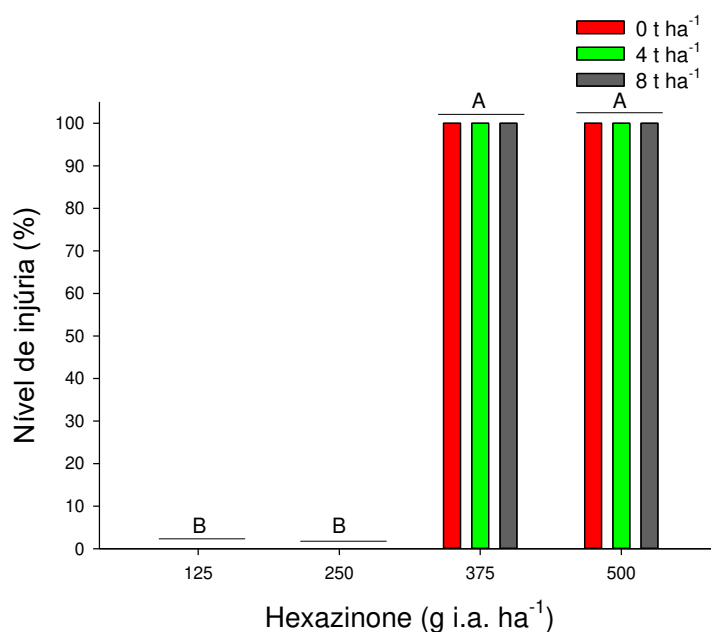


Figura 3. Nível de injúria de *C. ensiformis* submetido a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha^{-1}) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha^{-1}) em Latossolo Vermelho aos 42 dias após emergência (DAE). O nível de injúria (%) da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão ($\pm\text{EP}$) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Não houve interação entre os dois fatores de estudo (doses de herbicida x doses do remineralizador) para todas as variáveis biométricas analisadas AT ($F =$

1,04, $p = 0,41$), DAM ($F = 2,10$, $p = 0,08$), NT ($F = 1,21$, $p = 0,32$), AF ($F = 1,01$, $p = 0,43$), MSPA ($F = 0,36$, $p = 0,90$) e MSR ($F = 1,41$, $p = 0,24$) a 5% de probabilidade em Latossolo Vermelho (Figura 4). Em Latossolo Vermelho, o remineralizador não teve influência no comportamento do hexazinone e nas variáveis biométricas de *C. ensiformis*. A espécie apresentou bom crescimento na presença das doses de 125 e 250 g i.a. ha⁻¹ de hexazinone, com valores relativos de AT, DAM, NT, AF, MSPA e MSR acima de 80% (Figura 4). Nas doses de 375 e 500 g i.a. ha⁻¹ de hexazinone, não houve avaliação biométrica devido a morte das plantas.

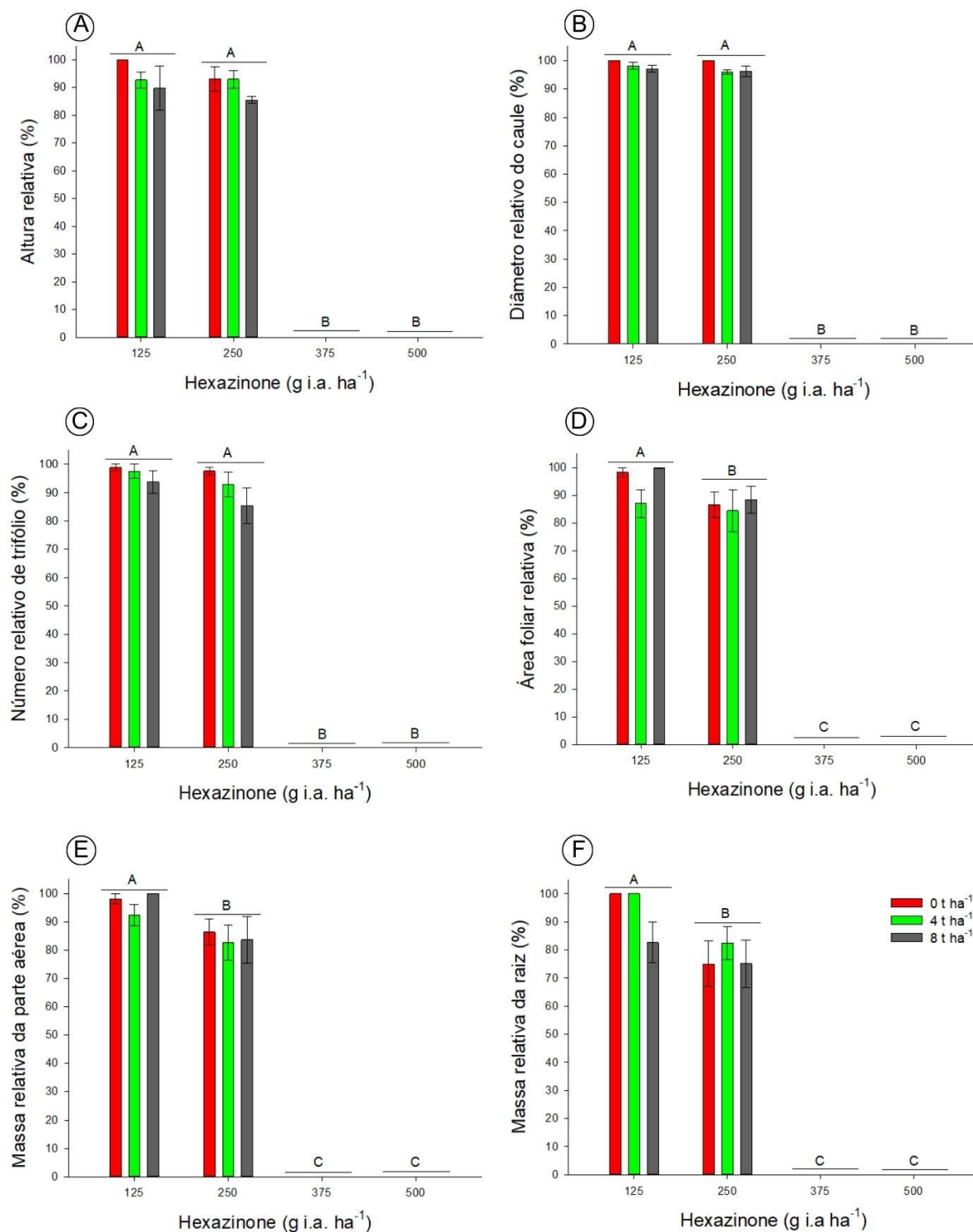


Figura 4. Altura (A), Diâmetro do caule (B), Número de trifólios (C), Área foliar (D), Massa seca da parte aérea (E), e Massa da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

2.3.2.1. Análise de resíduo de hexazinone com bioensaio em Latossolo Vermelho

Não houve diferença entre os fatores dose de herbicida e dose do remineralizador. Aos 21 DAE, no Latossolo Vermelho contaminado com hexazinone a mais de 70 dias, independente das doses do remineralizador e de hexazinone aplicados, não foram observados NI em *C. sativus* no Latossolo Vermelho (Figura 5). Isso significa que, não tem resíduo biodisponível do hexazinone na solução do solo para ser absorvido pelo *C. sativus*.



Figura 5. Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetida a diferentes doses de hexazinone e doses do remineralizador em mais de 70 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.

Não houve diferença entre os fatores dose de herbicida e dose do remineralizador ($F = 0,47$, $p = 0,82$). Foi observado que a dose de e 250 g i.a. ha⁻¹ do

hexazinone proporcionou menor MSPA (Figura 6). Esses resultados corroboram com os dados do nível de injúria, onde não foi observado efeito das interações dos fatores e lesões provocadas pelo herbicida.

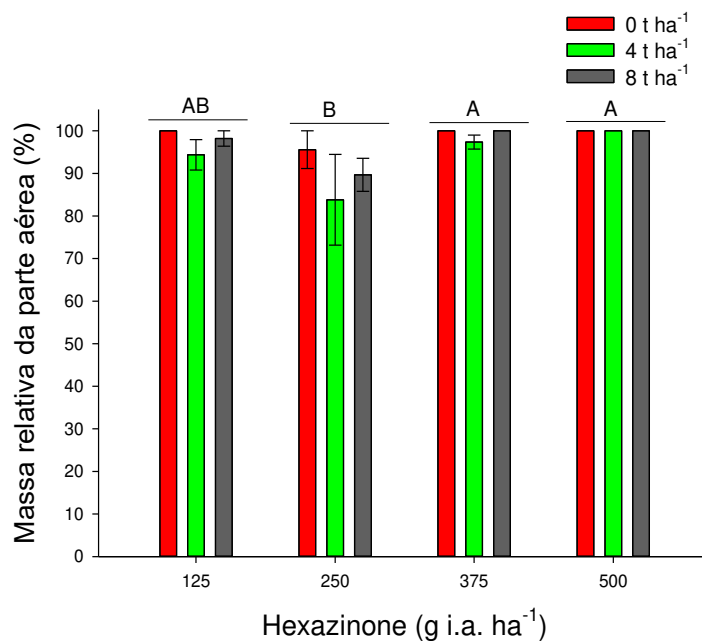


Figura 6. Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduos de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

2.3.3. Análises biométricas e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Cambissolo

Não houve diferença entre os fatores dose de herbicida e dose do remineralizador. No Cambissolo, independente da dose de hexazinone aplicada, não foram observadas injúrias na planta fitorremediadora (Figura 7).



Figura 7. Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformes* quando submetida a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375, 500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo (CB) aos 42 dias após emergência (DAE).

Houve interação entre os fatores (doses de herbicida e doses do remineralizador) para todas as variáveis biométricas avaliadas AT ($F = 18,60$, $p = 8,96 \times 10^{-5}$), DAM ($F = 14,36$, $p = 4,50 \times 10^{-4}$), NT ($F = 12,67$, $p = 9,0 \times 10^{-4}$), AF ($F = 5,88$, $p = 0,02$), MSPA ($F = 8,32$, $p = 6,0 \times 10^{-3}$) e MSR ($F = 7,13$, $p = 1,0 \times 10^{-2}$) a 5% de probabilidade (Figura 8). No CB, o remineralizador influenciou no comportamento do hexazinone e nas variáveis biométricas. Na maior dose de hexazinone (500 g i.a. ha⁻¹) no solo sem adição do remineralizador, foram observados os menores valores das variáveis AT, DAM, NT, AF, MSPA e MSR (Figura 8). As doses de 250 a 350 g i.a. ha⁻¹ de hexazinone no solo com 4 t ha⁻¹ do remineralizador promoveram maior acúmulo de MSPA e MSR, e entre 4 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador, maior AT (Figuras 8A, 8E e

8F). As doses de 250 g i.a. ha⁻¹ de hexazinone e 4 t ha⁻¹ do remineralizador resultaram em maior NT e AF, e entre 0 e 4 t ha⁻¹ do remineralizador, maior DAM (Figuras 8B, 8C e 8D).

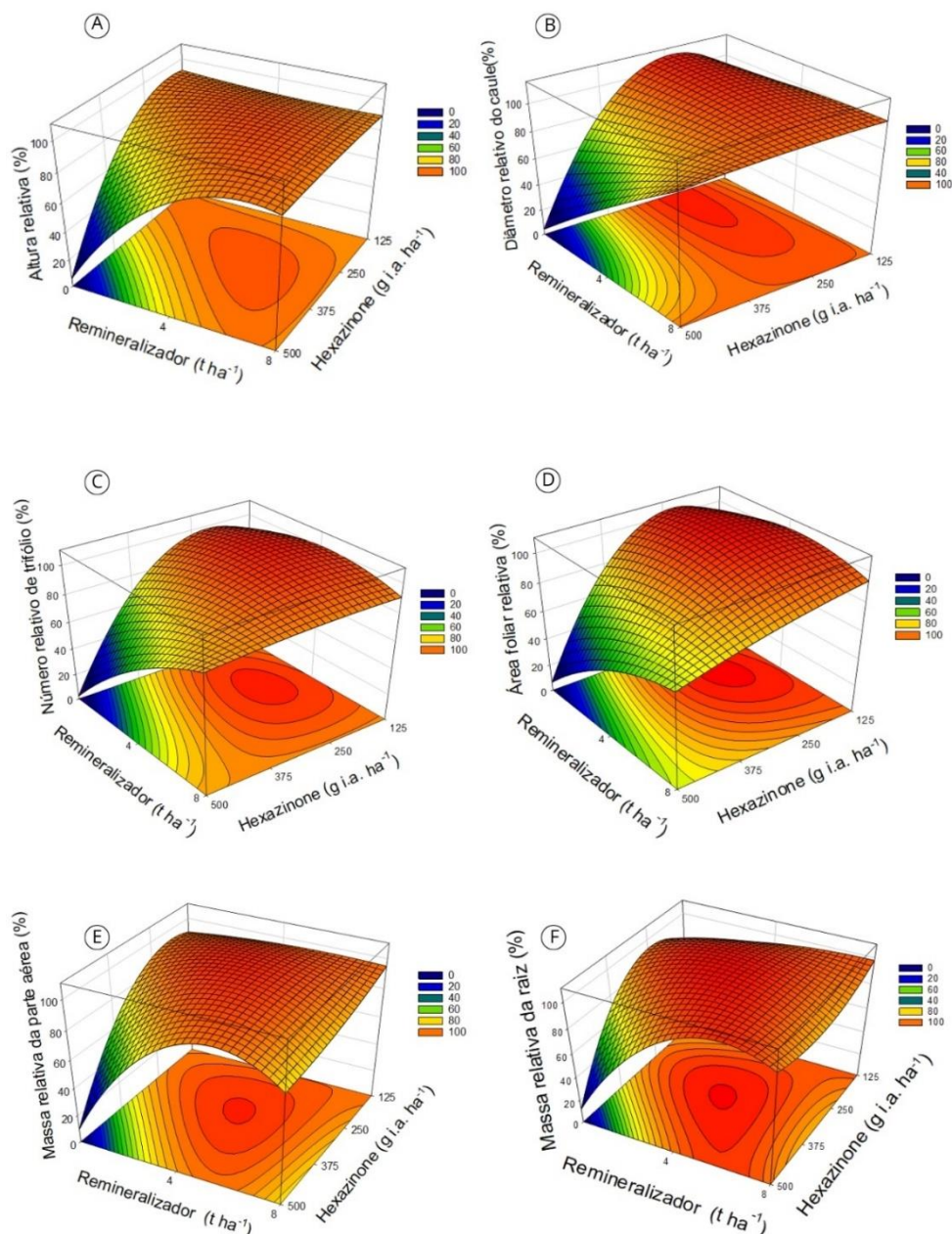


Figura 8. Altura (A), diâmetro do caule (B), Número de trifólios (C), Área foliar (D), Massa seca da parte aérea (E), Massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) do feijão de porco (*Canavalia ensiformis*) submetidos a diferentes doses de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e doses de remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo .

2.3.3.1. Análise de resíduo de hexazinone com bioensaio em Cambissolo

Assim como os resultados encontrados na espécie *C. sativus* em Latossolo Vermelho, não foram observados NI na bioindicadora em Cambissolo contaminado com hexazinone aos 21 DAE e após 120 dias da aplicação do herbicida, independente das doses de hexazinone e doses do remineralizador. (Figura 9).



Figura 9. Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetido a diferentes doses de hexazinone e doses do remineralizador em mais de 70 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.

Não foi observado diferença entre os dois fatores de estudo (doses do herbicida x doses do remineralizador) na MSPA da *C. sativus* ($F = 1,23$, $p = 0,31$) mas o remineralizador sem as doses do herbicida influenciou na MSPA da planta ($F = 5,02$,

$p = 0,01$). A dose de 8 t ha^{-1} do remineralizador proporcionou menor acúmulo de MSPA enquanto o solo sem o remineralizador, apresentou maior aumento da variável avaliada independente da dose do herbicida hexazinone. (Figura 10).

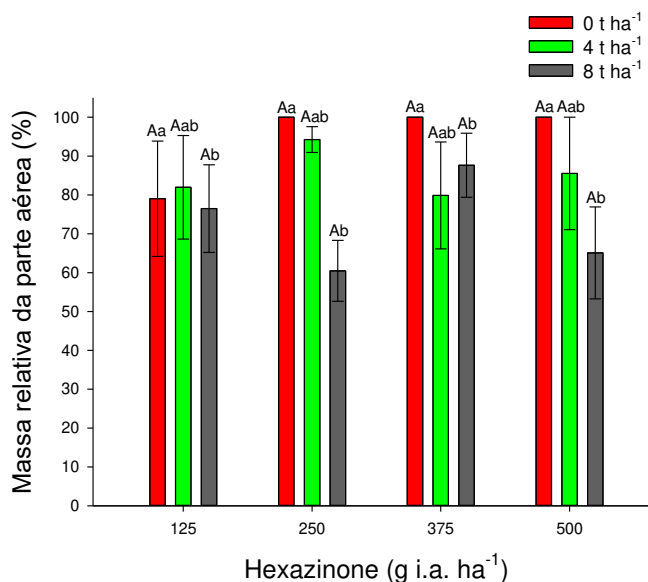


Figura 10. Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduos de hexazinone (125, 250, 375 e 500 g i.a. ha⁻¹) e remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

2.3.4. Quantidade de resíduo de hexazinone analisado por cromatografia líquida de alta eficiência

O remineralizador não influenciou na fitorremediação do hexazinone. Logo, não foram encontrados resíduos do herbicida em Latossolo Vermelho e Cambissolo nas análises cromatográficas após o período de 70 e 120 dias após emergência – (DAE), respectivamente, no experimento fitorremediação. Tais resultados corroboram com os encontrados nas análises de bioensaio, a ausência de vestígios do hexazinone nos dois solos sem e com o remineralizador, pode estar relacionada a presença de concentrações abaixo do LD e LQ, não sendo possível a sua detecção no HPLC. Além disso, com a permanência longa na condução do estudo, o produto pode ter sido degradado.

2.4. DISCUSSÃO

A alteração das propriedades físicas e químicas do solo pode promover o aumento ou redução da mobilidade do herbicida. Um dos efeitos dos fertilizantes, como o remineralizador, sobre a interação entre o sistema solo e as moléculas de herbicidas é a modificação do pH do solo, podendo interferir na maior ou menor disponibilidade do herbicida na solução do solo (SANTOS et al., 2019). O pKb do hexazinone é 2,2 (base fraca) (PPDB, 2023) em pH acima do pKa o herbicida estará na forma neutra, tendo baixa retenção pelos coloides do solo. Assim, sem a adição do remineralizador, o pH do Latossolo Vermelho e Cambissolo foram de 6,45 e 5,90 respectivamente, nesse caso o herbicida já se encontra na forma neutra (não ionizado). Por outro lado, mesmo com a presença do remineralizador nos solos analisados, não houve diferença no pH quando comparado ao solo sem o remineralizador (Tabela 3). Devido ao pH alcalino dos solos, o hexazinone no estado neutro não é sorvido pelos sítios negativos do solo, o que reduz a capacidade sorviva e aumenta a sua biodisponibilidade na solução do solo (SANTOS et al., 2019), estando sujeito a processos de degradação física, química e biológica (MENDES et al., 2016). Isso pode explicar o não aparecimento de injúria em *C. ensiformis* no Cambissolo (78,6% de areia) mesmo em concentrações mais altas do herbicida.

A presença de níveis mais elevados de Ca e Mg resultou em uma redução na teor de MO no solo de textura mais arenosa. Isso levou a uma diminuição na intensidade das interações entre o solo e o hexazinone, resultando em uma menor energia necessária para que o herbicida volte à solução do solo, logo, uma redução na sorção do herbicida resulta em menor estabilidade e favorece a biodisponibilidade das moléculas de hexazinone para a degradação (TAKESHITA et al., 2019). A degradação desse herbicida no solo ocorre principalmente pela hidroxilação e desmetilação do anel ciclohexil (LIU et al., 2010). Wang et al. (2012) afirmaram que a degradação dessa molécula está relacionada aos teores de carbono orgânico (OC) e a atividade microbiana no solo. Em um estudo realizado por Guimarães et al. (2018), foi observado que o menor teor de OC possivelmente tornou a hexazinone mais disponível na solução do solo, em um nível que aumentou sua acessibilidade aos microrganismos degradadores. Liu et al. (2010) consideraram que a argila do solo é uma das principais propriedades que influenciam a sorção de herbicidas de caráter básico, mesmo nos quais a sorção é baixa, como o hexazinone. Isso se deve a

importância dessas propriedades na quantidade de cargas negativas do solo, sendo estes os principais responsáveis pela sorção, potencial de lixiviação e biodisponibilidade desse herbicida.

Em Cambissolo, o hexazinone não apresentou sintomas visíveis em *C. ensiformis*, no entanto, foi possível observar redução na massa seca da planta. Esse comportamento provavelmente se deve à menor taxa fotossintética dessa espécie na presença de hexazinone (ROWEN et al., 2017). Mesmo sem provocar sintomas visíveis, os herbicidas fotoinibidores podem prejudicar a produção de fotoassimilados e o crescimento de espécies com baixa sensibilidade (SILVA et al., 2020). A *C. ensiformis* não tolerou aplicações de hexazinone em doses a partir de 375 g i.a. ha⁻¹ em Latossolo Vermelho. O principal sintoma de injúria apresentado pelo *C. ensiformis* foi clorose seguida da necrose. Essa injúria é típica de espécies sensíveis a esse herbicida, sendo causada pela fotoxidação das moléculas de clorofila (ZHARMUKHAMEDOV e ALLAKHVERDIEV, 2021). Santos et al. (2019) também observaram a morte de *C. ensiformis* cultivada em solo com 375 g i.a. ha⁻¹ de hexazinone, corroborando com os resultados do presente estudo. Esses resultados indicam que *C. ensiformis* não tolera altas doses de hexazinone e em doses inferiores a 250 g i.a ha⁻¹ proporcionaram a espécie bom crescimento, com valores relativos de AT, DAM, NT, AF, MSPA e MSR acima de 80%.

A disponibilidade dos herbicidas é um dos requisitos básicos para fitotransformação, fitodegradação, fitovolatilização e rizodegradação (WANG et al., 2022). A degradação do herbicida depende de vários fatores; por exemplo, as plantas podem absorver moléculas de herbicidas e por meio de rotas metabólicas específicas, degradando e/ou armazenando esses herbicidas em organelas (SANDERMANN JUNIOR, 1994; WANG et al., 2022). Estudos têm demonstrado que as plantas de *C. ensiformis* promovem a remediação rizosférica uma vez que, exsudatos são liberados pelas raízes das plantas, e podem estimular o crescimento e a atividade microbiana que auxilia na degradação dos herbicidas, diminuindo a sua ação tóxica à planta (VAIL et al., 2015). Além disso, a capacidade de fixação de nitrogênio de *C. ensiforme* fornece uma fonte de N que pode estimular a atividade de microrganismos na rizosfera (MIELKE et al., 2020). O crescimento e a morte das raízes dessa espécie também podem promover a aeração do solo, aumentando a degradação oxidativa de compostos orgânicos.

A *C. ensiformis*, é uma espécie que tem se mostrado eficiente como fitorremediadora a vários herbicidas como sulfentrazone, tebuthiuron e trifloxysulfuron-sodium (FERRAÇO et al., 2017; MENDES et al., 2021; SANTOS et al., 2006). Florido et al., (2014) observaram que as plantas de *C. ensiformis* absorveram 7,91% de ^{14}C -imazaquin durante o primeiro estágio de par de folhas verdadeiras. Portanto, o uso de adubos verdes como *C. ensiformis* em áreas com a contaminação por herbicidas é um meio importante para aumentar o potencial de remoção de herbicidas do solo, diminuindo o intervalo entre a aplicação de herbicida e o plantio da próxima cultura (MONQUERO et al., 2013). Além do potencial de descontaminação do hexazinone no solo, o uso de *C. ensiformis* tem efeitos positivos nos aspectos agrônômicos, pois promovem a fixação de N, melhora a estrutura e fertilidade dos solos como também, suas propriedades químicas-físicas, contribuindo no aumento da diversidade faunística (FERRAÇO et al., 2017).

As condições ambientais podem influenciar na eficácia do hexazinone, pois as altas temperaturas favorecem a absorção do herbicida devido a composição e a permeabilidade da cutícula, ou seja, em altas temperaturas o fluxo de abosção do herbicida é favorecido devido a menor viscosidade das ceras da cutícula e aumento da taxa de difusão do herbicida por meio da cutícula (MATZENBACHER et al., 2014). Outro fator, é a relação das altas temperaturas com à taxa de reação química, ou seja, a fotossíntese a principal via de inibição pelo hexazinone, assim, a temperatura aumenta a translocação do produto na planta (MATZENBACHER et al., 2014) Logo, isso explica os sintomas de injúria encontrado nas maiores doses do produto na *C. ensiformis* em Latossolo Vermelho realizado no verão e ausência desses sintomas na mesma planta no inverno em Cambissolo, para Rastgordani et al. (2023) as plantas são menos sensíveis em condições de baixas temperaturas, devido à o aumento do conteúdo de cera das folhas e a diminuição da atividade metabólica das plantas, resultando em menor absorção e translocação do produto (CIESLIK et al., 2013). A tolerância e o adequado crescimento da espécie na presença do herbicida são características importantes de uma espécie fitorremediadora (LUO et al., 2017; VASCONCELO et al., 2020).

De acordo com o Guimarães et. al., (2018), o hexazinone apresenta meia-vida (DT_{50}) de 100 dias em solo arenoso e 41 dias em solo argiloso. Em outro estudo foram relatadas meias-vidas DT_{50} de 18 dias e 18,3 dias em tipos de solo argiloso e arenoso, respectivamente (LALAH et al., 2009). Esses resultados estão relacionados às

interações que ocorrem entre o tipo de solo e o herbicida. Após 70 e 120 DAE do experimento de fitorremediação no Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente, não foi detectado pelas análises cromatográficas resíduos de hexazinone nos solos e disponibilidade do mesmo herbicida em bioensaio como pode ser explicado também pelo não aparecimento de injúrias na planta de pepino (bioindicadora). Além disso, esse fato pode estar relacionado a rápida degradação pela microbiota do solo, a principal via de degradação do (SHANER, 2014; VITI et al., 2021; WANG et al., 2012). Isso é visto principalmente no Latossolo Vermelho que apresenta maior teor de MO e argila, mas Cheyens et al. (2012) explicaram que mesmo em solos com baixa concentração de carbono orgânico, pode haver degradação de herbicida, como foi o caso no que ocorreu no Cambissolo, no qual apresenta baixo teor de argila e MO.

