

GUSTAVO ANTÔNIO MENDES PEREIRA

COMPORTAMENTO DO CLOMAZONE EM SOLOS TROPICAIS

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

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

T

P436c
2016

Pereira, Gustavo Antônio Mendes, 1986-
Comportamento do Clomazone em solos tropicais / Gustavo
Antônio Mendes Pereira. – Viçosa, MG, 2016.
viii, 75f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Ciência do solo. 2. Solo - Teor de herbicida.
3. Lixiviação. 4. Sorção. 5. Herbicidas no solo. 6. Solos -
Poluição. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Fitotecnia. Programa de Pós-graduação em Fitotecnia. II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

GUSTAVO ANTÔNIO MENDES PEREIRA


COMPORTAMENTO DO CLOMAZONE EM SOLOS TROPICAIS

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

APROVADA: 04 de abril de 2016.



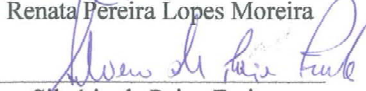
Evander Alves Ferreira



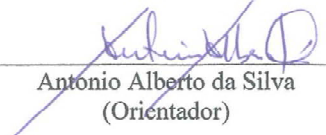
Leonardo d'Antonino



Renata Pereira Lopes Moreira



Silvério de Paiva Freitas



Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde e sabedoria para a conclusão de mais essa etapa da minha vida.

À meu pai e minha mãe, minha força e minha luz, que sempre torceram pela minha vitória sem medir esforços para que isso acontecesse.

Aos meus irmãos Guilherme e Gualter e todos meus demais familiares pelo carinho e incentivo.

À minha namorada Dayana Rodrigues pelo amor, carinho e paciência.

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

Ao professor Antonio Alberto da Silva pela orientação, confiança e valiosos ensinamentos.

Aos professores Renata Pereira, Evander Alves, Leonardo d'Antonino, Silvério Freitas, Francisco Cláudio e José Barbosa pelas valiosas sugestões.

Agradeço a todos integrantes do grupo em Manejo Integrado de Plantas Daninhas pelos maravilhosos anos de convivência e amizade. Sou muito grato pela ajuda de cada um de vocês e tenho muito orgulho de ter feito parte desse grupo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de Bolsa de Estudo.

Aos colegas do curso, pelo constante apoio e consideração.

A quem torceu pela minha vitória.

Obrigado a todos!

BIOGRAFIA

GUSTAVO ANTÔNIO MENDES PEREIRA, filho de Antonio Basílio Pereira Neto e Terezinha Ferreira Mendes Pereira, nasceu em 7 de fevereiro de 1986, no município de Sabará, Minas Gerais, Brasil.

Em dezembro de 2003, concluiu o Ensino Médio no Colégio Arnaldo, Belo Horizonte - MG. Em janeiro de 2011, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina-MG. Em março de 2011, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, concluindo-o em março de 2013. No mesmo ano ingressou no Doutorado no programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 4 de abril de 2016.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
LITERATURA CITADA.....	3
ESTIMATIVA DA SORÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLOS UTILIZANDO MÉTODOS BIOLÓGICOS.....	5
Resumo.....	5
Palavras-chave:.....	5
Abstract	6
Key words	6
INTRODUÇÃO	7
MATERIAL E MÉTODOS	8
RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
LITERATURA CITADA.....	17
ESTIMATIVA DA LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM COLUNAS DE SOLOS UTILIZANDO MÉTODOS BIOLÓGICOS	20
Resumo.....	20
Palavras-chave.....	21
Abstract	22
Key words	23
INTRODUÇÃO	23
MATERIAL E MÉTODOS	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
LITERATURA CITADA.....	33
SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS	36
Resumo.....	36
Palavras-chave.....	37
Abstract	37
Key words	38
INTRODUÇÃO	38

MATERIAL E MÉTODOS	40
RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
LITERATURA CITADA.....	49
USO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA EM ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM COLUNAS DE SOLOS	52
Resumo.....	52
Palavras-chave.....	52
Abstract	53
Key words	53
INTRODUÇÃO	53
MATERIAL E MÉTODOS	55
Ensaio em casa de vegetação	55
Método de extração do clomazone.....	57
Condições cromatográficas	58
Validação do método de extração	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
LITERATURA CITADA.....	69
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73

RESUMO

PEREIRA, Gustavo Antônio Mendes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2016. **Comportamento do clomazone em