A MO do solo é uma propriedade extremamente complexa, com vários locais de ligação. Um exemplo disso, é a presença de grupos carboxílicos e fenóis na MO, que permitem a formação de pontes de hidrogênio com o nitrogênio do anel triazina encontrado na molécula do hexazinone. Além disso, é possível que haja ligações de Van der Waals entre as cadeias de carbono tanto da MO quanto do herbicida. Essas diversas interações entre a MO e a hexazinone podem afetar a capacidade de sorção do solo, aumentando ou diminuindo. (SANTOS et al., 2019).

Logo, mais estudos devem ser feitos visando verificar a participação e auxílio da microbiota do solo na degradação do herbicida. Além disso, é necessário a extração do herbicida na espécie vegetal para análises em HPLC, para quantificar o herbicida na planta e identificar a técnica que extraiu e metabolizou o herbicida.

2.5. CONCLUSÕES

O remineralizador auxilia na fertilidade dos solos, mas não influencia no processo de fitorremediação de solos contaminados por hexazinone. Logo, a *C. ensiformis* é tolerante e capaz de fitorremediar solos contaminados por hexazinone em doses abaixo de 250 g a.i. ha⁻¹ possibilitando a redução de resíduos do herbicida encontrado nas águas e solos como também, minimizar os impactos negativos gerados aos organismos não-alvos. Além disso, períodos de 70 a 120 dias apresentam uma margem de segurança para o cultivo de culturas sensíveis ao herbicida, devido à ausência de resíduos não disponíveis na solução do solo não

detectada pela planta bioindicadora do hexazinone, evitando *carryover* em culturas de interesse agrícolas.

2.6. REFERÊNCIAS

- ACAYABA, R. D.; DE ALBUQUERQUE, A. F.; RIBESSI, R. L.; UMBUZEIRO, G. DE A.; MONTAGNER, C. C. Occurrence of Pesticides in Waters from the Largest Sugar Cane Plantation Region in the World. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, 9824–9835, 2021.
- ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Brazilian Freshwaters: A Critical Review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016.
- ALENCAR, B. T. B.; RIBEIRO, V. H. V.; CABRAL, C. M.; DOS SANTOS, N. M. C.; FERREIRA, E. A.; FRANCINO, D. M. T.; DOS SANTOS, J. B.; SILVA, D. V.; DE FREITAS SOUZA, M. Use of Macrophytes to Reduce the Contamination of Water Resources by Pesticides. **Ecological Indicators**, v. 109, p. 105785, 2020.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução. RDC Nº 4. **Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil**. Diário Oficial Da União, Seção 1; Brasília, DF, p. 40–46, 2012.
- BELO, A. F.; PIRES, F. R.; BONOMO, R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; TENIS, L. H. O. Sulfentrazone Phytoremediation under Field Conditions. **Revista Caatinga**, v. 29, p. 119–126, 2016.
- BRILLAS, E. Recent Development of Electrochemical Advanced Oxidation of Herbicides. A Review on Its Application to Wastewater Treatment and Soil Remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125841, 2021.
- CARLES, L.; MARTIN-LAURENT, F.; DEVERS, M.; SPOR, A.; ROUARD, N.; BEGUET, J.; BESSE-HOGGAN, P.; BATISSON, I. Potential of Preventive Bioremediation to Reduce Environmental Contamination by Pesticides in an Agricultural Context: A Case Study with the Herbicide 2, 4-D. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125740, 2021.
- CHEYNS, K.; CALCOEN, J.; MARTIN-LAURENT, F.; BRU, D.; SMOLDERS, E.; SPRINGAEL, D. Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) at Environmentally Relevant Carbon Concentrations on Atrazine Degradation by *Chelatobacter Heintzii* Sal B. **Applied Microbiology**, v. 95, p. 1333–1341, 2012.

- CIESLIK, L. F.; VIDAL, R. A.; TREZZI, M. M. Environmental Factors Affecting the Efficacy of ACCase-Inhibiting Herbicides: A Review. **Planta Daninha**, v. 31, p. 483–489, 2013.
- CLOSE, M. E.; SKINNER, A. Sixth National Survey of Pesticides in Groundwater in New Zealand. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 46, n. 4, p. 443–457, 2012.
- DEL BUONO, D.; TERZANO, R.; PANFILI, I.; BARTUCCA, M. L. Phytoremediation and Detoxification of Xenobiotics in Plants: Herbicide-Safeners as a Tool to Improve Plant Efficiency in the Remediation of Polluted Environments. A Mini-Review. **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, n. 8, p. 789–803, 2020.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5ed. Brasília: EMBRAPA SOLOS, 2018. 356 p.
- EVANS, A. E.; MATEO-SAGASTA, J.; QADIR, M.; BOELEE, E.; IPPOLITO, A. Agricultural Water Pollution: Key Knowledge Gaps and Research Needs. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 36, p. 20–27, 2019.
- FENOLL, J.; VELA, N.; NAVARRO, G.; PÉREZ-LUCAS, G.; NAVARRO, S. Assessment of Agro-Industrial and Composted Organic Wastes for Reducing the Potential Leaching of Triazine Herbicide Residues through the Soil. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 124–132, 2014.
- FERRAÇO, M.; PIRES, F. R.; BELO, A. F.; CELIN, A.; BONOMO, R. Efeito da densidade populacional de *Canavalia ensiformis* na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, p. 32–40, 2017.
- FLORIDO, F. G.; MONQUERO, P. A.; DIAS, A. C. R.; TORNISIELO, V. L. The Absorption and Translocation of Imazaquin in Green Manures. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 36, p. 291–300, 2014.
- GARCIA, D. B.; ALVES, S. N. R.; CASON, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Lixiviação de Diuron, Hexazinone e Sulfometuron-Methyl em Formulação Comercial e Isoladamente em Dois Solos Contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 222–230, 2012.
- GARRETT, L. G.; WATT, M. S.; ROLANDO, C. A.; PEARCE, S. H. Environmental Fate of Terbutylazine and Hexazinone in a New Zealand Planted Forest Pumice Soil. **Forest Ecology and Management**, v. 337, p. 67–76, 2015.
- GUIMARÃES, A. C. D.; MENDES, K. F.; DOS REIS, F. C.; CAMPION, T. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Role of Soil Physicochemical

Properties in Quantifying the Fate of Diuron, Hexazinone, and Metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 12419–12433, 2018.

HABERHAUER, G.; PFEIFFER, L.; GERZABEK, M. H.; KIRCHMANN, H.; AQUINO, A. J. A.; TUNEGA, D.; LISCHKA, H. Response of Sorption Processes of MCPA to the Amount and Origin of Organic Matter in a Long-Term Field Experiment. **European Journal of Soil Science**, v. 52, n. 2, p. 279–286, 2001.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos** - Doq-Cgcre-008. 2016. Disponível em: Acesso em: 20/04/23

JASEMIZAD, T.; PADHYE, L. P. Simultaneous Analysis of Betrixaban and Hexazinone Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry in Aqueous Solutions. **MethodsX**, v. 6, p. 1863–1870, 2019.

LALAH, J. O.; MUENDO, B. M.; GETENGA, Z. M. The Dissipation of Hexazinone in Tropical Soils under Semi-Controlled Field Conditions in Kenya. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 44, n. 7, p. 690–696, 2009.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and Desorption Behavior of Herbicide Diuron on Various Chinese Cultivated Soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 462–468, 2010.

LUO, J.; CAI, L.; QI, S.; WU, J.; GU, X. S. Improvement Effects of Cytokinin on EDTA Assisted Phytoremediation and the Associated Environmental Risks. **Chemosphere**, v. 185, p. 386–393, 2017.

MACHADO, C. S.; ALVES, R. I.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A.; MARTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230–237, 2016.

MADALÃO, J. C.; PIRES, F. R.; NASCIMENTO, A. F.; CHAGAS, K.; CARGNELUTTI FILHO, A.; DE OLIVEIRA PROCÓPIO, S. Fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone em função do tempo de cultivo de *Canavalia ensiformis*. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 10, n. 1, p. 36–43, 2016.

MADALÃO, J. C.; SOUZA, M. F. DE; SILVA, A. A.; SILVA, D. V.; JAKELAITIS, A.; PEREIRA, G. A. M. Action of *Canavalia ensiformis* in Remediation of Contaminated Soil with Sulfentrazone. **Bragantia**, v. 76, p. 292–299, 2017.

MATZENBACHER, F. O.; VIDAL, R. A.; MEROTTO JR, A.; TREZZI, M. M. Fatores ambientais e fisiológicos que afetam a eficácia de herbicidas inibidores da

enzima protoporfirinogênio oxidase: Revisão de Literatura. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 457–463, 2014.

MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, Seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In: MENDES, K. F., SILVA, A. A. **Plantas Daninhas: Herbicidas**; Oficina de Textos: São Paulo v. 2, p. 7–56, 2022

MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; DE MATOS, A. K. A.; POSSAMAI, A. C. S.; TSCHOPE, M. C.; GOULART, B. F.; BEN, R. Seleção de Bioindicadores Para Monitoramento da mobilidade e persistência de herbicidas aplicados no solo. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 213–221, 2012.

MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; GOULART, M. O.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L. Leaching of a Mixture of Hexazinone, Sulfometuron-Methyl, and Diuron Applied to Soils of Contrasting Textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 1–9, 2016.

MENDES, K. F.; MASET, B. A.; MIELKE, K. C.; SOUSA, R. N. DE; MARTINS, B. A. B.; TORNISIELO, V. L. Phytoremediation of Quinclorac and Tebuthiuron-Polluted Soil by Green Manure Plants. **International Journal of Phytoremediation**, v. 23, n. 5, p. 474–481, 2021.

MIELKE, K. C.; BERTUANI, R. R.; PIRES, F. R.; COTTA, A. J. B.; EGREJA FILHO, F. B.; MADALÃO, J. C. Does *Canavalia ensiformis* Inoculation with *Bradyrhizobium* sp. Enhance Phytoremediation of Sulfentrazone-Contaminated Soil. **Chemosphere**, v. 255, p. e127033, 2020.

MONQUERO, P. A.; CÔRREA, M. C.; BARBOSA, L. N.; GUTIERREZ, A.; ORZARI, I.; HIRATA, A. C. S. Selection of Green Manure Species Aiming at Diclosulam Phytoremediation. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 127–135, 2013.

PAIVA, M. C. G.; MENDES, K. F. Phytoremediation Technique to Herbicides-Polluted Soils. In: MENDES, K. F. (Org.). 2021. **Pesticides in Agriculture and Environment**. Hooghly, West Bengal, India: Book Publisher International, v. 1, p. 45–57, 2021.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE - PPDB. **Hexazinone**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/384.htm>. Acesso em: 10 Jan. 2023.

PROCÓPIO, S. DE O.; SANTOS, J. B.; PIRES, F. R.; SILVA, A. A.; SANTOS, E. A.; CARGNELUTTI FILHO, A. Development of Bean Plants in Soil Contaminated with Trifloxysulfuron-Sodium after *Stizolobium Aterrimum* and *Canavalia ensiformis* Cultivation. **Planta Daninha**, v. 25, p. 87–96, 2007.

- QUEIROZ, S. do N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A. L. **Validação de Método, por CLAE, para determinação de hexazinone e diuron em solo. Sociedade Brasileira de Química**, 2006. 29p.
- RASTGORDANI, F.; OVEISI, M.; MASHHADI, H. R.; NAEIMI, M. H.; HOSSEINI, N. M.; ASADIAN, N.; BAKHSHIAN, A.; MÜLLER-SCHÄRER, H. Climate Change Impact on Herbicide Efficacy: A Model to Predict Herbicide Dose in Common Bean under Different Moisture and Temperature Conditions. **Crop Protection**, v. 163, p. 106097, 2023.
- RHODES, R. C. Soil Studies with Carbon-14-Labeled Hexazinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 311–315, 1980.
- ROWEN, D. J.; TEMPLEMAN, M. A.; KINGSFORD, M. J. Herbicide Effects on the Growth and Photosynthetic Efficiency of *Cassiopea maremetens*. **Chemosphere**, v. 182, p. 143–148, 2017.
- SANDERMANN JUNIOR, H. Higher plant metabolism of xenobiotics: the 'green liver' concept. **Pharmacogenetics**, v. 4, n. 5, p. 225-241, 1994.
- SANTOS, J. B. dos; PROCÓPIO, S. de O.; PIRES, F. R.; SILVA, A. A. da; SANTOS, E. A. DOS. Fitorremediação de solo contaminado com trifloxysulfuron-sodium por diferentes densidades populacionais de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis* (L). DC.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, p. 444–449, 2006.
- SANTOS, L. O. G. dos; de FREITAS SOUZA, M.; CHAGAS, P. S. F. das; da TEÓFILO, T. M. S.; FORMIGA, M. A. P.; CÁSSIA A. de M., R.; SILVA, D. V. Multivariate Analysis and Multiple Linear Regression as a Tool to Estimate the Behavior of Hexazinone in Brazilian Soils. **Environmental Monitoring and Assessment** v. 191, p. 1–11, 2019.
- SANTOS, L. O. G. dos; SOUZA, M. DE F.; das CHAGAS, P. S. F.; FERNANDES, B. C. C.; SILVA, T. S.; DALLABONA DOMBROSKI, J. L.; SOUZA, C. M. M.; SILVA, D. V. Effect of Liming on Hexazinone Sorption and Desorption Behavior in Various Soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183–1195, 2019.
- SANTOS, V. S.; JAKELAITIS, A.; PEREIRA, L. S.; de SOUSA, G. D.; de OLIVEIRA, G. S.; SILVA, J. N.; VASCONCELOS, S. M. A.; MARTINS, P. F. Selection of Tolerant Vegetable Species to Hexazinone Herbicide. **Nativa: Pesquisas Agrárias e Ambientais**. v. 7, n. 4, p. 389–395, 2019.
- SANTOS, V. S.; MARTINS, P. F.; BORGIO, L.; FARIA, P. S. A.; SILVA, C. F. da; JAKELAITIS, A. Selection of Microorganisms and Preparation of Inoculants with Potential Applications in the Remediation of Soil Contaminated with Hexazinone. **Ciência Rural**, v. 51, n. 6, p. e20200263, 2021.

- SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. Ed.10, Lawrence, KS, EUA, Weed Science Society of America, 10ed. p. 513. 2014.
- TEÓFILO da S., T. M.; MENDES, K. F.; FERNANDES, B. C. C.; DE OLIVEIRA, F. S.; SILVA, T. S.; TAKESHITA, V.; DE FREITAS SOUZA, M.; TORNISIELO, V. L.; SILVA, D. V. Phytoextraction of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-Methyl from the Soil by Green Manure Species. **Chemosphere**, v. 256, p. e127059, 2020.
- SILVA, C. C. da; DE FREITAS SOUZA, M.; de JESUS PASSOS, A. B. R.; SILVA, T. S.; da SILVA BORGES, M. P.; dos SANTOS, M. S.; SILVA, D. V. Risk of Environmental Contamination Due to the Hexazinone Application in Agricultural Soils in Northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. e00481, 2022.
- SOUSA, G. V.; PEREIRA, G. A. M.; TEIXEIRA, M. F. F.; FARIA, A. T.; PAIVA, M. C. G.; SILVA, A. A. Sorption and Desorption of Diuron, Hexazinone and Mix (Diuron+ Hexazinone) in Soils with Different Attributes. **Planta Daninha**, v. 36, p. e018176803, 2018.
- TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; ALONSO, F. G.; TORNISIELO, V. L. Effect of Organic Matter on the Behavior and Control Effectiveness of Herbicides in Soil. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019214401, 2019.
- THEODORO, S. H.; de PAULA MEDEIROS, F.; IANNIRUBERTO, M.; JACOBSON, T. K. B. Soil Remineralization and Recovery of Degraded Areas: An Experience in the Tropical Region. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 107, p. e103014, 2021.
- VAGI, M. C.; PETSAS, A. S. Recent Advances on the Removal of Priority Organochlorine and Organophosphorus Biorecalcitrant Pesticides Defined by Directive 2013/39/EU from Environmental Matrices by Using Advanced Oxidation Processes: An Overview (2007–2018). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. e102940, 2020.
- VAIL, A. W.; WANG, P.; UEFUJI, H.; SAMAC, D. A.; VANCE, C. P.; WACKETT, L. P.; SADOWSKY, M. J. Biodegradation of Atrazine by Three Transgenic Grasses and Alfalfa Expressing a Modified Bacterial Atrazine Chlorohydrolase Gene. **Transgenic Research**, v. 24, p. 475–488, 2015.
- VASCONCELO, S. M. A.; JAKELAITIS, A.; COSTA, M. L. M.; de OLIVEIRA, R. R. C.; SANTOS, V. S. Seleção de espécies tolerantes para a fitorremediação de solo contaminado com imazapic. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 19, n. 2, p. 149–158, 2020.
- VITI, M. L.; MENDES, K. F.; dos REIS, F. C.; GUIMARÃES, A. C. D.; SORIA, M. T. M.; TORNISIELO, V. L. Characterization and Metabolism of Bound Residues of

Three Herbicides in Soils Amended with Sugarcane Waste. **Sugar Tech**, v. 23, p. 23–37, 2021.

WANG, H.; WANG, C.; CHEN, F.; MA, M.; LIN, Z.; WANG, W.; XU, Z.; WANG, X. Modification to Degradation of Hexazinone in Forest Soils Amended with Sewage Sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199, p. 96–104, 2012.

WANG, X.; SIAL, M. U.; BASHIR, M. A.; BILAL, M.; RAZA, Q.-U.-A.; ALI RAZA, H. M.; REHIM, A.; GENG, Y. Pesticides Xenobiotics in Soil Ecosystem and Their Remediation Approaches. **Sustainability**, v. 14, n. 6, p. e3353, 2022.

ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; ALLAKHVERDIEV, S. I. Chemical Inhibitors of Photosystem II. **Russian Journal of Plant Physiology**, v. 68, p. 212-227, 2021.

3. CAPÍTULO 2. REMINERALIZADOR AUMENTA O POTENCIAL REMEDIADOR DE *Canavalia ensiformis* EM SOLOS COM RESÍDUOS DE DIURON?

RESUMO

O diuron tem potencial risco de contaminação ambiental devido a suas propriedades físico-químicas que interagem com diversos solos e persiste por longos períodos. A técnica de fitorremediação e o remineralizador de solo associados, pode ser útil para descontaminar solos afetados pelo diuron. Este estudo visou avaliar o papel do remineralizador na fitorremediação de solos Latossolo Vermelho e Cambissolo contaminados com diuron. Em cada vaso, foram colocados 7,5 kg de solo, com doses de 0, 4 e 8 t ha⁻¹ de remineralizador. O diuron foi aplicado em doses de 875 a 3500 g i.a. ha⁻¹, e a *Canavalia ensiformis* (feijão de porco) foi semeada. Após 120 dias após emergência – DAE, mediu-se altura (AT), diâmetro (DAM), trifólios (NT), área foliar (AF), matéria seca de raiz (MSR) e parte aérea (MSPA) aos 42 DAE, avaliou-se a injúria. Após a fitorremediação, o solo foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e por bioensaio com pepino *Cucumis sativus* (pepino) para detectar diuron. Aos 21 dias, mediu-se NI e MSPA do *Cucumis sativus*. No Latossolo Vermelho, não houve injúria e o remineralizador (4 t ha⁻¹) beneficiou o crescimento NT e AF da *Canavalia ensiformis* independente da dose de diuron. O diuron e o remineralizador não interferiram no desenvolvimento do DAM e MSR da *Canavalia ensiformis* mantendo os valores acima de 85%. No Cambissolo, doses de 875 a 2625 g i.a. ha⁻¹ de diuron, com 4 t ha⁻¹ ou sem de remineralizador, promoveram maiores DAM, NT, AF e MSR. Maior redução ocorreu com 3500 g i.a. ha⁻¹ de diuron e 8 t ha⁻¹ de remineralizador. Diuron foi detectado após 120 dias, sendo >LQ (0,073 mg kg⁻¹) em Cambissolo com 2625 g i.a. ha⁻¹ sem o remineralizador e 3500 g i.a. ha⁻¹, com ou sem remineralizador. A bioindicadora em Cambissolo apresentou NI e menor MSPA com o aumento das doses do diuron. No Latossolo Vermelho, não houve NI e a MSPA foi similar ao controle. Em geral, o remineralizador não potencializou a fitorremediação em solos contaminados com diuron, porém a *Canavalia ensiformis* foi capaz de fitorremediar altas concentrações de diuron, o que apoia o uso seguro desse herbicida para controle de plantas daninhas, minimizando impactos ambientais.

Palavras-chave: Herbicida não iônico. Resíduo de herbicida. Fitorremediação. HPLC. Espécies bioindicadoras.

DOES REMINERALIZER INCREASE THE REMEDIATION POTENTIAL OF *Canavalia ensiformis* IN SOILS WITH DIURON RESIDUES?

ABSTRACT

Diuron has a potential risk of environmental contamination due to its physicochemical properties, which interact with different soils and persist for long periods. The technique of phytoremediation and the associated soil remineralizer can be useful for decontaminating soils affected by diuron. This study aimed to evaluate the role of the rock powder in the phytoremediation of Oxisol and Inceptisol soils contaminated with diuron. In each pot, 7.5 kg of soil was placed, with doses of 0, 4 and 8 t ha⁻¹ of rock powder. Diuron was applied in doses of 875 to 3500 g a.i. ha⁻¹, and *Canavalia ensiformis* (jack bean) was sown. After 120 days, height (HT), diameter (DM), trefoils number (TN), leaf area (LA), root (DMR) and shoot dry matter (DMS) were measured at 42 days, injury level (IL) was assessed. After phytoremediation, the soil was analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and by bioassay with *Cucumis sativus* (pepino) to detect diuron. IL and DMS the *Cucumis sativus* were measured at 21 days. In the Oxisol, there was no IL and the remineralizer (4 t ha⁻¹) benefited the TN and LA growth of *Canavalia ensiformis* regardless of the dose of diuron. Diuron and the rock powder did not interfere in the development of DM and DMR of *Canavalia ensiformis*, keeping the values above 85%. In the inceptisol, doses of 875 to 2625 g a.i. ha⁻¹ of diuron, with or without 4 t ha⁻¹ of remineralizer, promoted higher DM, TN, LA and DMR. The greatest reduction occurred with 3500 g a.i. ha⁻¹ of diuron and 8 t ha⁻¹ of rock powder. Diuron was detected after 120 DAE, being >LQ (0.073 mg kg⁻¹) in Inceptisol with 2625 g a.i. ha⁻¹ without remineralizer and 3500 g a.i. ha⁻¹, with or without rock powder. The bioindicator in Inceptisol showed damage and lower DMS as the doses increased. In the Oxisol, there was no damage and the DMS was similar to the control. In general, the rock powder did not enhance phytoremediation in contaminated soils, but *Canavalia ensiformis* was able to phytoremediate high concentrations of diuron, which supports the safe use of this herbicide for weed control, minimizing environmental impacts.

Keywords: Non-ionic herbicide. Herbicide residue. Phytoremediation. HPLC. Bioindicator species.

3.1. INTRODUÇÃO

Entre 1990 a 2020 o consumo de herbicida apresentou crescimento exponencial na agricultura, no intuito de garantir maior quantidade e qualidade na produção (FAO, 2022). Por outro lado, o aumento do consumo desses produtos gera grandes problemas para o meio ambiente e a população, pois são encontrados resíduos de herbicidas em água (superfície e solo) e no solo (MATZRAFI et al., 2016; BILAL et al., 2019; MENDES et al., 2020). Os herbicidas do grupo químico das fenilureias estão entre os herbicidas mais utilizados na agricultura, como o diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia] e embora o consumo do diuron tenha retorno econômico o uso frequente do herbicida, aumentou a preocupação da população, devido relatos de contaminação no meio ambiente (LI et al., 2021).

No Brasil, o diuron é recomendado para a cultura da cana-de-açúcar, no controle de eudico e monocotiledônea em pré e pós-emergência de plantas daninhas (MORETTO et al., 2019; LI et al., 2021; MUENDO et al., 2021; ALBA et al., 2022). O diuron apresenta caráter não iônico e neutro de coeficiente de partição octanol-água ($K_{ow} = 2,87$) e coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono orgânico ($K_{oc} = 680 \text{ L Kg}^{-1}$), (PPDB, 2023). Esse herbicida atua na inibição do fotossistema II (FSII), que por sua vez inibe a fotossíntese pela ligação do herbicida Q_B na proteína D1, bloqueando o transporte de elétrons de Q_A para Q_B , interrompendo a fixação de CO_2 e a produção de ATP e $NADPH_2$, ou seja, bloqueando a transferência de elétrons no FSII, resultando em necrose e morte da planta (MENDES et al., 2022).

O diuron é quimicamente estável, persiste por mais de 229 dias nos solos e devido à pouca mobilidade no solo e baixa solubilidade água ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$), este herbicida permanece na camada superficial devido a maior afinidade com as partículas do solo e a MO (CALEGARI et al., 2018; CHEN e WANG, 2019; PPDB, 2023). Há mais de 40 anos, o diuron é utilizado em todo o mundo e estudos demonstraram que em concentrações de $0,05 - 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, o diuron pode causar efeito cancerígeno, mutagênico e neurotóxico em humanos e mamíferos, como também ser prejudicial para os peixes, plantas, invertebrados e algas de água doce em concentrações de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (ROCHA et al., 2013; BEHRENS et al., 2016;

MANONMANI et al., 2020).

Logo, o comportamento e disponibilidade do diuron no ambiente tornaram-se foco de pesquisa, especificamente porque o diuron passa por processos de transformação; e os seus metabólicos, como o 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) e 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea (DCPMU), por exemplo, apresentam efeitos ecotoxicológicos maiores que do composto parental (HUSSAIN et al., 2015; CHANG et al., 2022). Por outro lado, várias tecnologias surgiram para remover diuron do meio ambiente, seja por sorção física avançada, degradação fotocatalística, degradação química e tratamentos biológicos (CANLE LÓPEZ et al., 2005; GUIMARÃES et al., 2018; TEÓFILO et al., 2020; PARK e JHUNG, 2020). No entanto, ainda não existem estudos de fitorremediação de solos modificados por remineralizador e contaminados com diuron.

Técnicas de fitorremediação são feitas para mitigar os impactos negativos provocados por herbicidas como o diuron, para isso, são utilizadas espécies vegetais tolerantes e com boa absorção radicular e acúmulo de biomassa, como por exemplo a *Canavalia ensiformis* (feijão-de-porco), com histórico de fitorremediar os herbicidas como hexazinone, tebuthiuron, sulfentrazone e trifloxysulfuron-sodium (PROCÓPIO et al., 2007; FERRAÇO et al., 2017;; TEÓFILO et al., 2020; MENDES et al., 2021; SANTOS et al., 2021; FERREIRA et al., 2021). Logo, é possível que a fitorremediação tenha maior eficiência na absorção do herbicida com o auxílio de remineralizadores, por exemplo, o remineralizador modifica o pH do solo, influenciando na disponibilidade do herbicida, devido a remobilização dos herbicidas sorvidos nos coloides para a solução do solo (THEODORO et al., 2021).

O diuron é um herbicida que influencia na microbiota do solo, no potencial de injúria em culturas sensíveis como também na contaminação ambiental (ERIKSSON et al., 2007; GHENO et al., 2016; PRADO e AIROLDI; MORETTO et al., 2017; YOSSA et al., 2020; SILAMBARASAN et al., 2020). Estudar o comportamento do diuron em solos modificados por remineralizadores contribui para auxiliar na redução dos impactos negativos gerados pelo herbicida, logo surge a possibilidade de economia e segurança nos cultivos em sucessão para o produtor e maior eficiência agrônômica, pois com auxílio do remineralizador a planta absorve maior quantidade de herbicida do solo, assim, será possível a redução dos resíduos de diuron no solo como também, realizar aplicações nas doses do diuron recomendada para o controle de plantas daninhas com maior segurança, minimizando a contaminação ambiental e

agronômica, como o *carryover*. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do remineralizador no processo de fitorremediação de solos contaminados por diuron.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Área experimental e solos utilizados

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação no Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

Os solos utilizados no experimento foram coletados nos municípios de Rio Paranaíba, MG, Brasil (latitude: 19° 11' 39" S, longitude: 46° 14' 37" O) e Oratório, MG, Brasil (latitude: 20° 25' 5" S, longitude: 42° 47' 28" O), da camada de 0 a 20 cm, em área sem aplicação de herbicidas nos últimos três anos. Os solos de Rio Paranaíba e Oratório foram classificados como Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco arenoso) respectivamente, pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018).

A caracterização do solo modificado e não com remineralizador se encontra no capítulo 1 na Tabela 3. Logo, foi observado que pH apresentou pouca diferença com a presença do remineralizador em Latossolo Vermelho e em Cambissolo esses valores manteve-se constante. A MO do solo, foi maior em Latossolo Vermelho, mas em Cambissolo esses valores foram reduzidos com adição do remineralizador. O teor de P foi progressivamente maior no aumento da dose do remineralizador em Latossolo Vermelho e Cambissolo. O K apresentou alteração na dose de 4 t ha⁻¹ em ambos os solos, com redução de ~3% do teor inicial em Latossolo Vermelho e aumento de ~8% para Cambissolo. Os macronutriente Ca e Mg tiveram os valores alterados na adição do remineralizador. Enquanto o Latossolo Vermelho apresentou aumento do Ca de 2,18% com 8 t ha⁻¹ do remineralizador em relação ao solo não modificado, e em Cambissolo, esses valores foram 7,29% e 10,2%, respectivamente, em relação ao solo não modificado.

3.2.2. Delineamento experimental e tratamentos

O estudo foi composto por dois experimentos em que foi utilizada a espécie de feijão de porco (*C. ensiformis*) para o estudo de fitorremediação dos solos Latossolo Vermelho e Cambissolo contaminados por diuron e modificados com remineralizador no Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG. O experimento com Latossolo Vermelho e Cambissolo foram conduzidos em épocas iguais, no inverno de 2022, respectivamente. Os dois experimentos foram conduzidos em casa de vegetação e avaliados de maneira independente. O delineamento adotado nos experimentos foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial $3 \times 4 + 1$, o primeiro fator, foi constituído pelas doses 0, 4 e 8 t ha^{-1} do remineralizador. O segundo fator foi constituído pelas doses do diuron (0, 875, 1750, 2625 e $3500 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) mais o tratamento controle (sem aplicação do herbicida) com quatro repetições.

Para esse estudo, vasos de 7,5 kg foram revestidos com filme de polietileno para evitar perda por lixiviação do diuron aplicado. As doses do remineralizador adicionadas em cada vaso foram obtidas pela conversão da dose aplicada (4 e 8 t) para massa de solo de um hectare, considerando a camada de 0 – 20 cm (2.000.000 L), para massa de solo do vaso (7,5 kg). Para as doses de 4 e 8 t ha^{-1} , foram adicionadas 12 e 24 g do remineralizador por vaso, respectivamente. O remineralizador foi incorporado em toda a massa de solo. O remineralizador utilizado foi o KP Fértil® (Triunfo Mineração do Brasil, Carmo do Paranaíba – MG, Brasil), fonte dos nutrientes P_2O_5 (3%), K_2O (3%), CaO (4%), MgO (4%), MnO (0,32%), Fe (14,0%), Cu , Zn , Mo , B , Co e SiO_2 (35%), e pH 7,0.

Após 30 dias do acondicionamento dos solos nos vasos, período requerido para reação do remineralizador com o solo foi realizada a análise química e a aplicação do herbicida, logo depois foi realizado a semeadura de quatro sementes de *C. ensiformis* por vaso, espécie fitorremediadora do diuron (TEÓFILO et al., 2020). Nas análises o P, K, foram feitas com extrator Mehlich⁻¹. O Ca, Mg e Al^{3+} foi utilizado o extrator KCl (1 mol L^{-1}). A acidez potencial (H + Al) foi extraída em acetato de cálcio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a pH 7,0. A matéria orgânica (MO) foi quantificada pelo método de titulação Walkley-Black após oxirredução úmida. A aplicação foi realizada com pulverizador costal pressurizado por CO_2 , equipado com barra de duas pontas tipo TTI-110.02, espaçadas em 50 cm e mantido à pressão de trabalho de 196.133 Pa calibrado para aplicação de 150 L ha^{-1} de calda. As doses corresponderam a 0, 25, 50, 75, 100% da dose máxima do ingrediente ativo (i.a.) recomendada em bula pelo fabricante, e foram aplicadas em ordem crescente para evitar problemas de contaminação. No momento

da aplicação as condições ambientais estavam ideais, com temperaturas inferiores à 35°C, umidade relativa do ar superior a 60% e velocidade do vento de 4 km h⁻¹.

Após a semeadura, 7 dias após a emergência (DAE) das plântulas, foi realizado o desbaste deixando uma planta por vaso. A irrigação dos vasos ocorreu de forma programada uma vez ao dia durante 15 minutos, em todo o período de condução do experimento.

3.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria da *Canavalia ensiformis*

Quando as plantas atingiram o florescimento (final do experimento) 120 DAE para o diuron em Latosso Vermelho e Cambissolo, foram mensuradas através das avaliações biométricas as variáveis altura das plantas (AT) (cm), diâmetro (DAM) (mm), número de trifólios (NT), área foliar total (AF) (cm²), massa seca da parte aérea (MSPA) (g) e massa seca da raiz (MSR) (g). A AT foi medida com fita métrica, da superfície do solo até o meristema apical das plantas. O DAM foi avaliado na altura do primeiro nó com paquímetro digital. A AF foi avaliada com auxílio de um medidor de área foliar (Licor Equipamentos®, modelo LI – 3100, São Paulo, SP, Brasil). A MSPA e MSR foi obtida após coleta e secagem da biomassa remanescente da parte aérea e das raízes em estufa de circulação de ar forçada a 65°C por 72 h e pesagem em balança analítica (modelo SHIMADZU ATY 224, São Paulo, Brasil). As variáveis foram corrigidas para valores percentuais relativos aos vasos das plantas cultivadas com os substratos que não receberam aplicação dos herbicidas. O nível de injúria (NI) foi avaliado aos 42 DAE por meio de avaliação visual, comparado ao tratamento controle, em que 0 representa ausência de injúria e 100 a morte da planta.

3.2.4. Análise de resíduos bioindisponível de diuron na solução do solo com bioensaio

Após as avaliações biométricas, potes de plásticos de 300 g foram preenchidos com o solo coletado dos vasos que foram cultivados com a espécie fitorremediadora para indicar a presença de diuron e possíveis diferenças na eficiência do processo de fitorremediação por *C. ensiformis*. A seguir foi feito a semeadura de cinco sementes por vaso das espécies bioindicadoras do diuron. Foi utilizada a espécie de *Cucumis sativus* (pepino) para indicar o diuron (MENDES et al., 2012 e 2013; MADALÃO et al.,

2016). Foram realizados dois experimentos (um herbicida x dois tipos de solo) em casa de vegetação utilizando delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições.

Os potes receberam irrigação programada diariamente, durante 15 minutos em todo o período de condução do experimento. O NI e a MSPA das plantas bioindicadoras foram avaliados aos 21 – DAE das plântulas semelhante a metodologia adotada para *C. ensiformis*. A MSPA das plantas foi corrigida para valores percentuais relativos à MSPA das plantas cultivadas com os substratos que não receberam aplicação dos herbicidas.

3.2.5. Análise de resíduo de diuron por cromatografia líquida de alta eficiência

Na análise de resíduo por cromatografia líquida, outra amostra foi retirada e armazenada no freezer (modelo H400, Curitiba, PR, Brasil) -20°C para conservação do herbicida. O instrumento utilizado para quantificar os herbicidas no solo foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), (modelo Shimadzu LC 20AT, Shimadzu, Tokyo, Japão) equipado com um detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD M20A) e uma coluna de aço inoxidável C25 (Shimadzu VPODS Shimpack 250 mm× 4,6 mm di, 5 µm tamanho da partícula).

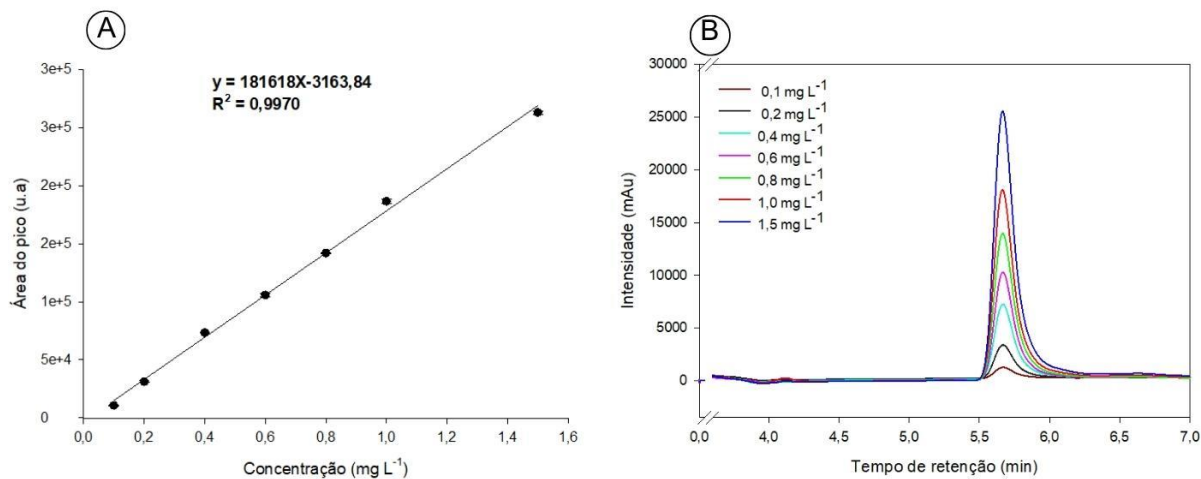
3.2.6. Validação do método cromatográfico

O método foi validado segundo os parâmetros de linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), seletividade, exatidão e precisão (INMETRO, 2016). As condições da análise cromatográfica foi fase móvel água e acetonitrila 40:60 (v/v), fluxo de 1,00 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, comprimento de onda de 254 nm e temperatura de coluna de 30°C.

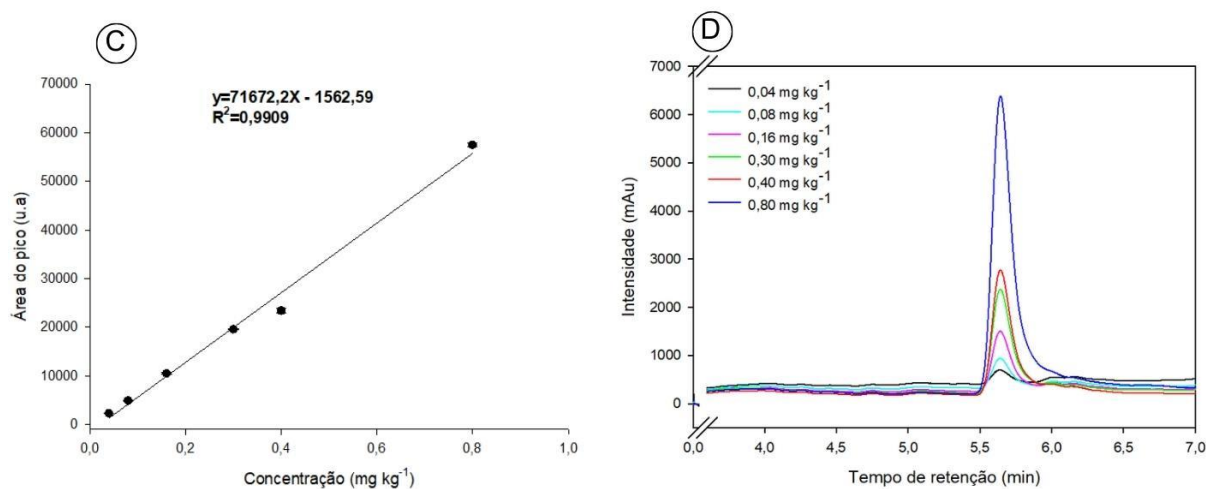
A linearidade foi avaliada utilizando sete concentrações do padrão de diuron (98,0% de pureza, Sigma-Aldrich, Buchs, Suíça) diluídas em metanol (CH₃OH) (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; e 1,5 mg L⁻¹) (Figura 11A). Outra curva foi preparada fortificando os solos Latosso Vermelho e Cambissolo com concentrações de 0,04; 0,08; 0,16; 0,3; 0,4; 0,8 mg kg⁻¹ (Figuras 11C e 11E). Cada concentração foi realizada em triplicata. O método apresentou boa linearidade, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9909

em Latossolo Vermelho e 0,9951 em Cambissolo. O tempo de retenção (tR) do diuron foi de 5,56 min (Figuras 11B, 11D e 11F).

Metanol



Latossolo Vermelho



Cambissolo

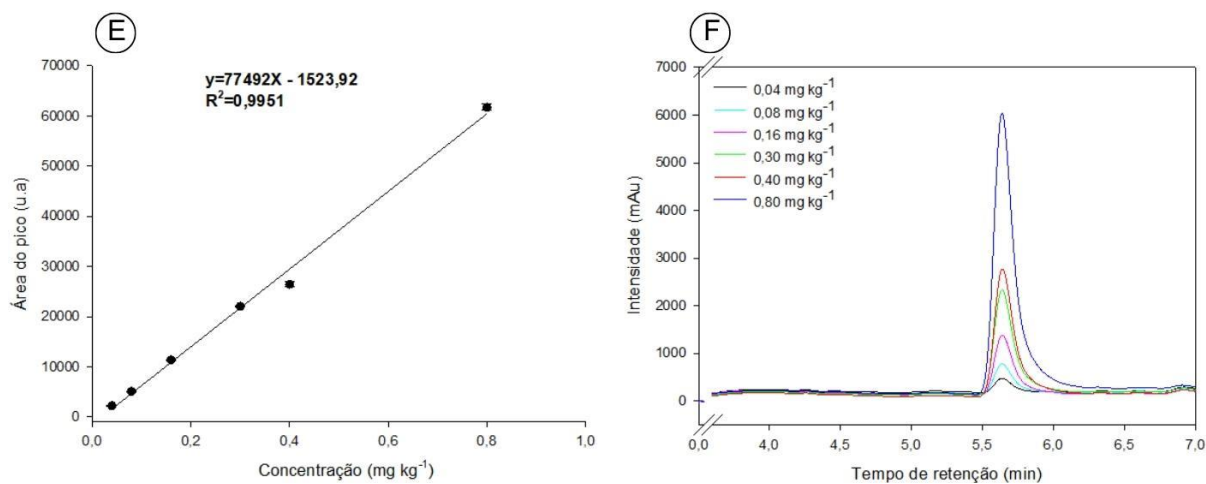


Figura 11. Curva analítica do diuron e cromatograma ampliado no tempo de retenção em metanol (A, B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F), obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O LD e LQ foram calculados pelas equações 1 e 2, respectivamente, e os parâmetros das equações foram retirados da curva de linearidade das Figuras 11A; 11C e 11E.

$$LD = \frac{(3,3)(s)}{S} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{(10)(s)}{S} \quad (2)$$

Em que:

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

Os LQ e LD foram de 0,032 e 0,107 mg L⁻¹ em metanol, 0,029 e 0,096 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho, 0,022 e 0,073 mg kg⁻¹ em Cambissolo.

A seletividade foi analisada por meio da comparação dos cromatogramas sobrepostos da matriz dos solos na ausência e presença do padrão de diuron seguindo a metodologia descrita por Queiroz et al. (2006). Para o estudo de seletividade, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocadas em todos falcon de 50 mL e fortificadas com 1 mL de solução contendo o padrão de diuron diluído em metanol na concentração de 1,5 mg L⁻¹. Amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo sem fortificação do herbicida também foram preparadas como controle. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas e deixadas em repouso no escuro para evaporação do metanol. Na extração do herbicida, foram adicionados 10 mL de metanol em cada tubo falcon. Os tubos foram colocados em agitação vertical a uma temperatura de 27 ± 2°C por 3 h e centrifugados na centrífuga digital (Kasvi, K14-0815P, Paraná, Brasil) à 4000 rpm por 7 min. O sobrenadante foi removido com pipeta volumétrica, filtrado em filtro Milipore com membrana de PTFE de 0,45 µm e

armazenado em *vials* com capacidade de 1,5 mL. Os *vials* foram analisados no HPLC. Devido a ausência de interferentes na matriz do Latossolo Vermelho e Cambissolo, o método foi considerado seletivo (Figura 12).

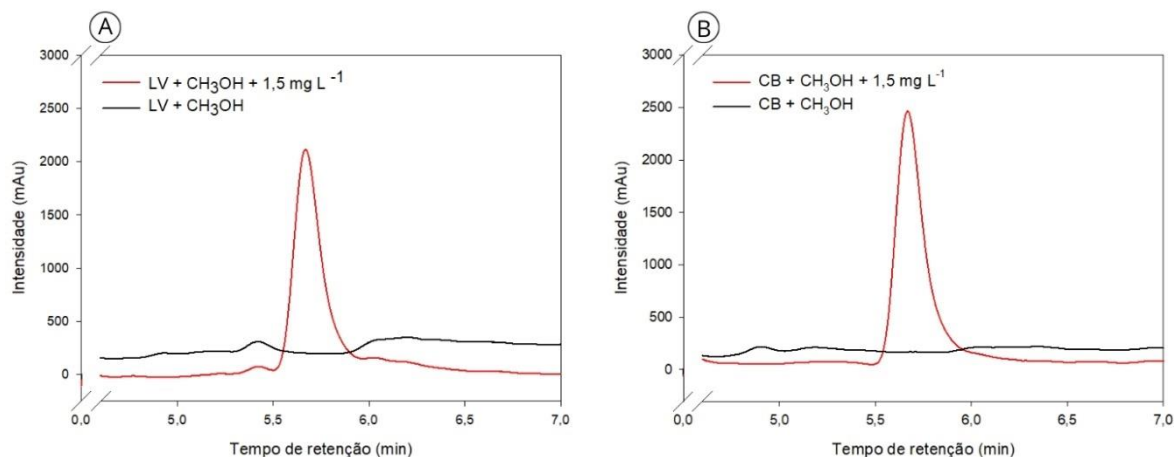


Figura 12. (A) Cromatograma do Latossolo Vermelho e (B) Cambissolo fortificados com diuron ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$). tR de 5,56 min.

A análise de exatidão do método foi realizada através de ensaios de recuperação. Para os ensaios de recuperação, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocadas em tubos falcon de 50 mL e fortificadas com 1 mL de solução contendo o padrão de diuron diluído em metanol nas concentrações de 0,08; 0,16 e 0,30 mg kg^{-1} . Todas as amostras foram realizadas em triplicatas. Após a extração do herbicida, os *vials* foram analisados no HPLC para quantificar o percentual de recuperação (R) do método, que é a relação entre as concentrações extraídas e as concentrações fortificadas nas amostras.

A precisão intermediária foi demonstrada por meio do coeficiente de variação (CV%) calculado para três medições realizadas em dias diferentes e em três níveis de concentração (0,08; 0,16 e 0,30 mg kg^{-1}). O método de extração obteve boa exatidão e precisão para os dois solos, mostrando está dentro dos padrões exigidos pela ANVISA (2012) e INMETRO (2016) que são de 80-120% para recuperação e <20% o CV da precisão. A exatidão foi de 80,25 a 89,60% para o Latossolo Vermelho e de 93,41% a 102,88% para o Cambissolo. O CV da precisão ficou abaixo de 20% no Latossolo Vermelho e Cambissolo (Tabela 4).

Tabela 4 Exatidão e precisão do método de extração do diuron adotado em amostras de Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco-arenoso) fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.

Concentração aplicada (mg kg ⁻¹)	Precisão		Exatidão	
	CV (%)		R (%)	
	Latossolo Vermelho	Cambissolo	Latossolo Vermelho	Cambissolo
0,08	6,78	7,22	80,25	93,69
0,16	6,78	5,83	82,94	93,41
0,30	6,68	7,95	89,60	102,88

CV = coeficiente de variação. R = recuperação do herbicida.

3.2.7. Análises estatísticas dos dados

Os dados biométricos de *C. ensiformis* (ALT, DAM, NT, AF, MSR e MSPA) e de NI foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e quando significativos para interação entre os fatores, as médias foram analisadas com regressões múltiplas, e para os dados não significativos para interação, as médias dos fatores isolados foram analisadas pelo teste de média Tukey ($p < 0,05$) com barras representando o erro padrão ($\pm EP$) da média ($n=4$). Os dados de NI e MSPA do bioensaio de resíduo também foram analisados pelo teste de média Tukey e com barras representando o erro padrão ($\pm EP$) da média ($n=4$). As análises de regressões múltiplas e o teste de Tukey foram realizadas no programa R Studio (versão 4.2.0, Team R Core, 2022). Os gráficos foram confeccionados com auxílio do programa SigmaPlot, (versão 14.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, Califórnia, EUA).

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Análises biométricas e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Latossolo Vermelho

Em Latossolo Vermelho, independente da dose de diuron aplicada e dose do remineralizador não foram observadas injúrias na planta fitorremediadora de *C.*

ensiformis aos 42 DAE. Logo, o remineralizador não interferiu no comportamento do diuron (Figura 13).



Figura 13. Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformis* quando submetida a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho aos 42 dias após emergência (DAE).

Não houve interação entre os fatores doses de herbicida e doses do remineralizador para todas as variáveis analisadas AT ($F = 1,04$, $p = 0,41$), DAM ($F = 1,20$, $p = 0,32$), NT ($F = 0,50$, $p = 0,80$), AF ($F = 1,44$, $p = 0,22$), MSPA ($F = 0,84$, $p = 0,54$) e MSR ($F = 1,20$, $p = 0,32$) a 5% de probabilidade em Latossolo Vermelho (Figura 14). Neste mesmo solo, o remineralizador não teve influência no comportamento do diuron e nas variáveis AT, DAM e MSR (Figuras 14A, 14B e 14F) e o DAM e MSR foram as únicas variáveis sem interferência de ambos os fatores de

estudos, com valores relativos acima de 85% (Figuras 14B e 14F). Nas doses de 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹ de diuron, foi observado redução da AT de ~95% (Figura 14A). A espécie apresentou bom crescimento do NT e AF na presença de 4 t ha⁻¹ do remineralizador, independente da dose do herbicida, mas a dose de 8 t ha⁻¹ do remineralizador foi capaz de reduzir a MSPA com doses de até 2625 g i.a. ha⁻¹ de diuron (Figuras 14C, 14D, e 14E).

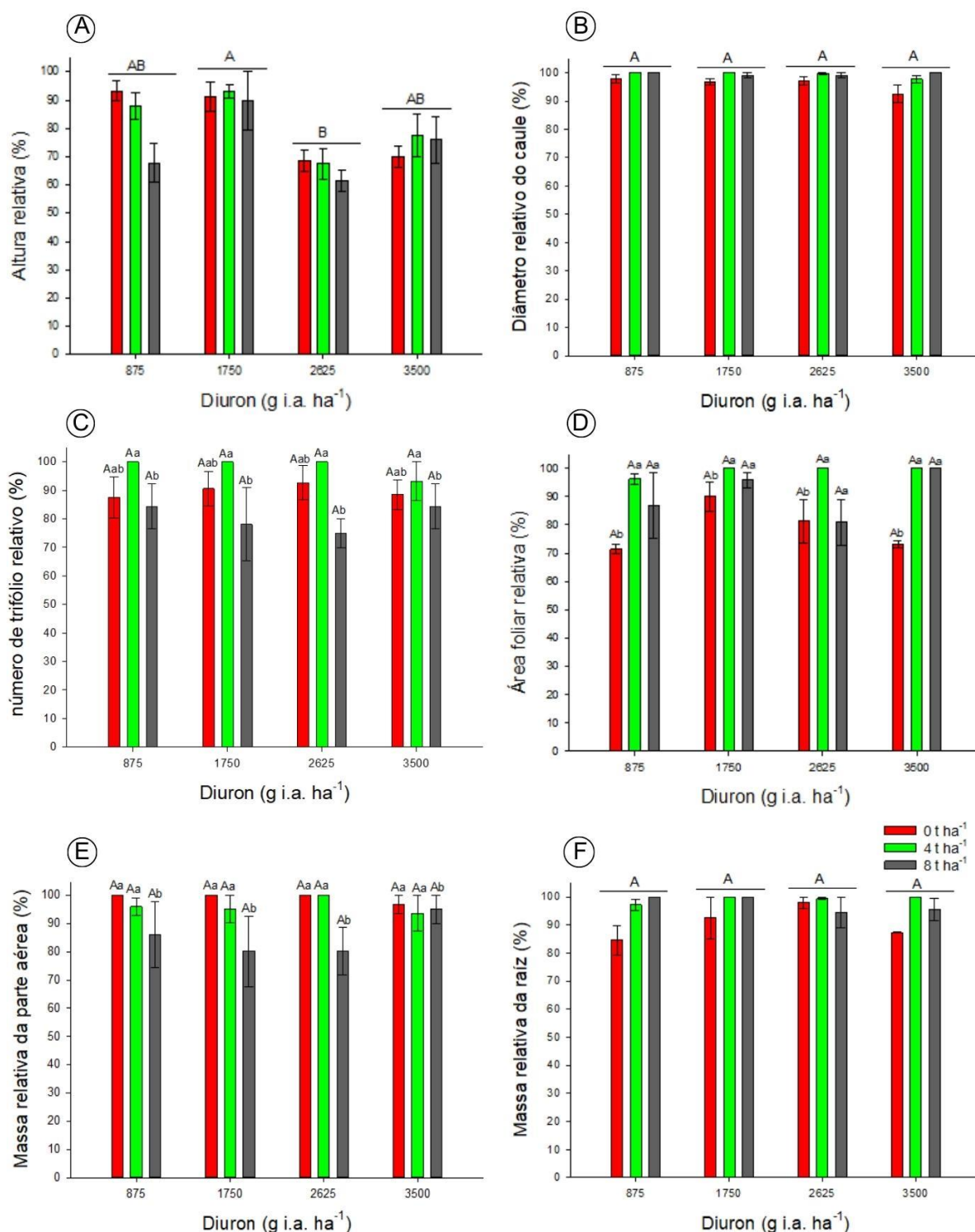


Figura 14. Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E) e massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). * Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula representa a diferença entre doses de diuron e minúsculas doses do remineralizador, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

3.3.1.1. Análise de resíduo de diuron com bioensaio em Latossolo Vermelho

Aos 21 DAE da espécie *C. sativus*, no Latossolo Vermelho contaminado com diuron a mais de 120 dias, não apresentaram NI, independente da presença de diferentes doses de diuron e do remineralizador. Isso pode estar atribuído baixa mobilidade do diuron em solos com alto teor de argila e MO fazendo com que o herbicida fique retido pelas partículas dos solos, não apresentando biodisponibilidade do herbicida para absorção pelas raízes da planta (Figura 15).

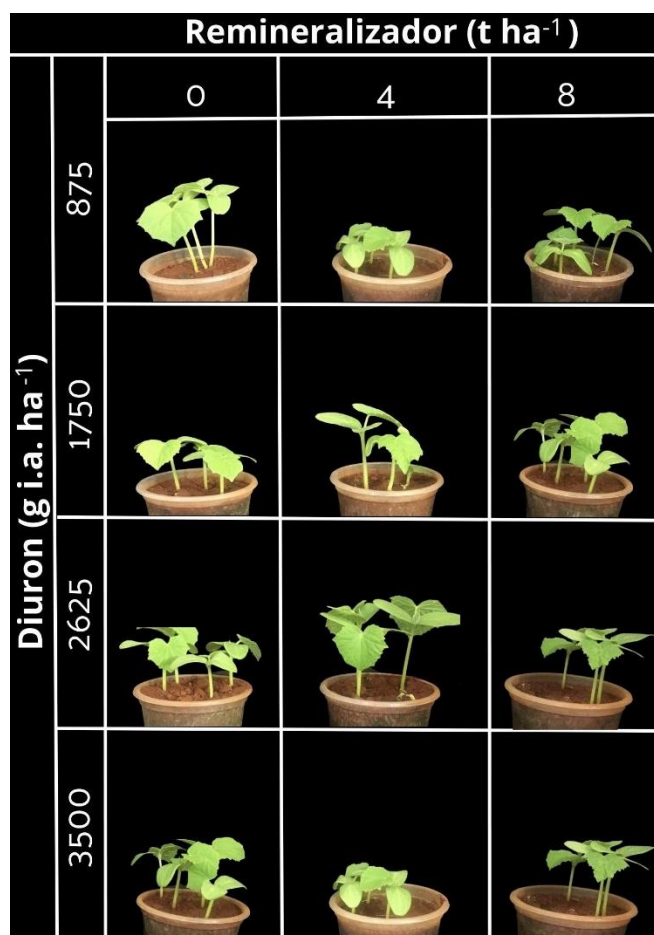


Figura 15. Comparação visual da espécie *Cucumis sativus* quando submetido a diferentes doses de diuron e doses do remineralizador em mais de 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho.

Não houve diferença entre os fatores dose de herbicida e dose do remineralizador ($F = 0,30$, $p = 0,92$) na MSPA do *C. sativus* em Latossolo Vermelho. O remineralizador e as doses de diuron não influenciaram no comportamento da MSPA aos 21 DAE quando o solo estava contaminado pelo herbicida a mais de 120 dias (Figura 16).

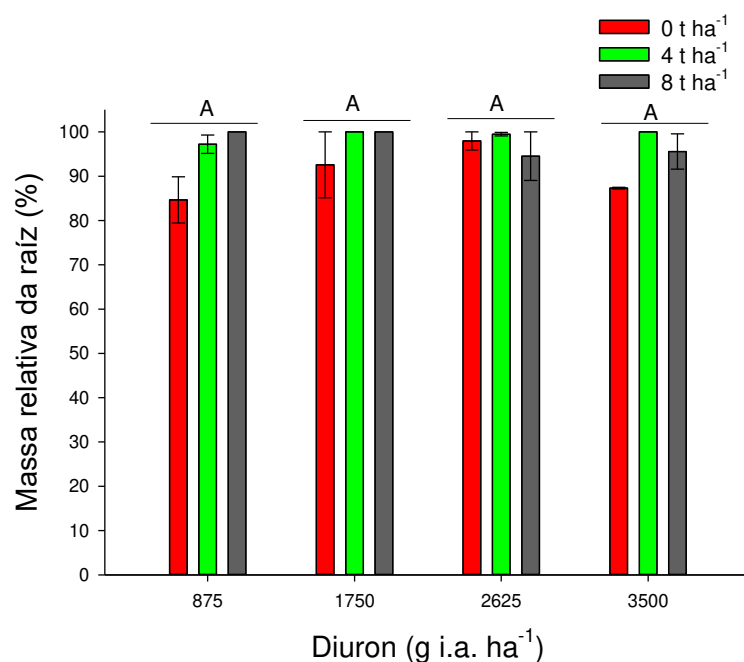


Figura 16. Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência, cultivado em solo previamente com resíduos de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Latossolo Vermelho. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

3.3.2. Análise biométrica e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Cambissolo

As doses de diuron não causaram NI aos 42 DAE na *Canavalia ensiformis*, como também, não foram observados a influência do remineralizador em danos na planta fitorremediadora quando incorporados ao Cambissolo. (Figura 17).

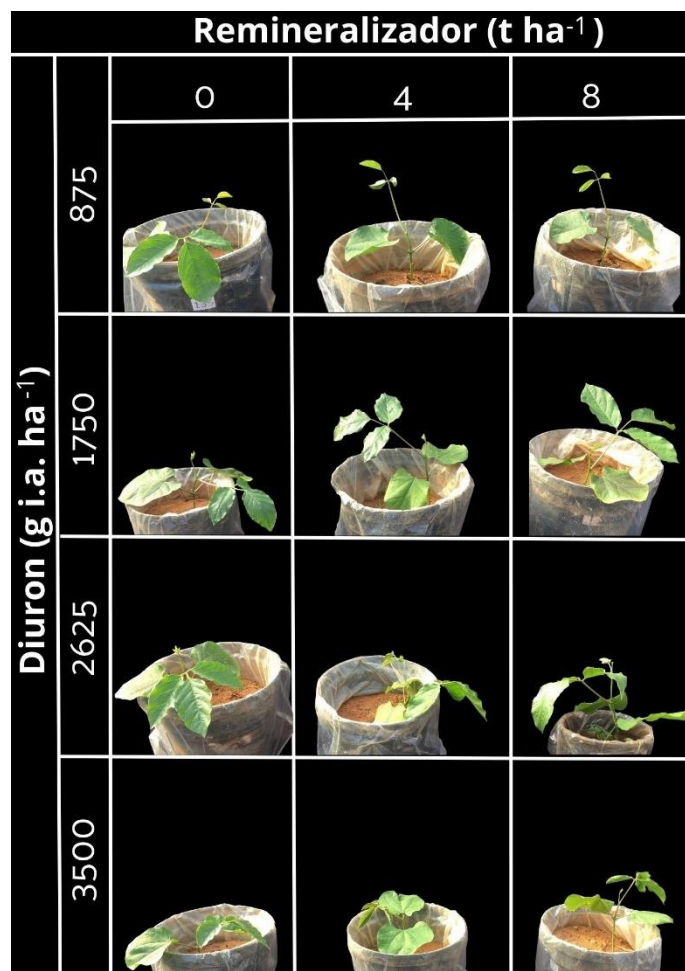


Figura 17. Comparação visual da espécie *Canavalia ensiformes* quando submetido a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo aos 42 dias após emergência (DAE).

Houve interação entre os fatores de estudo (doses do herbicida e doses do remineralizador) nas variáveis AT ($F = 5,08$, $p = 0,029$), DAM ($F = 39,11$, $p = 1,42 \times 10^{-7}$), NT ($F = 20,13$, $p = 5,13 \times 10^{-5}$), AF ($F = 20,43$, $p = 4,62 \times 10^{-5}$), MSPA ($F = 10,65$, $p = 0,002$), MSR ($F = 38,02$, $p = 1,92 \times 10^{-7}$) a 5% de probabilidade (Figura 18). No Cambissolo, o remineralizador influenciou no comportamento do diuron e nas variáveis biométricas. Na maior dose de diuron (3500 g i.a. ha⁻¹), foram observados os menores valores das variáveis AT, DAM, NT, AF, MSPA, MSR (Figura 18A). As doses de 875 a 2625 g i.a. ha⁻¹ do diuron no solo sem e 4 t ha⁻¹ do remineralizador promoveram maior desenvolvimento do DAM com valores acima de 80%, enquanto as variáveis NT, AF, MSR acima de 60% (Figuras 18B, 18C, 18D, 18F). A dose de 4 t ha⁻¹ do remineralizador, independente das doses do herbicida, proporcionou menores valores de AT (Figura 18A)

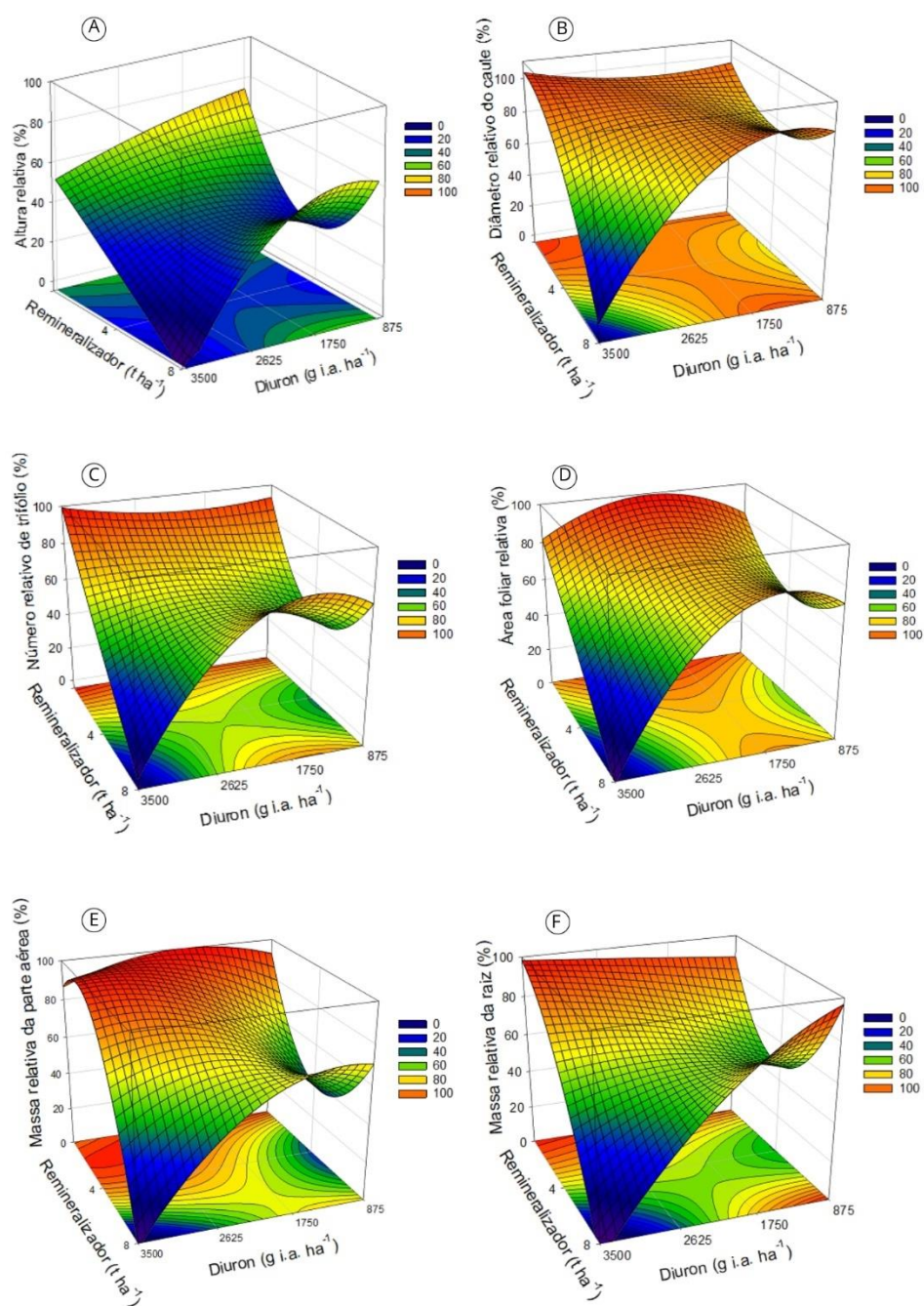


Figura 18. Altura da planta (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E), massa seca da raiz (F) do feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) submetidos a diferentes doses de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo.

3.3.2.1. Análise de resíduo de diuron com bioensaio em Cambissolo

Não houve interação entre as doses de herbicida e doses do remineralizador (Figura 19) no NI da *C. sativus* ($F = 1,37$, $p = 0,23$). O remineralizador não influenciou no NI da planta, mas foram observados níveis de injúria de até ~40% na maior dose (3500 g i.a. ha⁻¹) de diuron na *C. sativus* em Cambissolo, aos 21 DAE, após 120 dias da aplicação do herbicida.

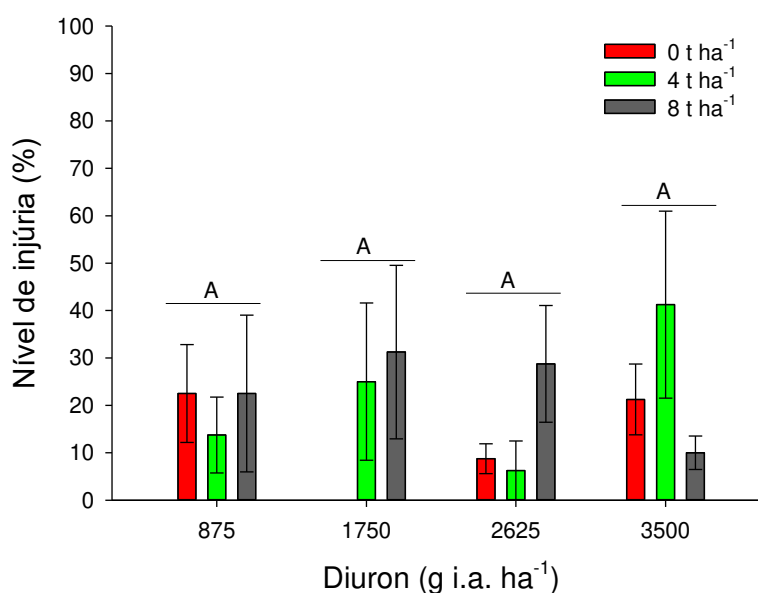


Figura 19. Nível de injúria (NI) (%) de *Cucumis sativus*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

Houve interação entre os dois fatores de estudo (doses do herbicida e doses do remineralizador ($F = 2,88$, $p = 0,02$). Foi observado que a dose de 2625 g i.a. ha⁻¹ com a dose de 4 t ha⁻¹ do remineralizador e a maior dose (3500 g i.a. ha⁻¹) sem o remineralizador proporcionaram menores acúmulo de MSPA em *C. sativus* aos 21 DAE e mais 120 dias das aplicações do diuron no estudo de fitorremediação (Figura 20).

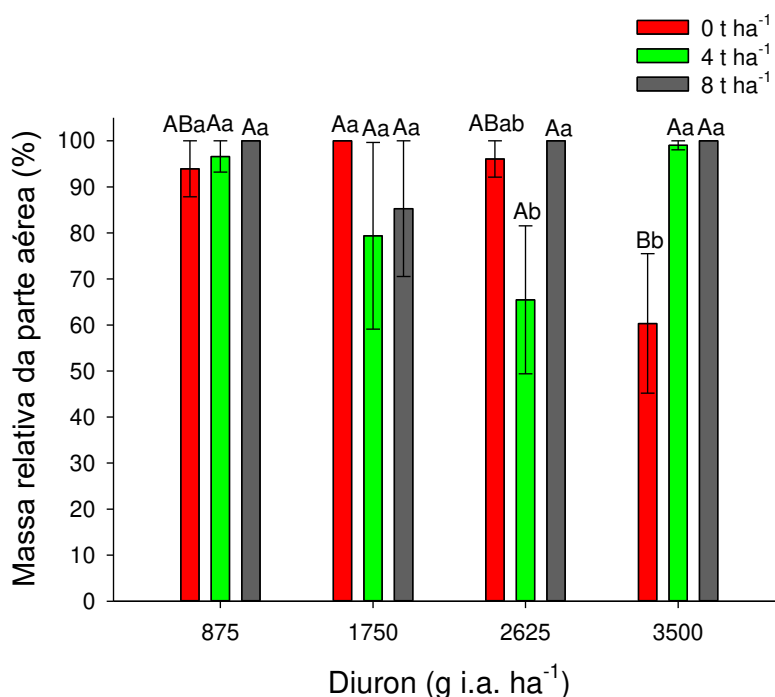


Figura 20. Massa seca da parte aérea de *Cucumis sativus* (% em relação à testemunha), 21 dias após emergência, cultivado em solo previamente com resíduos de diuron (875, 1750, 2625 e 3500 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. Colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

3.3.3. Quantidade de resíduo de diuron analisado por cromatografia líquida de alta eficiência

Ao contrário do que foi evidenciado no bioensaio com a *C. sativus* em que não foi detectado nível de injúria nas plantas, neste estudo foi detectado resíduos de diuron no Latossolo Vermelho e Cambissolo após o período de 120 dias das aplicações do herbicida no estudo de fitorremediação (Tabela 5). No Latossolo Vermelho, as concentrações foram detectadas < LQ (0,096 mg kg⁻¹). No Cambissolo, as concentrações também foram detectadas, mas apenas na dose de 2625 g. i.a. ha⁻¹ sem o remineralizador (0,08 mg kg⁻¹) e na maior dose (3500 g i.a. ha⁻¹) com e sem adição do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹), foram quantificadas aos 120 DAE (0,11; 0,08 e 0,09 mg kg⁻¹) > LQ (0,073 mg kg⁻¹) respectivamente. Tais resultados representam redução de ~97,16% em relação a maior dose inicialmente aplicada correspondendo a 3,297 mg kg⁻¹ Logo, esses fatores podem estar relacionados a maior sorção do herbicida em solos com maior teor de MO e CTC, tornando-o

indisponível para absorção radicular sendo possível a sua detecção por métodos analíticos.

Tabela 5. Detecção de resíduos de diuron por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) após 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho e Cambissolo.

Solos – doses do remineralizador	Doses de diuron (g i.a. ha ⁻¹)				LQ (mg kg ⁻¹)
	875	1750	2625	3500	
	Concentração encontrada (mg kg ⁻¹) (HPLC)				
Latossolo Vermelho – 0 t ha ⁻¹	0,03	0,03	0,03	0,06	
Latossolo Vermelho – 4 t ha ⁻¹	0,03	0,03	0,04	0,08	0,096
Latossolo Vermelho – 8 t ha ⁻¹	0,04	0,04	0,04	0,06	
Cambissolo – 0 t ha ⁻¹	0,04	0,04	0,08*	0,11*	
Cambissolo – 4 t ha ⁻¹	0,05	0,04	0,04	0,08*	0,073
Cambissolo – 8 t ha ⁻¹	0,03	0,04	0,04	0,09*	

*Concentração de resíduo detectado > LQ.

3.6. DISCUSSÃO

Os solos modificados com remineralizadores, melhoraram as propriedades físicas e químicas do solo, como a fertilidade. Por outro lado, o remineralizador pode influenciar na capacidade de retenção do herbicida nos solos, devido a modificação do pH do meio, por exemplo, de acordo com o pKa do herbicida e o pH do solo, a molécula pode estar mais ou menos biodisponível na solução do solo (REFATTI et al., 2014). O diuron é herbicida não iônico, mas Fontecha-Câmara et al. (2007) e Castro Neto et al. (2017) demonstraram que este herbicida foi capaz de receber prótons comportando-se como cátions, quando o pH do meio estava < 6. Nesse estudo, foi observado que em Latossolo Vermelho independente da presença do remineralizador, o pH do meio foi acima de 6, já em Cambissolo o pH foi menor que 6, isso significa que em Cambissolo o herbicida pode ter sido facilmente sorvido pelos colóides do solo.

As propriedades do solo como a MO e CTC são importantes para determinação da sorção do diuron, por isso, os solos com baixos teores dessas propriedades tem menor capacidade de sorver esse herbicida (ANTONIOUS et al., 2014; GUIMARÃES et al., 2018). A maior sorção do diuron foi observada no estudo desenvolvido por Chagas et al. (2020), que quando avaliaram o aumento do pH, Ca²⁺ e Mg²⁺ na alteração do diuron em diferentes solos, os autores perceberam que as interações

estabelecida entre diuron e a MO como pontes de hidrogênio (EL-NAHHAL e HAMDONA, 2017), forças de Van der Waals (FONTECHA-CÂMARA et al., 2007), aumentaram a estabilidade da ligação, logo, a dessorção do diuron foi menor. A MO em Latossolo Vermelho variou de 3,81 a 3,64% entre 0 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador apresentando CTC entre 9,06 e 9,24 cmol_c dm⁻³, enquanto em Cambissolo variou de 0,33 a 0% a MO com CTC entre 2,80 e 3,30 cmol_c dm⁻³ (Tabela 3), isso pode ter acontecido porque o aumento do pH pode ter elevado a hidrofobicidade da MO e consequentemente o aumento da CTC em Latossolo Vermelho, tornando o herbicida mais sorvido, enquanto em Cambissolo o diuron ficou mais disponível, isso pode explicar o não aparecimento de injúria na espécie bioindicadora (*Cucumis sativus*) em Latossolo Vermelho e injúrias em Cambissolo. Logo, o diuron por ser uma molécula não iônica, o que lhe confere característica hidrofóbica, favorece a sorção à fração orgânica do solo, por ligações mais estáveis e de maior energia em relação à compostos minerais (EL-NAHHAL et al., 2013). Segundo Matos et al. (2020), os maiores teores de MO e CTC do solo de textura média (MO de 1,1 % e CTC de 71 mmol_c dm⁻³) e de textura argilosa (MO de 2,3 % e CTC de 83 mmol_c dm⁻³) contribuíram para uma maior adsorção do diuron quando comparado ao solo arenoso (MO de 0,6 % e CTC de 44 mmol_c dm⁻³).

Outras propriedades do solo que podem ter contribuído para maior sorção do diuron, são os macronutrientes Ca²⁺ e Mg²⁺ com maiores teores observados em Latossolo Vermelho, com valor mais acentuado na dose de 8 t ha⁻¹ do remineralizador (5,04 cmol_c dm⁻³) e menores em Cambissolo, proporcionando menor solubilidade do herbicida em condições de maiores concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ aumentando a afinidade do herbicida para regiões hidrofóbicas do solo e elevando a capacidade de sorção (CHAGAS et al., 2020). Além disso, o diuron por apresentar dois átomos de cloro ligados ao anel aromático permite a formação de sítios eletronegativos capazes de atrair cátions, como em Latossolo Vermelho, pois é possível que cátions bivalentes possam interagir com os herbicida, como por exemplo, formando complexos cátions-herbicida-cátions ou cátions-herbicidas, com alta estabilidade, por isso, o diuron pode ser mais fortemente sorvido (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2010; SMERNIK e KOOKANA, 2017).

Assim como as propriedades dos solos, o período de condução do experimento influencia na maior ou menor disponibilidade do diuron. Em Latossolo Vermelho o diuron não apresentou sintomas visíveis em *C. ensiformis* e apresentou valores

relativos acima de 80% para DAM, MSPA e MSR. Esse comportamento se deve as condições ambientais, uma vez que o experimento foi conduzido no inverno e herbicidas inibidores do PSII como o diuron, em baixas temperaturas apresenta baixa solubilidade, mostrando maior tendência à sorção do herbicida pelos solos (LIU et al., 2010). Outra razão para esses resultados em Latossolo Vermelho seria o maior teor de MO e argila, que são as principais chaves de sorção do diuron nos solos, tornando-o indisponível para absorção radicular da planta (GIORI et al., 2014; GUIMARÃES et al., 2018). Por outro lado, não foram observados NI em Cambissolo, mas as variáveis foram reduzidas a valores relativos a 40% logo, mesmo o diuron não causando danos visíveis na espécie, o herbicida pode causar interrupção na produção de fotoassimilados como também, influenciar no crescimento de espécies tolerantes como a *C. ensiformis* (SUN et al., 2020). Este efeito foi visto na mesma espécie quando aplicado hexazinone também pertencente ao inibidor do PSII, foi observado que houve perda na matéria seca (MS) mas sem sintomas visíveis do herbicida na planta (TEÓFILO et al., 2020)

Poucos são os estudos relacionados a fitorremediação da *C. ensiformis* em solos contaminados com diuron, logo, no estudo de Teófilo et al. (2020) foi realizado o estudo de fitoextração de solos contaminados por diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl por espécies de adubo verde no qual concluíram que a presença do diuron reduziu a massa seca da *C. ensiformis* sendo essa espécie relativamente tolerante ao diuron. Logo, resultados diferentes foram observados em nosso estudo, em que foi possível confirmar maior acúmulo de massa seca entre as doses de 875 e 2625 g i.a. ha⁻¹ e tolerância ao herbicida independente da dose de campo aplicada. Esses comportamentos são desejáveis para espécies fitorremediadoras, possibilitando seu uso para descontaminação de outros herbicidas. Por outro lado, foi observado sintomas de diuron na espécie bioindicadora (*C. sativus*) semeada em Cambissolo com NI abaixo de ~50% (Figura 19). Os principais sintomas visualizados em *C. sativus* foi coloração verde-clara, seguida de necrose e clorose. A absorção do diuron ocorre pelas raízes, sendo baixa sua absorção foliar e como um herbicida sistêmico, com translocação feita pelo xilema, o NI observado em espécies sensíveis à esse herbicida, como o *C. sativus*, é causada pela inibição da fotossíntese e da formação de espécies reativas de oxigênio, seguido de dano celular (RADWAN et al., 2019, MENDES et al., 2022).

A quantidade de resíduos do diuron extraído em mais de 120 dias das aplicações do herbicida (DAA), foram abaixo do LQ em Latossolo Vermelho e Cambissolo, exceto na dose de 2625 g i.a. ha⁻¹ sem o remineralizador e na maior dose do diuron sem e com a adição do remineralizador em Cambissolo, foi observado a quantidade acima do LQ. Esses resultados estão relacionados a elevada sorção do herbicida, o que torna o diuron não biodisponível no solo para absorção radicular. Por isso, a MO do solo é considerada o ponto principal de fixação de resíduos químicos e inativação de herbicidas, como o diuron (WEBER et al., 2004) Segundo Guimarães et al. (2018), o maior teor de MO do solo, aumentaria a população microbiana e a atividade que degradaria o herbicida, mas por outro lado, a maior quantidade de MO aumentaria a sorção do diuron com o solo e tornaria indisponível para degradação, como também, para absorção pelas raízes das plantas. No estudo desenvolvido por Agbaogun e Fischer (2020), a sorção de herbicidas fenilureias em solos tropicais foi fortemente correlacionada aos teores de MO, em que foi observado pelos autores que solos com baixo teor de MO, teve relação negativa e positiva quando os teores aumentavam.

No geral, o comportamento do diuron é influenciado pelas propriedades do solo, principalmente pelos teores de MO, pH, CTC, Ca²⁺ e Mg²⁺. As propriedades dos solos, podem determinar o destino final do diuron, podendo comprometer os recursos naturais e causar danos a organismos não alvos, pois sabe-se que herbicidas como diuron, permanecem por muito tempo nos solos, dificultando o cultivo de culturas subsequentes. Por isso, é importante entender como o diuron se comporta em solos de textura contrastantes como também, como as alterações das propriedades do solo influenciam no destino final do herbicida. Logo, é importante saber o papel da planta fitorremediadora na descontaminação do diuron e além disso, saber a capacidade quantitativa de diuron que a planta consegue metabolizar, por isso, faz-se necessário o estudo complementar, para tentar quantificar o diuron na planta.

3.7. CONCLUSÃO

O remineralizador não influenciou no processo de fitorremediação de solos contaminados com diuron. Logo, a *Canavalia ensiformis* foi tolerante e capaz de remediar. Além disso, os resultados indicaram que a biodisponibilidade do diuron na solução do solo, está relacionada as propriedades do solo, principalmente pelos

teores de MO, argila e CTC, em que no Latossolo Vermelho esses valores foram mais altos em relação Cambissolo, além disso, são observado valores de Ca^{2+} , Mg^{2+} mais elevados em Latossolo Vermelho, por esse motivo, a solubilidade será menor, aumentando a afinidade do diuron para regiões hidrofóbicas e elevando a capacidade de sorção, não estando biodisponível para absorção radicular. Por esse motivo, o estudo demonstra a importância das análises em HPLC e bioensaio, para maior segurança nos resultados.

Por isso, este estudo pode auxiliar no entendimento e na prevenção de riscos potenciais causados pelo diuron em dois solos de textura contrastantes. Logo, sugere-se estudos com microrganismos dos solos e com a planta fitorremediadora para entender a participação de ambos na degradação, além da importância de entender como funciona a dinâmica do diuron com as propriedades do solo.

3.8. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. S.; MENDES, K. F.; JUNQUEIRA, L. V.; ALONSO, F. G.; CHITOLINA, G. M.; TORNISIELO, V. L. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020217146, 2020.
- ANTONIOUS, G. F.; TURLEY, E. T.; HILL, R. R. Impact of soil amendments on metribuzin and DCPA half-lives and mobility into agricultural runoff water. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 313-323, 2014.
- BEHRENS, D.; ROUXEL, J.; BURGEOT, T.; AKCHA, F. Comparative embryotoxicity and genotoxicity of the herbicide diuron and its metabolites in early life stages of *Crassostrea gigas*: Implication of reactive oxygen species production. **Aquatic Toxicology**, v. 175, p. 249-259, 2016.
- BELO, A. F.; PIRES, F. R.; BONOMO, R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; TENIS, L. H. O. Sulfentrazone phytoremediation under field conditions. **Revista Caatinga**, v. 29, n. 1, p. 119-126, 2016.
- BELO, A. F.; SANTOS, E. A.; SANTOS, J. B.; FERREIRA L. R.; SILVA A. A.; CECON, P.R.; SILVA, L. L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n. 2, p. 251-258, 2007.

- BILAL, M.; IQBAL, H. M. N.; BARCELÓ, D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. e133896, 2019.
- CALEGARI, R. P.; MENDES, K. F.; MARTINS, B. C.; PIMPINATO, R. F.; BAPTISTA, A. S.; TORNISIELO, V. L. Removal of diuron and hexazinone from public water supply using a filter system. **Planta Daninha**, v. 36, p. e 018183662, 2018.
- CANLE LÓPEZ, M.; FERNÁNDEZ, M. I.; RODRÍGUEZ, S.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S.; VULLIET, E. Mechanisms of direct and TiO₂-photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 10, p. 2064-2074, 2005.
- CASTRO NETO, M. D. D.; SOUZA, M. D. F.; SILVA, D. V.; FARIA, A. T.; SILVA, A. A.; PEREIRA, G. A. M.; FREITAS, M. A. M de. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.
- CHAGAS, P. S. F. das, FREITAS SOUZA, M. das, FREITAS, C. D. M., de MESQUITA, H. C.; SILVA, T. S.; dos SANTOS, J. B.; SILVA, D. V. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. **Catena**, v. 188, p. e104440, 2020.
- CHANG, J.; FANG, W.; CHEN, L.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; ZHANG, H.; MA, W. Toxicological effects, environmental behaviors and remediation technologies of herbicide atrazine in soil and sediment: A comprehensive review. **Chemosphere**, p. e136006, 2022.
- CHEN, B.; WANG, X. Combined approach for determining diuron in sugarcane and soil: ultrasound-assisted extraction, carbon nanotube-mediated purification, and gas chromatography–electron capture detection. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 9, p. 2402-2411, 2019.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5ed. Brasília: EMBRAPA SOLOS, 2018. 356 p.
- EL-NAHHAL, Y.; ABADSA, M.; AFIFI, S. Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 7, p. 6, 2013.
- EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, n. 1, p. 17-25, 2017.

- ERIKSSON, E.; BAUN, A.; MIKKELSEN, P. S.; LEDIN, A. Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. **Desalination**, v. 215, n. 1-3, p. 187-197, 2007.
- ESPOSITO, E.; PAULILLO, S. M.; MANFIO, G. P. Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes. **Chemosphere**, v. 37, n. 3, p. 541-548, 1998.
- FAIZULLAH, M. M.; RAMPRAKASH, T.; ANJIAH, T.; MADHAVI, M. Soil Persistence of Diuron Applied to Cotton Cultivation in Red and Black Soils. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 50-57, 2020.
- FERRAÇO, M.; PIRES, F. R.; BELO, A. F.; CELIN, A.; BONOMO, R. Effect of population density of *Canavalia ensiformis* on the phytoremediation of soil contaminated with sulfentrazone. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, p. 32-40, 2017.
- FERREIRA, L. C.; MOREIRA, B. R. D. A.; MONTAGNOLLI, R. N.; PRADO, E. P.; VIANA, R. D. S.; TOMAZ, R. S.; LOPES, P. R. M. Green manure species for phytoremediation of soil with tebuthiuron and vinasse. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. e613642, 2021.
- FONTECHA-CÁMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS – FAOSTAT: Pesticides Use. *In*: FAO. Rome. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Acesso em 3 de Agosto de 2023.
- GHENO, E. A.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S. D.; CONSTANTIN, J.; TAKANO, H. K.; GEMELLI, A. Residual activity of herbicides applied to cotton on crops cultivated in succession. **Revista Caatinga**, v. 29, p. 143-152, 2016.
- GREULICH, K.; HOQUE, E.; PFLUGMACHER, S. Uptake, metabolism, and effects on detoxication enzymes of isoproturon in spawn and tadpoles of amphibians. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 52, n. 3, p. 256-266, 2002.
- GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; PELLEGRINO CERRI, C. E.; REGITANO, J. B. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

- GUIMARÃES, A. C. D.; MENDES, K. F.; DOS REIS, F. C.; CAMPION, T. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 13, p. 12419-12433, 2018.
- HUSSAIN, S.; ARSHAD, M.; SPRINGAEL, D.; SØRENSEN, S. R.; BENDING, G. D.; DEVERS-LAMRANI, M.; MARTIN-LAURENT, F. Abiotic and biotic processes governing the fate of phenylurea herbicides in soils: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 18, p. 1947-1998, 2015.
- KAZEEM, A. B.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 4, 2020.
- LI, J.; ZHANG, W.; LIN, Z.; HUANG, Y.; BHATT, P.; CHEN, S. Emerging strategies for the bioremediation of the phenylurea herbicide diuron. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. e686509, 2021.
- LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.
- LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; CABRERA, D.; ALBARRÁN, Á.; PEÑA, D. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. **Chemosphere**, v. 78, n. 2, p. 139-146, 2010.
- MANONMANI, G.; SANDHIYA, L.; SENTHILKUMAR, K. Mechanism and kinetics of diuron oxidation by hydroxyl radical addition reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 12080-12095, 2020.
- MATOS, A. K. A.; CARBONARI, C. A.; BRITO, I. P. F. S.; GOMES, G. L. G. C.; TRINDADE, M. L. B.; VELINI, E. D. Dynamics of diuron and sulfentrazone formulations in soils with different textures. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020221524, 2020.
- MATZRAFI, M.; SEIWERT, B.; REEMTSMA, T.; RUBIN, B.; PELEG, Z. Climate change increases the risk of herbicide-resistant weeds due to enhanced detoxification. **Planta**, v. 244, p. 1217-1227, 2016.
- MENDES, K. F.; MASET, B. A.; MIELKE, K. C.; SOUSA, R. N. D.; MARTINS, B. A. B.; TORNISIELO, V. L. Phytoremediation of quinclorac and tebuthiuron-polluted soil by green manure plants. **International Journal of Phytoremediation**, v. 23, n. 5, p. 474-481, 2021.

- MENDES, K. F.; RÉGO, A. P. J.; TAKESHITA, V.; TORNISIELO, V. L. Water Resource Pollution by Herbicide Residues. In: INCE, M.; OLCAY KAPLAN INCE, K. O.; ONDRASEK, G (Org.). **Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials**. 1ed. London: IntechOpen, 2020, v. 1, p. 49-64.
- MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. (Orgs.). **Plantas Daninhas: Herbicidas**. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2022. v. 2, p. 7-56.
- MORETTO, J. A. S.; ALTARUGIO, L. M.; ANDRADE, P. A.; FACHIN, A. L.; ANDREOTE, F. D.; STEHLING, E. G. Changes in bacterial community after application of three different herbicides. **FEMS Microbiology Letters**, v. 364, n. 13, 2017.
- MORETTO, J. A. S.; FURLAN, J. P. R.; FERNANDES, A. F. T.; BAUERMEISTER, A.; LOPES, N. P.; STEHLING, E. G. Alternative biodegradation pathway of the herbicide diuron. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 143, p. 104716, 2019.
- MUENDO, B. M.; SHIKUKU, V. O.; GETENGA, Z. M.; LALAH, J. O.; WANDIGA, S. O.; ROTHBALLER, M. Adsorption-desorption and leaching behavior of diuron on selected Kenyan agricultural soils. **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. e06073, 2021.
- PARK, J. M.; JHUNG, S. H. Polyaniline-derived carbons: remarkable adsorbents to remove atrazine and diuron herbicides from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. e122624, 2020.
- PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Diuron**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm>. Acesso em: 12 de Abril de 2023.
- PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. The effect of the herbicide diuron on soil microbial activity. **Pest Management Science**, v. 57, n. 7, p. 640-645, 2001.
- PROCÓPIO S. O.; SANTOS J. B.; PIRES F. R.; SILVA A. A.; SANTOS E. A.; CARGNELUTTI FILHO A. Development of bean plants in soil contaminated with trifloxysulfuron-sodium after *Stizolobium aterrimum* and *Canavalia ensiformis* cultivation. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 87-96, 2007.
- QUEIROZ, S. do N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A. L. **Validação de Método, por CLAE, para determinação de hexazinone e diuron em solo**. **Sociedade Brasileira de Química**, 2006. 29p.
- RADWAN, D. E. M.; MOHAMED, A. K.; FAYEZ, K. A.; ABDELRAHMAN, A. M. Oxidative stress caused by Basagran® herbicide is altered by salicylic acid treatments in peanut plants. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. e01791, 2019.

- REFATTI, J. P.; AVILA, L. A. D.; AGOSTINETTO, D.; MANICA-BERTO, R.; BUNDT, A. D. C.; ELGUEIRA, D. B. Efeito da calagem na lixiviação de imazethapyr e imazapyr em solo de cultivo de arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 44, p. 1008-1014, 2014.
- ROCHA, M. S. DA; ARNOLD, L. L.; DODMANE, P. R.; PENNINGTON, K. L.; QIU, F.; CAMARGO, J. L. V. DE; COHEN, S. M. Diuron metabolites and urothelial cytotoxicity: in vivo, in vitro and molecular approaches. **Toxicology**, v. 314, n. 2-3, p. 238-246, 2013.
- SANTOS S. M. DOS; SOUZA, H. B. F. DE; BRITO B., J. DE; HORA, G. N. DA; RODRIGUES, T. C.; SANTANA C. L. R. DE; DIAS, I. A. Desafios e Estratégias da Fitorremediação no Meio Ambiente. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, p. 6, 2021.
- SILAMBARASAN, S.; LOGESWARI, P.; RUIZ, A.; CORNEJO, P.; KANNAN, V. R. Influence of plant beneficial *Stenotrophomonas rhizophila* strain CASB3 on the degradation of diuron-contaminated saline soil and improvement of *Lactuca sativa* growth. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 28, p. 35195-35207, 2020.
- SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 99-104, 2015.
- SUN, C.; XU, Y.; HU, N.; MA, J.; SUN, S.; CAO, W.; ZHAO, Y. To evaluate the toxicity of atrazine on the freshwater microalgae *Chlorella* sp. using sensitive indices indicated by photosynthetic parameters. **Chemosphere**, v. 244, p. e125514, 2020.
- TANDON, S.; PANT, R. Kinetics of diuron under aerobic condition and residue analysis in sugarcane under subtropical field conditions. **Environmental Technology**, v. 40, n. 1, p. 86-93, 2019.
- TEÓFILO, T. M. da SILVA; MENDES, K. F.; FERNANDES, B. C. C.; de OLIVEIRA, F. S.; SILVA, T. S.; TAKESHITA, V.; SILVA, D. V. Phytoextraction of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl from the soil by green manure species. **Chemosphere**, v. 256, p. e127059, 2020.
- THEODORO, S. H.; MEDEIROS, F. P. DE; IANNIRUBERTO, M.; JACOBSON, T. K. B. Soil Remineralization and Recovery of Degraded Areas: An Experience in the Tropical Region. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 107, p. e103014, 2021.
- WEBER, J. B.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, p. 157-166, 2004.

YOSSA, L. N.; OUIHINGA, S. K.; SIDIBE, S. S.; OUEDRAOGO, I. W. K. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron: Chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption of diuron. **Scientific African**, v. 9, p. e00476, 2020.

4. CAPÍTULO 3. FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS REMINERALIZADOS E CONTAMINADOS POR SULFENTRAZONE

RESUMO

A fitorremediação associada aos remineralizadores de solo pode potencializar o processo de descontaminação de solos contaminados por sulfentrazone. Portanto, avaliou-se o potencial da fitorremediação em dois solos remineralizados e contaminados por sulfentrazone. Foram avaliados dois solos, Latossolo Vermelho (argiloso) e Cambissolo (franco-arenoso), em vasos, com e sem a incorporação do remineralizador, nas doses de 0, 4 e 8 t ha⁻¹. Após isso, foi realizada a aplicação do sulfentrazone nas doses de 200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹, além do tratamento controle sem aplicação do herbicida, e a semeadura do *Canavalia ensiformis*. O nível de injúria (NI) foi avaliado aos 42 dias após emergência – DAE e as avaliações biométricas da espécie fitorremediadora foram realizadas aos 70 dias após a emergência – DAE no Latossolo Vermelho e aos 120 DAE no Cambissolo para as variáveis altura (AT), diâmetro (DAM), número de trifólios (NT), área foliar (AF), matéria seca da raiz (MSR) e parte aérea (MSPA). Ao final do experimento de fitorremediação, o solo foi homogeneizado e separado para determinação do resíduo do herbicida por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e para análise da biodisponibilidade do sulfentrazone com a semeadura da espécie bioindicadora (sorgo, *Sorghum bicolor*). As avaliações de NI e MSPA da espécie bioindicadora foram realizadas aos 21 DAE. Nos Latossolo Vermelho e Cambissolo foram observadas diferenças entre as doses do sulfentrazone, em que nas maiores doses do herbicida (600 e 800 i.a. ha⁻¹) ocorreram menores valores na AT, AF, MSPA e MSR, com 68% de NI na *C. ensiformis* em Latossolo Vermelho e 30% em Cambissolo. O resíduo de sulfentrazone foi detectado na maior dose de campo (800 g i.a. ha⁻¹), pela técnica analítica, em ambos os solos. Além disso, foi observado menor acúmulo de MSPA na bioindicadora em Latossolo Vermelho. O remineralizador não auxiliou no processo de fitorremediação dos dois solos contaminados por sulfentrazone, mas contribuiu para o aumento da fertilidade dos solos. Por outro lado, a *C. ensiformis*, foi capaz de fitorremediar praticamente a totalidade dos resíduos do herbicida em ambos os solos proporcionando maior segurança no cultivo de culturas sensíveis cultivadas em sucessão e meio ambiente.

Palavras-chave: Descontaminação. Triazolinonas. Herbicidas residuais. Espécies bioindicadoras. HPLC.

PHYTOREMEDIATION OF REMINERALIZED SOILS CONTAMINATED BY SULFENTRAZONE

ABSTRACT

Phytoremediation associated with soil remineralizers can enhance the process of decontaminating soils contaminated by sulfentrazone. Therefore, the potential of phytoremediation in two remineralized soils contaminated by sulfentrazone was evaluated. Two soils were evaluated, Oxisol (clay) and Inceptisol (sandy loam), in pots, with and without the incorporation of the rock powder, at doses of 0, 4 and 8 t ha⁻¹. After this, sulfentrazone was applied at doses of 200, 400, 600 and 800 g a.i. ha⁻¹, in addition to the control treatment without applying the herbicide, and *Canavalia ensiformis* (jack bean) was sown. The level of injury (IL) was assessed at 42 days after emergence - DAE and the biometric assessments of the phytoremediating species were carried out at 70 days after emergence - DAE in the Oxisol and at 120 DAE in the Inceptisol for the variables height (AH), diameter (DM), number of trefoils (TN), leaf area (LA), dry root matter (DMR) and shoot (DMS). At the end of the phytoremediation experiment, the soil was homogenized and separated to determine the herbicide residue by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and to analyse the bioavailability of sulfentrazone by sowing the bioindicator species *Sorghum bicolor* (sorgo). Evaluations of IL and DMS of the bioindicator species were carried out at 21 DAE. In the Oxisol and Inceptisol, differences were observed between the doses of sulfentrazone, where the highest doses of the herbicide (600 and 800 a.i. ha⁻¹) resulted in lower AH, LA, DMS and DMR values, with 68% IL in *C. ensiformis* in the Oxisol and 30% in the Inceptisol. Sulfentrazone residue was detected at the highest field dose (800 g a.i. ha⁻¹) by the analytical technique in both soils. In addition, a lower accumulation of DMS was observed in the bioindicator in Oxisol. The rock powder did not help in the phytoremediation process of the two soils contaminated by sulfentrazone, but it did contribute to increasing the fertility of the soils. *C. ensiformis*, on the other hand, was able to phytoremediate practically all of the herbicide residues

in both soils, providing greater security in the cultivation of sensitive crops grown in succession and the environment.

Keywords: Decontamination. Triazolinones. Residual herbicides. Bioindicator species. HPLC.

4.1. INTRODUÇÃO

Devido à sua maior eficiência no controle de plantas daninhas e à redução das interferências negativas dessas espécies no desenvolvimento e produtividade das culturas subsequentes, os sistemas agrícolas atuais dependem do uso de herbicidas. (MATOS et al., 2020). Por outro lado, os herbicidas podem permanecer por meses ou anos, como ocorre com moléculas altamente persistentes (FAUSTINO et al., 2015). Por isso, as aplicações de herbicidas em pré emergência das plantas daninhas tornam-se um problema quando geram riscos ao meio ambiente atingindo o solo, as águas superficiais e subterrâneas (SANTOS et al., 2015; DAMIN et al., 2022).

Entre os diversos herbicidas aplicados em pré-emergência com longo período residual nos solos, destaca-se o sulfentrazone {*N*-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5dihidro-3-metil-5-oxo-1-*H*-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida} amplamente utilizado no mundo e principalmente no Brasil nas culturas da soja, cana-de-açúcar e eucalipto para o controle plantas daninhas mono e eudicotiledôneas (MATTE et al., 2019, MAPA, 2023). O sulfentrazone apresenta caráter ácido fraco (constante de dissociação ácida, $pK_a = 6,56$), coeficiente de partição octanol-água baixo ($K_{ow} = 97,9$ em pH 7) e coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono orgânico ($K_{oc} = 43 \text{ mL g}^{-1}$) (SHANER, 2012; SHANER, 2014; PPDB, 2023). O sulfentrazone faz parte do grupo das triazolinonas e tem como mecanismo de ação a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), a qual é responsável pela oxidação do protoporfirinogênio em protoporfirina IX durante a biossíntese da clorofila. (MENDES et al., 2022).

Situações de crescente solubilidade do sulfentrazone ocorrem com o aumento do pH do meio, por exemplo, o pH em 7 do solo eleva a solubilidade em água (S_w) do sulfentrazone a 780 e 1600 mg L^{-1} em pH 7,5, e sabe-se que este herbicida apresenta valores altos no índice de potencial de lixiviação (do inglês, *Groundwater Ubiquity Score* – GUS = 6,16) e baixa coeficiente de sorção ($K_d = <1,0 \text{ mL g}^{-1}$). O sulfentrazone

tem tempo da meia-vida da degradação (DT_{50}) chegando a 301 dias em condições de campo, variando de acordo com o teor de matéria orgânica (MO), pH e textura do solo, logo, isso significa que o herbicida apresenta alto potencial de lixiviação e riscos de contaminação ambiental (SHANER, 2014; LANGARO et al., 2019; PPDB, 2023). No estudo realizado por Blanco e Velini (2005) foram detectados resíduo do sulfentrazone aos 376 dias após aplicação – DAA quando aplicado a dose de 600 g i.a. ha⁻¹ no solo em cultivo de soja e Blanco et al. (2010) relataram que na cultura da cana-de-açúcar em solo franco-argiloso-arenoso foi identificado a persistência deste herbicida até 704 dias quando aplicado na dose de 1200 g i.a. ha⁻¹

A persistência do sulfentrazone é proporcional à dose aplicada e sua biodisponibilidade está diretamente relacionada ao pH, textura do solo. Por exemplo, o sulfentrazone é um ácido fraco, então com o aumento do pH com aplicação de calagem, ocorre menor sorção deste herbicida, pois ele estará protonado (aniônico), e uma maior biodisponibilidade é observada no solo (GEHRKE et al., 2020). Por isso, maior disponibilidade do sulfentrazone é encontrada em solos arenosos do que em argilosos, devido as ligações das moléculas de herbicida às cargas negativas dos coloides dos solos (MELO et al., 2010; BRAGA et al., 2016; FAUSTINO et al., 2015). Nessas condições, sabendo os riscos de contaminação aos recursos hídricos e efeitos negativos aos organismos não alvos, o interesse da população científica na descontaminação de sulfentrazone é crescente e de forma exponencial (MADALÃO et al., 2012; SANTOS et al., 2019; MIELKE et al., 2020).

A fitorremediação é uma técnica ambientalmente aceita para descontaminação do solo e da água, utilizando espécies com capacidade de fitoextrair, fitoacumular, fitodegradar, rizoestabilizar e rizodegradar os herbicidas em ambientes contaminados. A *Canavalia ensiformis* é uma espécie de adubo verde capaz de fitorremediar solos contaminados por hexazinone, tebuthiuron e sulfentrazone (BELO et al., 2016; MADALÃO et al., 2016; FERRAÇO et al., 2017; MELO et al., 2019; SANTOS et al., 2019; MIELKE et al., 2020; SOUTO et al., 2020; TEÓFILO et al., 2020; MENDES et al., 2021). Por outro lado, a quantidade de herbicida fitorremediado do solo pela planta pode variar de acordo com as propriedades físicas e químicas de cada solo e características do herbicida, pois quando aplicado no solo, uma parte pode ficar sorvida pelos coloides (FREITAS et al., 2014). Para que a absorção radicular pelas plantas seja eficiente, o sulfentrazone precisa estar biodisponível na solução do solo, caso contrário a fitorremediação é dificultada, o que prolonga a persistência do

herbicida no solo gerando problemas ambientais (FREITAS et al., 2014; MATOS et al., 2020). Por isso, a adição de fertilizantes não convencionais como os remineralizadores alteram as propriedades físicas e químicas do solo e o pH do meio, o que permite os herbicidas se tornem mais biodisponíveis na solução do solo, como o sulfentrazone, e conseqüentemente, potencializa a fitorremediação dos solos contaminados pelo herbicida, melhorando a fertilidade do solo (BRASIL, 2013; THEODORO et al., 2021; LUCHESE et al., 2023). Entretanto, a influência dos remineralizadores no processo de fitorremediação de herbicidas ainda é desconhecida.

Espera-se então que a fitorremediação associada ao remineralizador acelere e aumente a eficiência na absorção do sulfentrazone pela *C. ensiformis* nos solos, promovendo a remoção mais rápida do herbicida. Com isso, será possível fazer a antecipação no cultivo de espécies sensíveis em campos contaminados pelo herbicida, além disso, as doses aplicadas podem ser reduzidas devido a maior biodisponibilidade do herbicida na solução do solo, proporcionada pelo remineralizador. Tal fato, leva a uma maior otimização do uso da terra e maior retorno econômico para atividade agrícola. Considerando o exposto e levando em conta a falta de resultados de pesquisa sobre remineralizadores em solos contaminados com sulfentrazone, o objetivo desse estudo foi avaliar a influência do remineralizador no processo de fitorremediação de solos de texturas contrastantes contaminados por quatro doses de sulfentrazone.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Área experimental e solos utilizados

Os experimentos foram realizados na casa de vegetação do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, localizada em Viçosa, MG, Brasil.

Os solos utilizados foram coletados nos municípios de Rio Paranaíba, MG, Brasil (latitude: 19° 11' 39" S, longitude: 46° 14' 37" O) e Oratório, MG, Brasil (latitude: 20° 25' 5" S, longitude: 42° 47' 28" O), na camada de 0 a 20 cm, em áreas sem aplicação de herbicidas nos últimos três anos. Esses solos foram classificados como Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018). As características físicas e

químicas s do solo, tanto com a adição do remineralizador quanto sem, são apresentadas na Tabela 3, no capítulo 1.

4.2.2. Delineamento experimental e tratamentos

O estudo foi composto por dois experimentos, em que, foi utilizada a técnica de fitorremediação em Latossolo Vermelho e Cambissolo contaminados por sulfentrazone e modificados com remineralizador. O experimento com Latossolo Vermelho e Cambissolo foram conduzidos de forma independente em casa de vegetação, avaliados e conduzidos em épocas diferentes, no verão e inverno de 2022, respectivamente. O delineamento adotado nos experimentos foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial $3 \times 4 + 1$, o primeiro fator, foi constituído pelas doses 0, 4 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador. O segundo fator foi constituído pelas doses do sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e o controle que não recebeu dose do herbicida, com quatro repetições. As doses corresponderam a 0, 25, 50, 75, 100% da dose máxima do ingrediente ativo (i.a.) recomendada em bula pelo fabricante.

Para esse estudo, vasos de 7,5 kg foram revestidos com filme de polietileno para evitar perda por lixiviação do herbicida aplicados e foram preenchidos com solo. As doses do remineralizador adicionadas em cada vaso foram obtidas pela conversão da dose aplicada (4 e 8 t ha⁻¹) no volume de solo de um hectare, considerando a camada de 0 – 20 cm de incorporação no perfil do solo (2.000.000 L), para o volume de solo do vaso (7,5 kg). Para as doses de 4 e 8 t ha⁻¹, foram adicionadas 12 e 24 g do remineralizador por vaso, respectivamente. O remineralizador foi incorporado em toda a massa do solo. O remineralizador utilizado foi o KP Fértil® (Triunfo Mineração do Brasil, Carmo do Paranaíba – MG, Brasil), fonte dos nutrientes P₂O₅ (3%), K₂O (3%), CaO (4%), MgO (4%), MnO (0,32%), Fe (14,0%), Cu, Zn, Mo, B, Co e SiO₂ (35%), e pH 7,0.

Após 30 dias do acondicionamento dos solos nos vasos, período requerido para reação do remineralizador com o solo foi realizada a análise química e a semeadura de quatro sementes de *C. ensiformis* por vaso, espécie fitorremediadora do sulfentrazone (BELO et al., 2011), e aplicado o herbicida. Nas análises dos solos, o P, K, foram feitas com extrator Mehlich⁻¹. O Ca, Mg e Al³⁺ foi utilizado o extrator KCl (1 mol L⁻¹). A acidez potencial (H + Al) foi extraída em acetato de cálcio (0,5 mol L⁻¹) a

pH 7,0. A MO foi quantificada pelo método de titulação Walkley-Black após oxirredução úmida.

A aplicação do herbicida foi realizada com pulverizador costal pressurizado por CO₂, equipado com barra de duas pontas tipo TTI-110.02, espaçadas em 50 cm e mantido à pressão de trabalho de 196.133 Pa calibrado para aplicação de 150 L ha⁻¹ de calda. As doses foram aplicadas em ordem crescente para evitar problemas de contaminação. No momento da aplicação as condições ambientais estavam ideais, com temperaturas inferiores à 35°C, umidade relativa do ar superior a 60% e velocidade do vento de 4 km h⁻¹.

Após a semeadura, 7 dias após a emergência (DAE) das plântulas, foi realizado o desbaste deixando uma planta por vaso. Os vasos foram irrigados com programação diária de 15 minutos, durante todo o período de condução do experimento.

4.2.3. Avaliações biométricas e nível de injúria da *Canavalia ensiformis*

Quando as plantas atingiram o florescimento (final do experimento), que ocorreu aos 70 e 120 DAE para o Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente. Aos 70 e 120 DAE foram mensuradas por meio das avaliações biométricas as variáveis altura das plantas (ALT) (cm), diâmetro (DAM) (mm), número de trifólios (NT), área foliar total (AF) (cm²), biomassa seca da parte aérea (MSPA) (g) e biomassa seca da raiz (MSR) (g). A ALT foi medida com fita métrica, da superfície do solo até o meristema apical das plantas. O DAM foi avaliado na altura do primeiro nó com paquímetro digital. A AF foi avaliada com auxílio de um medidor de área foliar (Licor Equipamentos[®], modelo LI – 3100, São Paulo, SP, Brasil). A MSPA e MSR foi obtida após coleta e secagem da biomassa remanescente da parte aérea e das raízes em estufa de circulação de ar forçada a 65°C por 72 h e pesagem em balança analítica (modelo SHIMADZU ATY 224, São Paulo, SP, Brasil). As variáveis foram corrigidas para valores percentuais relativos aos vasos das plantas cultivadas com os substratos que não receberam aplicação dos herbicidas. O nível de injúria (NI) foi avaliado aos 42 DAE por meio de avaliação visual, comparado ao tratamento controle, em que 0 representa ausência de injúria e 100 a morte da planta.

4.2.4. Análise de resíduos bioindisponível de sulfentrazone na solução do solo com bioensaio

Após as avaliações biométricas, potes de plásticos de 300 g foram preenchidos com o solo com o remineralizador e o herbicida coletado dos vasos que foram cultivados com a espécie fitorremediadora para indicar a presença de sulfentrazone e possíveis diferenças na eficiência do processo de fitorremediação. Posteriormente, foi feito a semeadura de cinco sementes por vaso da espécie bioindicadora do sulfentrazone. O sorgo (*Sorghum bicolor*) foi utilizado para indicar o sulfentrazone (FAUSTINO et al., 2015). A planta bioindicadora foi cultivada nos solos dos vasos contendo o remineralizador e o herbicida para indicar a presença do sulfentrazone e possíveis diferenças na eficiência do processo de fitorremediação por *C. ensiformis*. Os potes receberam irrigação, com programação diária de 15 minutos. O NI e a MSPA das plantas bioindicadoras foram avaliados aos 21 DAE das plântulas semelhante a metodologia adotada para *C. ensiformis*. A MSPA do *S. bicolor* foi corrigida para valores percentuais relativos à MSPA das plantas cultivadas com os substratos que não receberam aplicação dos herbicidas.

4.2.5. Análise analítica de resíduo de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência

Semelhante a amostra retirada para análise de resíduo com bioensaio, outra amostra foi retirada e armazenada no freezer (modelo H400, Curitiba, PR, Brasil) - 20°C para conservação do herbicida. O instrumento utilizado para quantificar os herbicidas no solo foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), (modelo Shimadzu LC 20AT, Shimadzu, Tokyo, Japão) equipado com um detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD M20A) e uma coluna de aço inoxidável C25 (Shimadzu VPODS Shimpack 250 mm× 4,6 mm di, 5 µm tamanho da partícula).

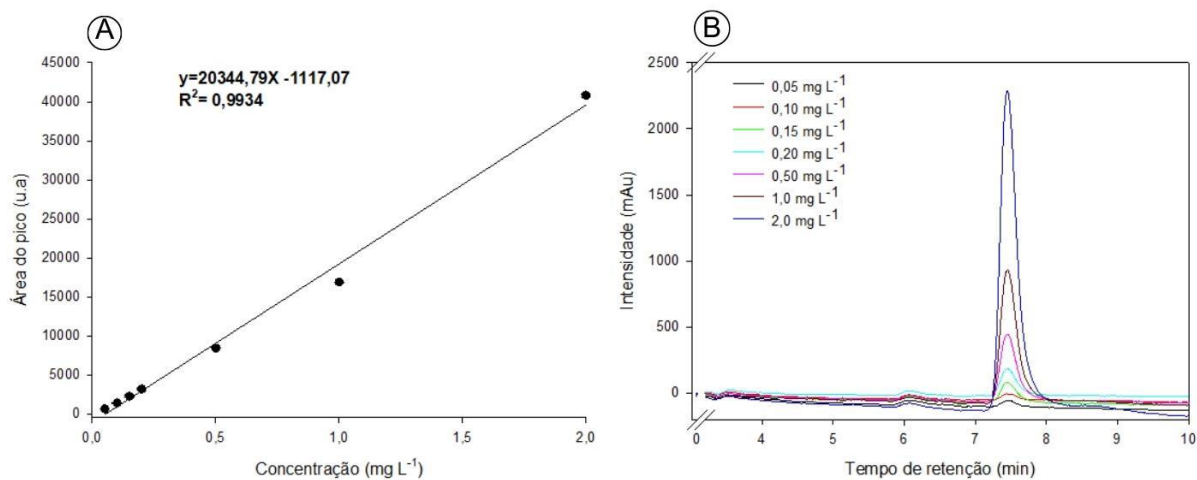
4.2.6. Validação do método cromatográfico

O método foi submetido a validação conforme os critérios de linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), seletividade, exatidão e precisão estabelecidos pelo INMETRO (2016). A análise cromatográfica foi realizada utilizando uma fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 47,5:52,5 (v/v), com

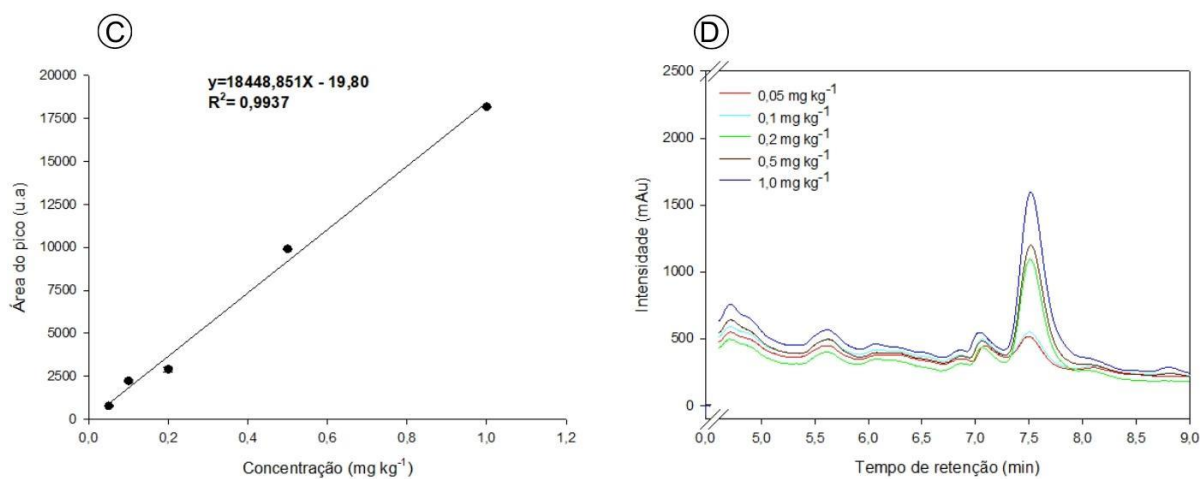
um fluxo de 1,00 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, comprimento de onda de 254 nm e temperatura de coluna de 30°C.

A linearidade foi avaliada utilizando sete concentrações do padrão de sulfentrazone (96,10% de pureza, LGC Labor GmbH, Augsburg, Alemanha) diluídas em acetonitrila (CH₃CN) (0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹) (Figura 20A). Outra curva foi preparada fortificando os solos Latossolo Vermelho com concentrações de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,6; 0,8 e 1,0 mg kg⁻¹ e 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mg kg⁻¹ em Cambissolo (Figuras 21C e 21E). Cada concentração foi realizada em triplicata. O método apresentou boa linearidade, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9935 em Latossolo Vermelho e 0,9924 em Cambissolo (Figuras 20C e 20E). O tempo de retenção (t_R) do sulfentrazone foi de ~7,40 min (Figuras 21B, 21D e 21F).

Acetonitrila



Latossolo Vermelho



Cambissolo

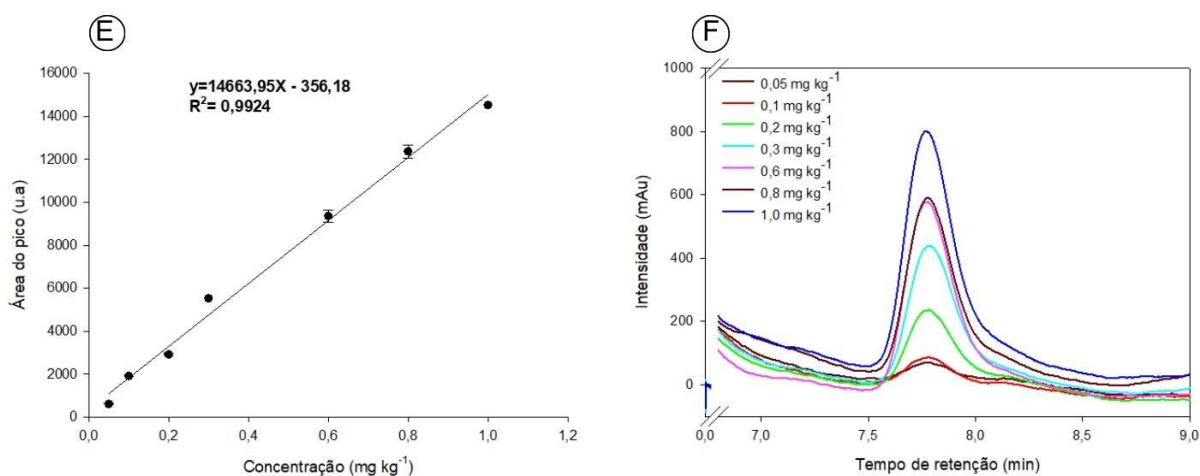


Figura 21. Curva analítica do sulfentrazone e cromatograma ampliado no tempo de retenção em acetonitrila (A,B), em Latossolo Vermelho (C, D) e Cambissolo (E, F), obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O LD e LQ foram calculados pelas equações 1 e 2, respectivamente, e os parâmetros das equações foram retirados da curva de linearidade das Figuras 21A, 21C e 21E.

$$LD = \frac{(3,3)(s)}{S} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{(10)(s)}{S} \quad (2)$$

Em que:

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

Os LD e LQ foram de 0,049 e 0,16 mg L⁻¹ em acetonitrila, 0,033 e 0,111 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho e 0,037 e 0,125 mg kg⁻¹ em Cambissolo.

A seletividade foi analisada por meio da comparação dos cromatogramas sobrepostos da matriz dos solos na ausência e presença do padrão de sulfentrazone, seguindo a metodologia proposta por Vieira et al. (2007). Logo, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocados em tubos falcon de 50 mL e fortificadas com 0,50 mL de solução contendo o padrão de sulfentrazone diluído em acetonitrila na concentração de 10,0 mg L⁻¹. Posteriormente, foi adicionada 13,5 mL da mistura extratora composta por 8,0 mL de acetonitrila, 4,0 mL de água Milli-Q com pH ajustado para 8,0 com 0,01 mol L⁻¹ de NaOH e 1,5 de acetato de etila. Os tubos de falcon foram submetidos a agitação em vórtex (KASVI, K45-2820, São José dos Pinhais, PR, Brasil) por 1 min. Após isso, as amostras foram deixadas por ± 3 horas em freezer a uma temperatura de aproximadamente -20°C. Após esse período, o sobrenadante foi filtrado com papel filtro contendo 1 g de NaOH. Após atingir a temperatura ambiente, as soluções filtradas foram transferidas para frascos de fundo redondo para evaporação do solvente em um evaporador rotativo (Fisatom, Evaporador Rotativo 802, São Paulo, SP, Brasil) a uma temperatura de 50 ± 1°C e 80 rpm até o solvente

ser completamente evaporado. Após a evaporação, o frasco de fundo redondo foi lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila, e o extrato final foi filtrado em filtro milipore com membrana de PTFE de 0,45 μm e armazenado em *vials* com capacidade de 1,5 mL. Os vials foram analisados no HPLC. Devido à ausência de interferentes na matriz do Latossolo Vermelho e Cambissolo, o método foi considerado seletivo (Figuras 22A e 22B).

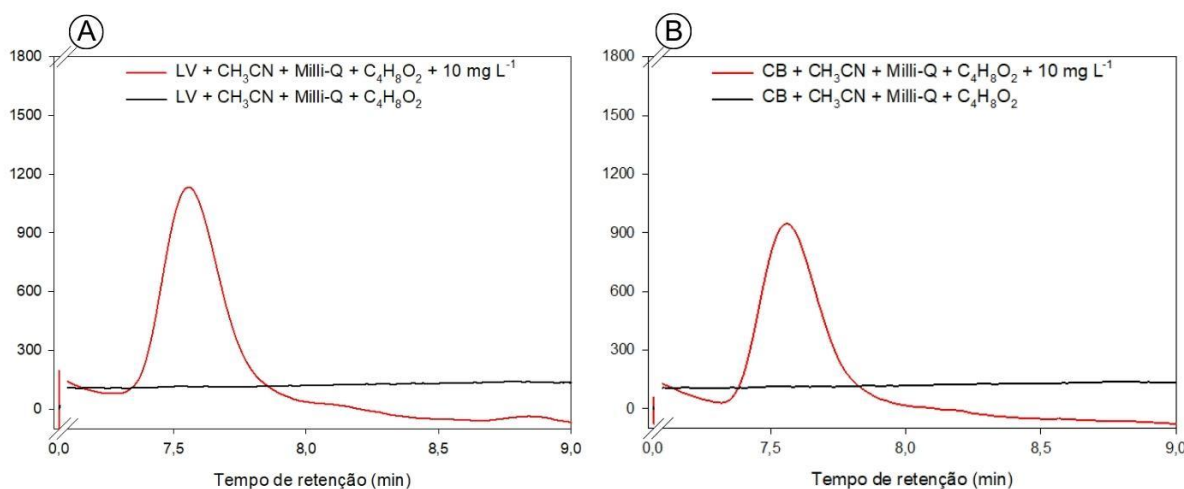


Figura 22. (A) Cromatograma do Latossolo Vermelho (LV) e (B) Cambissolo (CB) fortificados com sulfentrazone ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$). tR de 7,40 min.

A análise de exatidão do método foi realizada através de ensaios de recuperação. Para os ensaios de recuperação, 5 g de Latossolo Vermelho e Cambissolo foram colocadas em todos falcon de 50 mL e fortificadas com 0,50 mL de solução contendo o padrão de sulfentrazone diluído em acetonitrila nas concentrações de 0,2; 0,5 e $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas. Após a extração do herbicida, os *vials* foram analisados no HPLC para quantificar o percentual de recuperação (R) do método, que é a relação entre as concentrações extraídas e as concentrações fortificadas nas amostras.

A precisão intermediária foi demonstrada por meio do coeficiente de variação (CV%) calculado para três medições realizadas em dias diferentes e em três níveis de concentração (0,2; 0,5 e $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$). O método de extração obteve boa exatidão e precisão para os dois solos, mostrando está dentro dos padrões exigidos pela ANVISA (2012) e INMETRO (2016) que são de 80-120% para recuperação e $<20\%$ o CV da precisão. A exatidão foi de 80,25 a 89,60% para o Latossolo Vermelho e de 93,41% a 102,88% para o Cambissolo. O CV da precisão ficou $< 20\%$ no Latossolo Vermelho e Cambissolo (Tabela 6).

Tabela 6. Exatidão e precisão do método de extração do sulfentrazone adotado em amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo fortificadas com três concentrações do padrão do herbicida.

Concentração aplicada (mg kg ⁻¹)	Precisão		Exatidão	
	CV(%)		R(%)	
	Latossolo Vermelho	Cambissolo	Latossolo Vermelho	Cambissolo
0,2	5,62	18,9	81,33	81,50
0,5	1,63	0,57	101,69	82,24
1,0	7,058	1,79	83,29	81,28

CV = coeficiente de variação. R = recuperação do herbicida.

4.2.7. Análises estatísticas dos dados

Os dados biométricos de *C. ensiformis* (ALT, DAM, NT, AF, MSR e MSPA) e de NI foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e quando significativos para interação entre os fatores, as médias foram analisadas com regressões múltiplas, e para os dados não significativos para interação, as médias dos fatores isolados foram analisadas pelo teste de Tukey com barras representando o erro padrão (\pm EP) da média ($n = 4$). Os dados de NI e MSPA do bioensaio de resíduo também foram analisados pelo teste de média Tukey e com barras representando o \pm EP da média ($n = 4$). As análises de regressões múltiplas e o teste de Tukey foram realizadas no programa R Studio (versão 4.2.0, Team R Core, 2022). Todas as figuras foram plotadas com auxílio do programa SigmaPlot, (versão 14.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. Análises biométricas e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Latossolo Vermelho

Não houve interação ($F = 0,70$; $p = 0,65$) entre os dois fatores (doses de herbicida e doses do remineralizador) na avaliação do NI da fitorremediadora cultivada no Latossolo Vermelho. Então, o remineralizador não influenciou no comportamento do sulfentrazone, mas foi observado diferença entre as doses do herbicida

sulfentrazone no NI ($F = 63,65$, $p = 0,01$). No Latossolo Vermelho, as doses de 600 e 800 g i.a. ha^{-1} provocaram maiores NI na *C. ensiformis* causando ~68% de danos nas espécies (Figura 23).

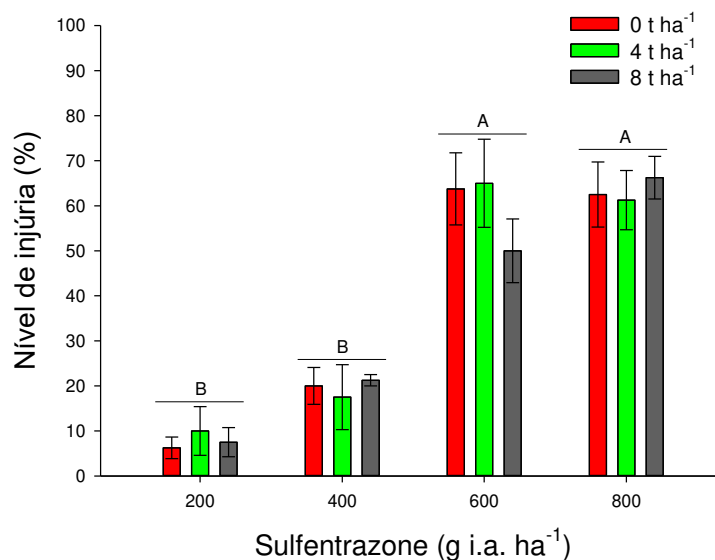


Figura 23. Nível de injúria (NI) (%) de *Canavalia ensiformis* submetido a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha^{-1}) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha^{-1}) aos 42 DAE em Latossolo Vermelho. O nível de injúria da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão ($\pm EP$) da média ($n = 4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Não houve interação entre os dois fatores de estudo (dose de herbicida e dose do remineralizador nas variáveis AT ($F = 0,40$; $p = 0,87$), DAM ($F = 1,05$; $p = 0,41$), NT ($F = 0,55$; $p = 0,76$), MSPA ($F = 0,57$; $p = 0,75$) e MSR ($F = 1,39$; $p = 0,24$) (Figura 24). O remineralizador também não interferiu no comportamento do sulfentrazone e na AT, DAM, NT, MSPA e MSR (Figuras 24A, 24B, 24C, 24E, 24F). A *C. ensiformis* apresentou redução na AT, AF, MSPA, MSR quando a planta foi submetida ao aumento das doses do herbicida (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha^{-1}), com valores relativos a ~20% de crescimento em relação ao tratamento controle (Figura 24A, 24D, 24E, 24F). O NT da planta fitorremediadora, apresentou crescimento exponencial com o aumento das doses (Figura 24C), e esses resultados podem ser justificados pela morte do meristema apical da planta fitorremediadora, causado pela inibição da PROTOX, de ação sistêmica que transloca via xilema, isso resulta na indução do

aumento de brotações de gemas laterais e como consequência o aumento na produção de ramificações e folhas.

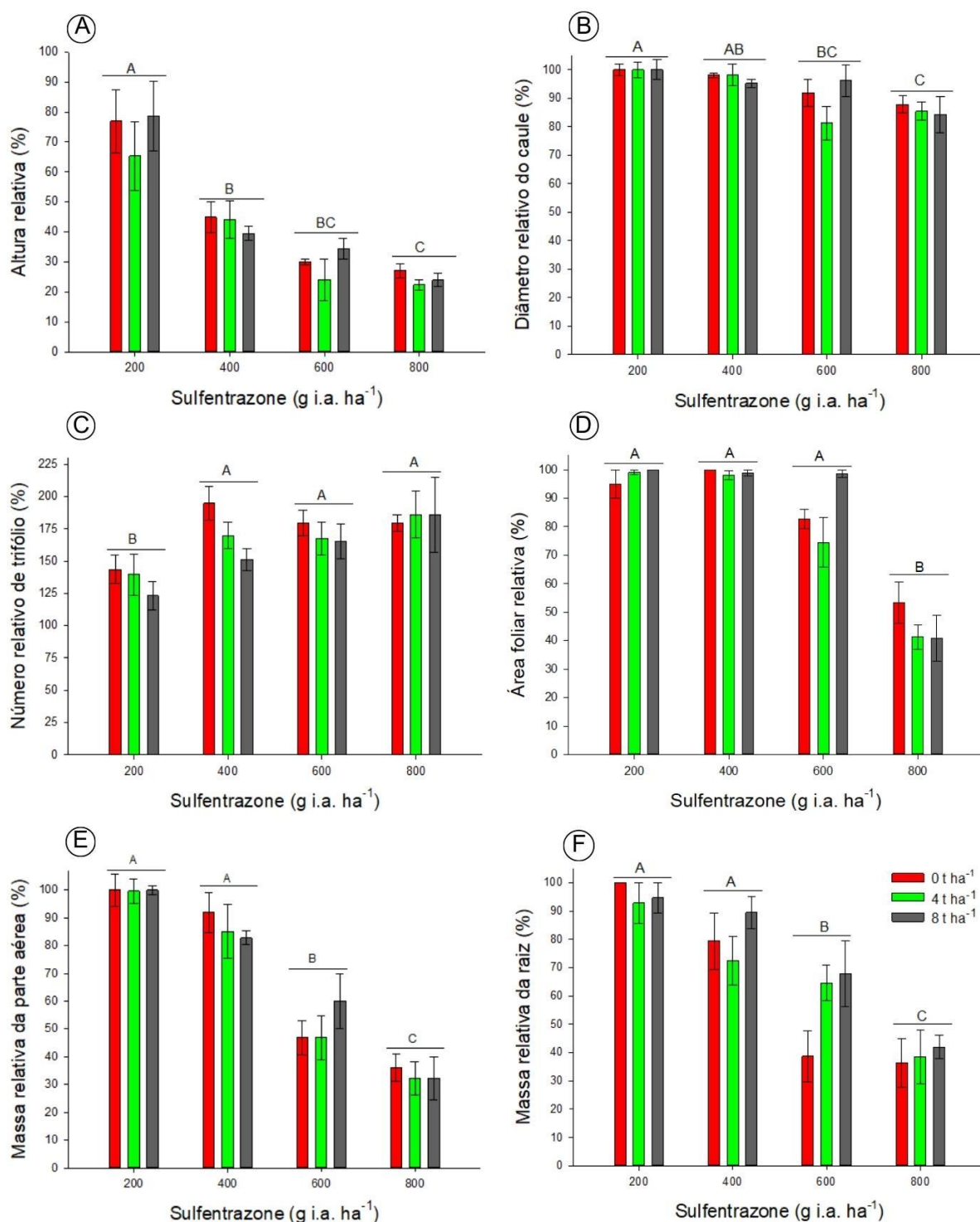


Figura 24. Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa da parte aérea (E), e massa da raiz (F) relativa ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro

padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

4.3.1.1. Análise de resíduo biodisponível de sulfentrazone com bioensaio em Latossolo Vermelho

Não houve interação entre os dois fatores (doses de herbicida e doses do remineralizador ($F = 1,15$, $p = 0,35$). O remineralizador não interferiu no comportamento do sulfentrazone no Latossolo Vermelho e no NI do *Sorghum bicolor* (sorgo). Logo, com o aumento crescente das doses de sulfentrazone, foi possível observar aumento do NI nas espécies. A maior concentração ($800 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) causou $\sim 95\%$ de NI na planta bioindicadora (Figura 25).

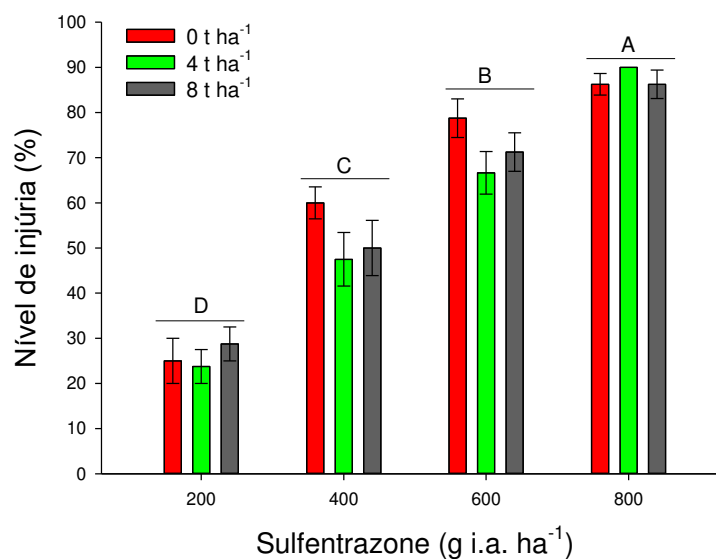


Figura 25. Nível de injúria (NI) (%) de *Sorghum bicolor*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200 , 400 , 600 e $800 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e doses do remineralizador (0 , 4 e 8 t ha^{-1}) remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

Não houve diferença significativa entre doses de herbicida e doses do remineralizador na MSPA da espécie *C. sativus* no bioensaio ($F = 0,11$; $p = 0,99$). A MSPA da *C. sativus* foi reduzida na medida que aumentou as doses do herbicida. A dose de $600 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ do herbicida não apresentou diferença quando comparado as

doses de 400 e 800 g i.a. ha⁻¹ do sulfentrazone, com diferença de ~10% entre as doses. A menor dose (200 g i.a. ha⁻¹) apresentou menor redução no crescimento de 73% e a maior dose proporcionou um crescimento de apenas ~18% quando comparado ao tratamento controle (Figura 26).

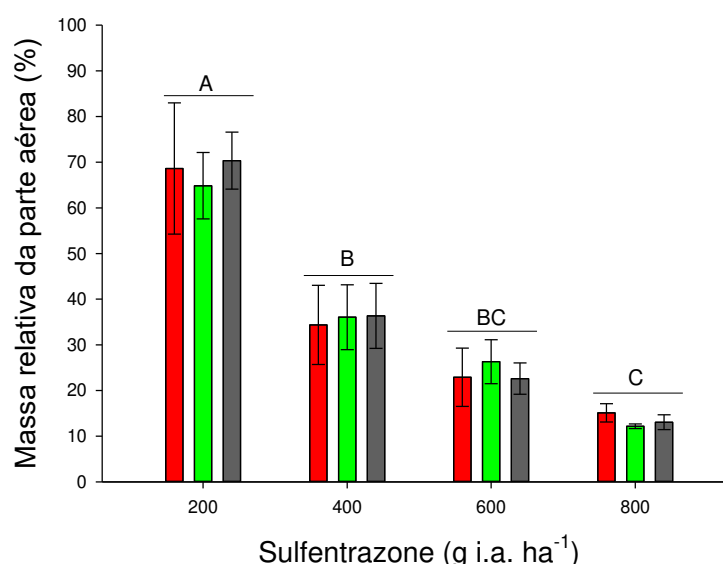


Figura 26. Massa seca da parte aérea de *Sorghum bicolor* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado em solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 70 dias em Latossolo Vermelho. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

4.3.2. Análise biométrica e de nível de injúria de *Canavalia ensiformis* em Cambissolo

Os dois fatores de estudo não influenciaram no NI da *C. ensiformis* em Cambissolo ($F = 0,56$, $p = 0,75$). O remineralizador não interferiu no comportamento do sulfentrazone no solo como também, no NI da espécie fitorremediadora. Além disso, mesmo com o aumento das doses de sulfentrazone, não foi observado diferença no NI da *C. ensiformis*. (Figura 27).

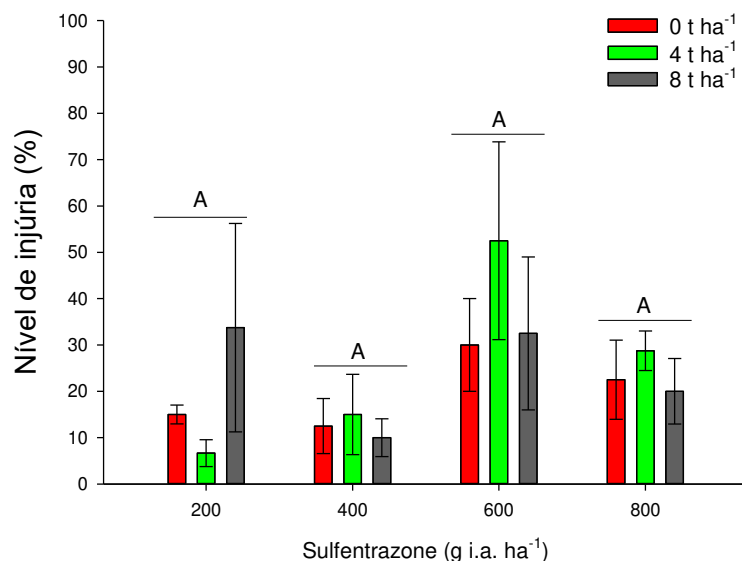


Figura 27. Nível de injúria (NI) (%) da *Canavalia ensiformis* submetido a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) aos 42 DAE em Cambissolo. O nível de injúria da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p<0,05$)

Não foi observado interação entre os fatores doses de herbicida e doses do remineralizador para as variáveis AT ($F = 0,86$, $p = 0,53$), DAM ($F = 0,96$, $p = 0,46$), NT ($F = 1,09$, $p = 0,39$), AF ($F = 0,42$, $p = 0,85$), MSPA ($F = 0,34$, $p = 0,90$) e MSR ($F = 0,32$, $p = 0,91$) (Figura 28). O remineralizador interferiu na variável MSR ($F = 3,98$, $p = 0,03$) e o maior acúmulo da variável foi observado na dose de 4 t ha⁻¹ do remineralizador (Figura 28F). As doses de 600 a 800 g i.a. ha⁻¹ do herbicida promoveram menor aumento da AT, AF, MSPA e MSR (Figura 28A, 27D, 28E e 28F, respectivamente) e maior NT (Figura 28C). Conforme os resultados apresentados em Latossolo Vermelho (Figura 24C), os dados de NT das plantas cultivadas em Cambissolo foram resultantes do mesmo motivo, devido à quebra do meristema apical, decorrente da aplicação do sulfentrazone, logo, proporcionou a brotações de gemas laterais e como consequência a produção de ramos laterais e folhas.

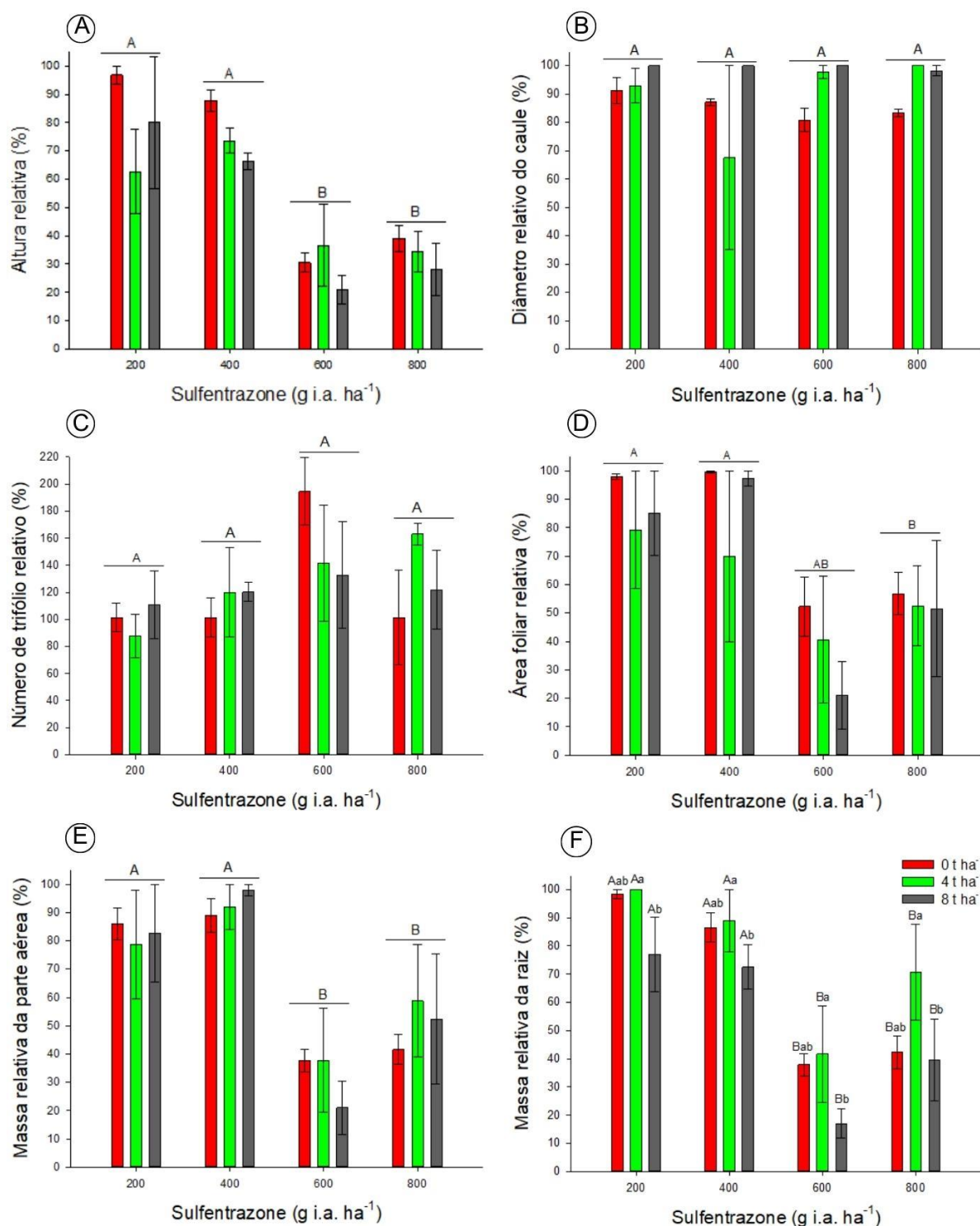


Figura 28. Altura (A), diâmetro do caule (B), número de trifólios (C), área foliar (D), massa seca da parte aérea (E), e massa seca da raiz (F) relativos ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida) de *Canavalia ensiformis* submetidos a diferentes doses de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (04 e 8 t ha⁻¹) em Cambissolo. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n = 4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula representa a diferença entre doses de sulfentrazone e minúsculas doses do remineralizador, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.3.2.1. Análise de resíduo biodisponível de sulfentrazone com bioensaio em Cambissolo

Não houve diferença entre os dois fatores de estudo (doses de herbicida e doses do remineralizador ($F = 1,06$, $p = 0,40$) no bioensaio com o *Sorghum bicolor*. A menor dose (200 g i.a. ha⁻¹) não causou injúrias na espécie e a maior dose (800 g i.a. ha⁻¹) causou ~70% de NI (Figura 29).

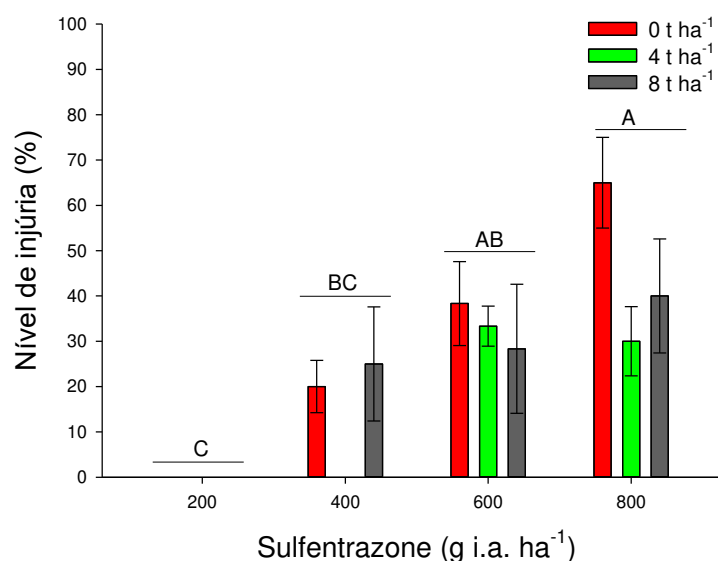


Figura 29. Nível de injúria (NI) (%) de *Sorghum bicolor*, 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. O NI da espécie foi em relação ao tratamento controle (sem aplicação do herbicida). As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão ($\pm EP$) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Não houve diferença entre os fatores de estudo (dose de herbicida e doses do remineralizador) ($F = 0,16$, $p = 0,68$) na variável MSPA na espécie *S. bicolor*. Mas foi possível observar diferença entre as doses do sulfentrazone ($F = 4,82$, $p = 0,035$). As doses de 200 a 400 g i.a. ha⁻¹ do herbicida proporcionaram maiores acúmulos de MSPA em comparação com ao tratamento controle, mas esses valores foram reduzidos a ~40% com o aumento das doses do sulfentrazone (600 e 800 g i.a. ha⁻¹). (Figura 30).

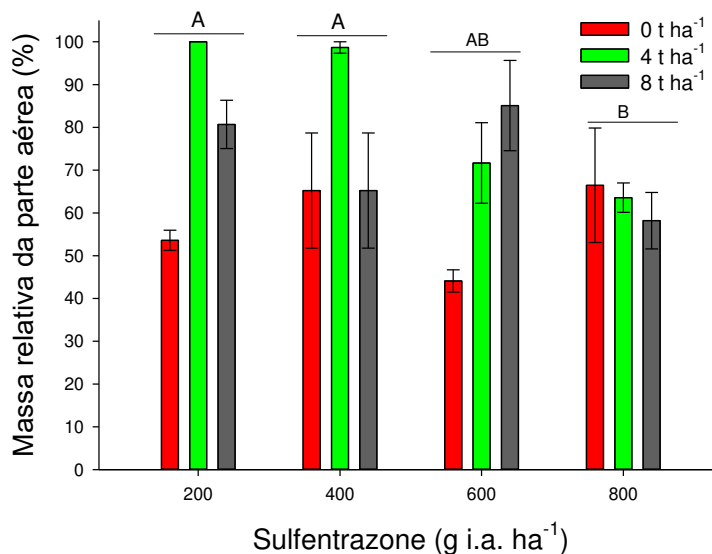


Figura 30. Massa seca da parte aérea de *Sorghum bicolor* (% em relação ao controle), 21 dias após emergência – DAE, cultivado com solo previamente com resíduo de sulfentrazone (200, 400, 600 e 800 g i.a. ha⁻¹) e doses do remineralizador (0, 4 e 8 t ha⁻¹) remediado por *Canavalia ensiformis* por 120 dias em Cambissolo. As colunas correspondem as médias e as barras o erro padrão (\pm EP) da média ($n=4$). *Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

4.3.3. Quantidade de resíduos de sulfentrazone analisados por cromatografia líquida de alta eficiência

Por meio das análises cromatográficas, foi possível detectar sulfentrazone após 70 DAE em Latossolo Vermelho e 120 DAA em Cambissolo. A maior dose de sulfentrazone aplicada nos solos fitorremediados (800 g i.a ha⁻¹) foram detectados (Tabela 7). Por outro lado, essas concentrações foram <LQ (0,11 e 0,13 mg kg⁻¹) em Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente.

A concentração inicial aplicada na dose de 800 g i.a. ha⁻¹ representa 0,75 mg kg⁻¹ e após o período de 70 e 120 dias após aplicações as concentrações encontradas foram ~0,09 mg kg⁻¹ e ~0,06 mg kg⁻¹ com redução de 88% e 92% em relação ao teor inicial, em Latossolo Vermelho e em Cambissolo, respectivamente. Esses resultados podem estar relacionados ao processo de fitorremediação e de degradação do herbicida no solo. Os resíduos encontrados nos solos foram baixos e mostram que a planta bioindicadora, apresenta maior sensibilidade na presença de concentrações baixas do sulfentrazone.

Tabela 7. Detecção de resíduos de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) após 70 e 120 dias das aplicações em Latossolo Vermelho e Cambissolo, respectivamente.

Solos – doses do remineralizador	Doses de sulfentrazone (g i.a. ha ⁻¹)				LQ (mg kg ⁻¹)
	200	400	600	800	
	Concentração encontrada (mg kg ⁻¹) (HPLC)				
Latossolo Vermelho – 0 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,09	
Latossolo Vermelho – 4 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,08	0,11
Latossolo Vermelho – 8 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,10	
Cambissolo – 0 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,07	
Cambissolo – 4 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,06	0,13
Cambissolo – 8 t ha ⁻¹	ND	ND	ND	0,05	

ND= não detectado.

4.4. DISCUSSÃO

O remineralizador apresentou resultados favoráveis para a fertilidade do solo neste estudo (Tabela 3). Os remineralizadores do solo são materiais minerais que passaram por processos mecânicos de redução e classificação de tamanho, eles contribuem para a fertilidade dos solos, como também, apresentam a capacidade de melhorar as propriedades físicas e químicas e a atividade biológica do solo, por meio da adição de macro e micronutrientes. (BRASIL, 2013; DALMORA et al., 2020). Neste estudo, a adição do remineralizador apresentou aumento ~0,14 do pH com relação ao solo não corrigido no Latossolo Vermelho e em Cambissolo não foi observado diferença do pH entre solo corrigido e não com remineralizador. Entre as propriedades do solo, o remineralizador altera o pH do meio, que é o principal influenciador da disponibilidade de herbicidas no solo, tornando-o mais ou menos biodisponível na solução do solo (THEODORO et al., 2021). A molécula do sulfentrazone é um ácido fraco de $pK_a = 6,56$, em solos com pH acima de 7, a forma aniônica do herbicida predomina, mas em pH abaixo de 6 a forma neutra é observada (GEHRKE et al., 2020). Em Cambissolo os valores de pH estão < 6, indicando que o herbicida estaria mais sorvido ($pH < pK_a$), enquanto em Latossolo Vermelho, os pHs do solo com e sem

o remineralizador estão próximos do pK_a do sulfentrazone, logo, quando o pK_a é igual ao pH, as concentrações das formas dissociadas (aniônicas) e não-dissociadas (neutras) são iguais, por outro lado, como o pH em Latossolo Vermelho está próximo de 7, a tendência é que o herbicida esteja mais biodisponível na solução do solo e absorção radicular (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011; BLANCO et al., 2012; NALINI et al., 2016).

Os teores de MO em Cambissolo foram 0,33; 0,0 e 0,04% na presença de 0, 4 e 8 t ha⁻¹ do remineralizador, respectivamente e argila (14,9%) foram baixos, esse fato está atribuído ao efeito priming positivo, pois com a adição de nutrientes há uma possível aceleração do metabolismo microbiano que degrada mais a MO estabilizada (RASUL et al., 2022). O contrário é observado em solos com grandes quantidades de argila como no Latossolo Vermelho, denominado de priming negativo, que por sua vez, facilita a formação de agregados de solos que protege a MO da degradação microbiana (WANG et al., 2017; WENG et al., 2017). A MO e argilas por meio das forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio, são os principais fatores de contribuição para sorção do sulfentrazone nos solos, logo, isso significa que, a sorção em Cambissolo foi muito baixa, mantendo o herbicida biodisponível na solução do solo (GREY et al., 2000; GEHRKE et al., 2020).

Os valores da CTC aumentaram ~2% com a adição do remineralizador em comparação com o tratamento controle em Latossolo Vermelho e Cambissolo, esses valores foram ~13 e 15% maiores nas doses de 4 e 8 t ha⁻¹, respectivamente. A CTC é uma propriedade do solo que favorece a sorção do sulfentrazone e independe do pH do meio (GEHRKE et al., 2020). O principal contribuinte para elevar a CTC é a MO, contribuindo para o aumento nos sítios de ligação e retenção de herbicidas nos solos (TAKESHITA et al., 2019). Contudo, a MO pode estar quimicamente protegida e formando complexos organominerais, sendo possível variações no K_d dos herbicidas (SILVA et al., 2014; TAKESHITA et al., 2019). Keer et al. (2004) ao avaliar a relação do pH e CTC no nível de injúria causado pelo sulfentrazone em girassol, observaram que o pH teve pouco efeito no NI na planta, mas quando a CTC passou de 23,3 para 8,2 cmolc kg⁻¹ aumentou o NI no girassol em 34%. No estudo realizado por Szmigielski et al. (2012), ao analisar o efeito de fatores no solo como NI e dissipação do sulfentrazone no campo, verificaram que a redução do pH reduziu o NI em beterraba açucareira e efeito contrário foi observado quando o pH do solo aumentou.

No Latossolo Vermelho e em Cambissolo, o sulfentrazone apresentou sintomas visíveis em *C. ensiformis*. Esse comportamento se deve aos valores de pH dos solos. No Latossolo Vermelho, o pH é próximo a 7, o que aumenta a solubilidade do herbicida no solo ($S_w = 780 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7), favorecendo a mobilidade do sulfentrazone. Com isso, quando maior a solubilidade menor é a sorção, proporcionando maiores danos nas plantas (SHANER et al., 2014). Por outro lado, em pH próximo a 6, a solubilidade do herbicida no solo é menor (110 mg L^{-1}) e o efeito contrário é observado na sorção, como no caso do Cambissolo (pH \approx 5,90) porque, as principais propriedades como MO e argila que determinam o comportamento do sulfentrazone nos solos, são baixas e o percentual de areia alta (78,6%) (SHANER et al., 2014; MATOS et al., 2020).

Diferentemente do Latossolo Vermelho que foi conduzido no verão com temperaturas altas e menor ciclo (70 DAE), em Cambissolo, a *C. ensiformis* foi conduzida no inverno levando a um ciclo mais longo (120 DAE) com temperatura do ar mais amenas, proporcionando menor absorção do herbicida pelas plantas, devido ao maior acúmulo de cera e redução na atividade metabólica da planta, por esse motivo, foi observado injúrias leves na espécie fitorremediadora na presença de sulfentrazone (LOPES, 1998; MATOS et al., 2020; RASTGORDANI et al., 2023; PPDB, 2023). O sulfentrazone é absorvido pelas raízes e translocado pelo xilema e pouca movimentação é observada no floema, translocando-se pelas folhas até atingir o cloroplasto onde está localizado a PROTOX e na presença de luz os sintomas começam a aparecer, mas durante a absorção o sulfentrazone ainda nas raízes da planta é rapidamente convertido em seus metabólitos (3-hydroxymethyl, 3-carboxylic acid, and 3-dimethyl) (MATRINGE et al., 1989; GEHRKE et al., 2020; MENDES et al., 2022). Os principais sintomas de injúria apresentado na *C. ensiformis* foi amarelecimento, necrose e encarquilhamento das folhas, sendo originados a partir da inibição da enzima PROTOX, que atua na biossíntese de clorofila, levando a formação de oxigênio livre e a peroxidação de lipídios, causando a ruptura da membrana celular (ROSSI et al., 2005; ZOBIOLE et al., 2007; MENDES et al., 2022).

A *C. ensiformis* é um adubo verde que apresenta potencial de fitorremediar o sulfentrazone (MADALÃO et al., 2013; FERRAÇO et al., 2017; BELO et al., 2017). Semelhante aos resultados obtidos nesse estudo, Madalão et al. (2013) ao avaliar plantas tolerantes e com potencial fitorremediador do sulfentrazone, observaram que a *C. ensiformis* quando submetidas a doses crescentes de sulfentrazone, apresentou aumento no NI e quando aplicado na dose recomendada em campo ($800 \text{ g i.a. ha}^{-1}$)

os sintomas ficaram em torno de 75% aos 30 dias após semeadura (DAS). Os mesmos autores relataram que aos 60 DAS, a *C. ensiformis* se destacou para as avaliações biométricas quando comparado com *Stizolobium deeringianum* e *Stizolobium aterrimum*, com pouco declínio da AT e menor redução no acúmulo de MSPA. O acúmulo de MSPA e MSR são características importantes para espécies fitorremediadoras, pois está correlacionado com a maior capacidade de absorção dos herbicidas (MADALÃO et al., 2012; SILVA et al., 2015; BARROSO et al., 2023). Esses resultados indicam que a *C. ensiformis* tem maior eficiência em fitorremediar doses menores de sulfentrazone. O potencial fitorremediador da planta, está atribuído a capacidade da planta em liberar exsudatos que estimulam a atividade da microbiota na rizosfera do solo, a principal via de degradação do herbicida (MADALÃO et al., 2017). O cultivo de *C. ensiformis* na presença do sulfentrazone pode suportar o crescimento microbiano e induzir um aumento na liberação de CO₂ ao longo do tempo de fitorremediação (MELO et al., 2017).

Nas análises cromatográficas em Latossolo Vermelho e Cambissolo contaminados por sulfentrazone foi possível detectar o herbicida, mas essas concentrações foram <LQ (0,11 e 0,13 mg kg⁻¹) em Latossolo Vermelho e Cambissolo respectivamente (Tabela 7). Por outro lado, os resultados mostraram redução na MSPA e maior NI na planta bioindicadora com o aumento das doses aplicadas do sulfentrazone, refletindo a maior sensibilidade do *S. bicolor* (sorgo) na disponibilidade do herbicida nos solos. Isso pode ter acontecido, devido os resíduos remanescentes do sulfentrazone que permaneceram no solo, mesmo após a implantação da *C. ensiformis* e com redução do NI no *S. bicolor*, indicando que não houve remediação completa do sulfentrazone nos solos (FERRAÇO et al., 2017). O *S. bicolor* apresenta NI de herbicidas residuais como o sulfentrazone em concentrações não detectáveis por técnicas analíticas (MELO et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2014). O uso de bioensaio é uma ferramenta extremamente valiosa para investigar a atividade residual de herbicidas no solo, mas a técnica analítica é capaz de detectar a concentração do herbicida no solo e nem sempre os pesquisadores comprovam por técnicas analíticas se a fitorremediação foi eficiente, por isso, com o uso dos dois métodos utilizados simultaneamente é possível observar os resultados de forma mais claras sobre o efeito biológico dos resíduos do herbicida e quantificar o mesmo por meio da cromatografia, como foi visto nesta pesquisa.

Na literatura existem muitos relatos sobre a presença do sulfentrazone nos solos, com persistência de até 704 dias (BLANCO e VELINI, 2005; BLANCO et al., 2010; SANTOS et al., 2019) e embora os resíduos do sulfentrazone tenham causado NI no *S. bicolor*, esses fatos não inviabilizam a fitorremediação, uma vez que foram obtidos resultados satisfatórios para redução dos resíduos de sulfentrazone nos solos. Outro fator que pode estar relacionado a menor redução do resíduo de sulfentrazone nos solos é o período de condução e colheita da fitorremediadora. O experimento foi conduzido até a plena floração da *C. ensiformis*, essa fase estar atribuída a maior atividade metabólica em que ocorre maior liberação de exsudatos radiculares para o solo, contribuindo para o fornecimento de substâncias orgânicas aos microrganismos degradadores. No estudo conduzido por Melo et al. (2019), foi possível observar que as concentrações do sulfentrazone foram reduzidas após 85 dias do desbaste da *C. ensiformis*, por outro lado, esse período não foi o suficiente para não causar danos a planta bioindicadora.

Logo, o resíduo do sulfentrazone foi influenciado pelas propriedades físicas e químicas dos solos, principalmente pelos teores de MO, pH e CTC. Por isso, é importante conhecer as propriedades dos solos para a tomada de decisão quanto ao uso de herbicidas como o sulfentrazone, uma vez que, existem processos como a lixiviação e sorção que interferem na ação desse herbicida quando aplicado em pré-emergência das plantas daninhas (ZANARDO et al., 2019). Além disso, o herbicida é aplicado com frequência em cana-de-açúcar, mas na reforma do canavial (4-5 anos) após a colheita mecanizada, não pode ter mais o herbicida pois pode causar *carryover* em culturas como sorgo, algodão, cenoura e tomate (DAN et al., 2010; MATTE et al., 2019; RACHUY e FENNIMORE, 2021). Embora o remineralizador não tenha influenciado para potencializar a fitorremediação, a presença do remineralizador contribuiu para o aumento da fertilidade dos solos, principalmente para os teores de P, CTC, Ca e Mg. Logo, A fitorremediação com *C. ensiformis* é uma técnica que apresentou eficiência na redução de resíduos de sulfentrazone em ambos os solos de estudo. Por outro lado, sabendo a importância dos microrganismos na degradação do herbicida, faz-se necessário mais estudos que analisam a contribuição da microbiota de cada solo na descontaminação do sulfentrazone, além disso, é interessante analisar culturas utilizadas em sucessão/rotação com histórico de injúrias ao sulfentrazone para verificar a sensibilidade da planta em solos com herbicidas residuais.

4.5. CONCLUSÕES

O remineralizador afetou positivamente na fertilidade do solo, mas não influenciou no processo de fitorremediação dos solos contaminados por sulfentrazone. A *C. ensiformis* promoveu redução nos resíduos do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e Cambissolo como também, apresentou boa tolerância em solos contaminados nas doses menores do herbicida. Os danos maiores na fitorremediação foram percebidos nas maiores doses de campo aplicadas do sulfentrazone (600 e 800 g i.a. ha⁻¹), mas esse fato pode ser influenciado pela época de plantio. Por isso, a técnica analítica é fundamental para confirmar a eficiência da fitorremediação e nesse estudo foi possível confirmar a eficiência da *C. ensiformis* para descontaminação do sulfentrazone com ou sem o remineralizador em áreas agrícolas.

4.6. REFERÊNCIAS

- BARROSO, G. M.; SANTOS, E. A.; PIRES, F. R.; GALON, L.; CABRAL, C. M.; SANTOS, J. B. Phytoremediation: A green and low-cost technology to remediate herbicides in the environment. **Chemosphere**, v. 334, p.e138943, 2023.
- BELO, A. F.; COELHO, A. T. C. P.; FERREIRA, L. R.; SILVA, A. A.; SANTOS, J. B. Potencial de espécies vegetais na remediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Planta Daninha**, v. 29, n.4, p. 821-828, 2011.
- BELO, A. F.; PIRES, F. R.; BONOMO, R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; TENIS, L. H. O. Sulfentrazone phytoremediation under field conditions. **Revista Caatinga**, v. 29, n. 1, p. 119-126, 2016.
- BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, v.23, n. 4, p.693-700, 2005.
- BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D.; BATISTA FILHO, A. Persistence of herbicide sulfentrazone in soil cultivated with sugarcane and soy and effect on crop rotation. In: HASANEEN, M. N. (ed.). **Herbicides – properties, synthesis and control of weeds**. Rijeka: IntechOpen, v.1, p.120-132, 2012.
- BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, n. 1, p. 71-75, 2010.

- BRAGA, D. F.; FREITAS, F. C. L.; ROCHA, P. R. R.; ARAÚJO, A. G. D.; MELO, V. C. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the Northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, v. 34, n. 1, p. 161-169, 2016.
- BRASIL. **Lei nº 12.890/2013 de 10 de dezembro de 2013 - Altera a lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980**. Brasília, DF. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm (2013). Acesso em: 25 de maio de 2023.
- DALMORA, A. C.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. S.; SCHNEIDER, I. A. H.; KAUTZMANN, R. M. Application of andesite rock as a clean source of fertilizer for eucalyptus crop: Evidence of sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. e120432, 2020.
- DAMIN, V.; CARRIJO, B. D. S.; COSTA, N. A. Residual activity of sulfentrazone and its impacts on microbial activity and biomass of Brazilian Savanna soils. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 51, p. e68340, 2022.
- DAN, H. A.; DAN, L. G. M.; BARROSO, A. L. L.; PROCÓPIO, S. O.; OLIVEIRA JR, R. S.; SILVA, A. G.; FELDKIRCHER, C. Residual activity of herbicides used in soybean agriculture on grain sorghum crop succession. **Planta Daninha**, v. 28, p. 1087-1095, 2010.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5ed. Brasília: EMBRAPA SOLOS, 2018. 356 p.
- FAUSTINO, L. A.; FREITAS, M. A. M.; PASSOS, A. B. R. J.; SARAIVA, D. T.; FARIA, A. T.; SILVA, A. A.; FERREIRA, L. R. Mobility of sulfentrazone in soils with different physical and chemical characteristics. **Planta Daninha**, v. 33, n. 4, p. 795-802, 2015.
- FERRAÇO, M.; PIRES, F. R.; BELO, A. F.; CELIN, A.; BONOMO, R. Effect of population density of *Canavalia ensiformis* on the phytoremediation of soil contaminated with sulfentrazone. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 1, p. 32-40, 2017.
- FREITAS, M. A. M.; PASSOS, A. B. R. J.; TORRES, L. G.; MORAES, H. M. F.; FAUSTINO, L. A., ROCHA, P. R. R.; SILVA, A. A. Sulfentrazone sorption in different types of soil by bioassays. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.
- GEHRKE, V. R.; CAMARGO, E. R.; AVILA, L. A. Sulfentrazone: environmental dynamics and selectivity. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020215663, 2020.
- GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; ADAMS, J.; DAYAN, F. E.; WEETE, J. D.; KWON, O. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Science**, v. 48, n. 2, p. 239-247, 2000.
- GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. de; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H. de. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using

- gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, n. 5, p. 1320-1323, 2008.
- KERR, G. W.; STAHLMAN, P. W.; DILLE, J. A. Soil pH and cation exchange capacity affects sunflower tolerance to sulfentrazone. **Weed Technology**, v.18, n. 2, p. 243-247, 2004.
- LANGARO, A.; BARROS, J.; SOUZA, M.; SILVA, E.; SILVA, A. Estimativa de Lixiviação do Sulfentrazone em Aplicação Isolada e em Mistura com Glyphosate. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019182708, 2019.
- LOPES, O. M. N. **Efeito do feijão-de-porco no solo cultivado com pimenta-do-reino**. Belém, PA: Embrapa-CPATU (Circular Técnica, 74). 1998. 15 p.
- LUCHESI, A. V.; LEITE, I. J. G. C.; GIARETTA, A. P. S.; ALVES, M. L.; PIVETTA, L. A.; MISSIO, R. F. Use of quarry waste basalt rock powder as a soil remineralizer to grow soybean and maize. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. e14050, 2023.
- MADALÃO, J. C.; PIRES, F. R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; NASCIMENTO, A. F.; CHAGAS, K.; ARAÚJO, R. S.; BONOMO, R. Susceptibility of plant species with phytoremediation potential of the herbicide sulfentrazone. **Revista Ceres**, v. 60, n. 1, p. 111-121, 2013.
- MADALÃO, J. C.; PIRES, F. R.; CHAGAS, K.; CARGNELUTTI FILHO, A.; PROCÓPIO, S. O. Uso de leguminosas na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 4, p. 390-396, 2012.
- MADALÃO, J. C.; PIRES, F. R.; NASCIMENTO, A. F.; CHAGAS, K.; CARGNELUTTI FILHO, A.; PROCÓPIO, S. D. O. Phytoremediation of soil contaminated with sulfentrazone by the cultivation time of *Canavalia ensiformis*. **Agro@mbiente On-line**, v. 10, n. 1, p. 36-43, 2016.
- MADALÃO, J. C.; SOUZA, M. F. D.; SILVA, A. A.; SILVA, D. V.; JAKELAITIS, A.; PEREIRA, G. A. M. Action of *Canavalia ensiformis* in remediation of contaminated soil with sulfentrazone. **Bragantia**, v. 76, n. 2, p. 292-299, 2017.
- MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Título em negrito**. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 22 de maio de 2023.
- MATOS, A. K. A.; CARBONARI, C. A.; F. S BRITO, I. P. F. S.; GOMES, G. L. G. C.; TRINDADE, M. L. B.; VELINI, E. D. Dynamics of diuron and sulfentrazone formulations in soils with different textures. **Planta Daninha**, v. 38, e020221524, 2020.
- MATRINJE, M.; CAMADRO, J. M.; LABBE, P.; SCALLA, R. Protoporphyrinogen oxidase as a molecular target for diphenyl ether herbicides. **Biochemical Journal**, v. 260, n. 1, p. 231-235, 1989.

- MATTE, W. D.; CAVALIERI, S. D.; PEREIRA, C. S.; IKEDA, F. S.; SHENG, L. Y. Residual activity of sulfentrazone applied to soybean on cotton crop in succession. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019187015, 2019.
- MELO, C. A. D.; MEDEIROS, W. N.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F. A.; TIBURCIO, R. A. S.; FERREIRA, L. R. Lixiviação de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2010.
- MELO, C. A. D.; PASSOS, A. B. R. J.; MADALÃO, J. C., SILVA, D. V.; MASSENSINI, A. M., SILVA, A. A.; FREITAS, S. M. de. Bioaugmentation as an associated technology for bioremediation of soil contaminated with sulfentrazone. **Ecological Indicators**, v. 99, p. 343-348, 2019.
- MELO, C. A. D.; SOUZA, W. M. D.; CARVALHO, F. P. D.; MASSENSINI, A. M.; SILVA, A. A. D.; FERREIRA, L. R.; COSTA, M. D. Microbial activity of soil with sulfentrazone associated with phytoremediator species and inoculation with a bacterial consortium. **Bragantia**, v. 76, n. 2, p. 300-310, 2017.
- MENDES, K. F.; MASET, B. A.; MIELKE, K. C.; SOUSA, R. N. D.; MARTINS, B. A. B.; TORNISIELO, V. L. Phytoremediation of quinclorac and tebuthiuron-polluted soil by green manure plants. **International Journal of Phytoremediation**, v. 23, n. 5, p. 474-481, 2021.
- MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. (Orgs.). **Plantas Daninhas: Herbicidas**. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, v. 2, p. 7-56, 2022.
- MIELKE, K. C.; BERTUANI, R. R.; PIRES, F. R.; COTTA, A. J. B.; EGREJA FILHO, F. B.; MADALÃO, J. C. Does *Canavalia ensiformis* inoculation with Bradyrhizobium sp. enhance phytoremediation of sulfentrazone-contaminated soil? **Chemosphere**, v. 255, p. e127033, 2020.
- NALINI, R. P. R.; JANAKI, P.; BALUSAMY, M.; CHINNUSAMY, C. Persistence of sulfentrazone in soil under soybean and its carryover effect on bioindicators. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science**, v. 67, n. 3, p. 217-222, 2017.
- OLIVEIRA M. F.; BRIGHENTI A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR R. S.; CONSTANTIN J.; INOUE, M. H. (Editores). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p. 263-304, 2011.
- OLIVEIRA, M. A.; PIRES, F. R.; FERRAÇO, M.; BELO, A. F. The validation of an analytical method for sulfentrazone residue determination in soil using liquid chromatography and a comparison of chromatographic sensitivity to millet as a bioindicator species. **Molecules**, v. 19, n. 8, p. 10982-10997, 2014.
- PPDB - PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE. **Sulfentrazone**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm>. Acesso em: 19 de abril de 2023.

- RACHUY, J. S.; FENNIMORE, S. A. Vegetable response to sulfentrazone soil residues at four planting intervals. **Weed Technology**, v. 35, n. 2, p. 216-222, 2021.
- RASTGORDANI, F.; OVEISI, M.; MASHHADI, H. R.; NAEIMI, M. H.; HOSSEINI, N. M.; ASADIAN, N.; BAKHSHIAN, A.; MÜLLER-SCHÄRER, H. Climate Change Impact on Herbicide Efficacy: A Model to Predict Herbicide Dose in Common Bean under Different Moisture and Temperature Conditions. **Crop Protection**, v. 163, p. e106097, 2023.
- ROSSI, C. V. S.; ALVES, P. L. C. A.; MARQUES JÚNIOR J. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710.
- SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; SILVA, J. R. M.; VELINI, E. D.; PASSOS, A. B. R. J.; DURIGAN, J. C. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.
- SANTOS, E.; PIRES, F. R.; FERREIRA, A. D.; EGREJA FILHO, F. B.; MADALÃO, J. C., BONOMO, R.; ROCHA JUNIOR, P. R. D. Phytoremediation and natural attenuation of sulfentrazone: mineralogy influence of three highly weathered soils. **International Journal of Phytoremediation**, v. 21, n. 7, p. 652-662, 2019.
- SHANER, D. L. Field dissipation of sulfentrazone and pendimethalin in Colorado. **Weed Technology**, v. 26, n. 4, p. 633-637, 2012.
- SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10 ed. Lawrence, KS, EUA, Weed Science Society of America, 2014. 513 p.
- SILVA A. A.; D'ANTONIO, L. VIVIAN, R.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Comportamento de herbicidas no solo. *In*: MONQUERO P. A. (Ed.). **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa, p. 167-214, 2014.
- SILVA, W. I. L. S. O. N. da; VILELA, D.; COBUCCI, T.; HEINEMANN, A. B.; REIS, F. A.; SANTOS, R. A. dos; PEREIRA, A. V. Potential use of herbicide mixtures in the control of weeds in alfalfa. **Ceres**, v. 52, n. 299, p. 23-32, 2015.
- SOUTO, K. M.; JACQUES, R. J. S.; ZANELLA, R.; MACHADO, S. L. D. O.; BALBINOT, A.; AVILA, L. A. D. Phytostimulation of lowland soil contaminated with imidazolinone herbicides. **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, n. 7, p. 774-780, 2020.
- SZMIGIELSKI, A. M.; SCHOENAU, J. J.; JOHNSON, E. N.; HOLM, F. A.; SAPSFORD, K. L.; LIU, J. Effects of soil factors on phytotoxicity and dissipation of sulfentrazone in Canadian prairie soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, n. 6, p. 896-904, 2012.
- TEÓFILO, T. M. S.; MENDES, K. F.; FERNANDES, B. C. C.; OLIVEIRA, F. S.; SILVA, T. S.; TAKESHITA, V.; SILVA, D. V. Phytoextraction of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl from the soil by green manure species. **Chemosphere**, v. 256, p. e127059, 2020.

- THEODORO, S. H.; MEDEIROS, F. DE P.; IANNIRUBERTO, M.; JACOBSON, T. K. B. Soil remineralization and recovery of degraded areas: an experience in the tropical region. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 107, p. 103014, 2021.
- VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. D. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.
- WANG, D.; FONTE, S. J.; PARIKH, S. J.; SIX, J.; SCOW, K. M. Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates. **Geoderma**, v. 303, p. 110-117, 2017.
- WENG, Z.; VAN ZWIETEN, L.; SINGH, B. P.; TAVAKKOLI, E.; JOSEPH, S.; MACDONALD, L. M.; COWIE, A. Biochar built soil carbon over a decade by stabilizing rhizodeposits. **Nature Climate Change**, v. 7, n. 5, p. 371-376, 2017.
- ZANARDO, H. G., CARREGA, W. C., BACHA, A. L., MARTINS, P. de F R. B.; CESARIN, A. E.; ALVES, P. L. da C. A. A.; GODOY, I. J. de. Residual effect of commonly used herbicides of sugarcane on pre-emergence of peanut cultivars in succession. **Australian Journal of Crop Science**, v. 13, n. 8, p. 1267-1274, 2019.
- ZOBIOLE, L. H. S.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; TORMENA, C. A.; CONSTANTIN, J.; CAVALIERI, S. D.; ALONSO, D. G.; CASTRO, C. Effect of soil compaction and sulfentrazone on soybean under two soil moisture conditions. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 537-545, 2007.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Entre os destinos dos herbicidas aplicados na pré-emergência das plantas daninhas, estar o solo. Por isso, são aplicadas técnicas de fitorremediação, com o objetivo de minimizar os impactos provocados por herbicidas residuais como hexazinone, sulfentrazone e diuron. Logo, o conhecimento das interações do uso de remineralizador com técnicas de fitorremediação, são condições necessárias para garantir-se áreas com menores riscos de contaminação ambiental e problemas a organismos não-alvos.

Nesse estudo, foi avaliado a influência do remineralizador no comportamento do hexazinone, sulfentrazone e diuron em Latossolo Vermelho e Cambissolo integrado ao processo de fitorremediação. O método biológico e analítico foram usados para verificar resíduos dos herbicidas no solo.

Constatou-se que a *C. ensiformis* é tolerante e foi capaz de remediar amostras de solo contendo resíduos dos três herbicidas, sem melhorias do processo com a adição do remineralizador. Resíduos de sulfentrazone e diuron foram detectados em avaliações feitas após 70 e 120 – DAA em Latossolo Vermelho e Cambissolo. Esse fato também está relacionado ao NI encontrado na *C. sativus* em Cambissolo contaminado por diuron e no *S. bicolor* contaminado por sulfentrazone em ambos os solos estudados. Mas para o hexazinone, não foi detectado resíduo do herbicida em ambos os solos de estudo, como também, não foi observado NI na *C. sativus*.

Em razão disso, faz-se necessário entender o comportamento de herbicidas residuais com o hexazinone, sulfentrazone e diuron em solos contrastantes para recomenda-los com eficiência agrônômica e sem riscos ao meio ambiente, logo, recomenda-se estudos da participação da microbiota dos solos e extração na planta fitorremediadora, com intuito de verificar a participação dos microrganismos degradadores e a quantificação dos herbicidas na espécie fitorremediadora.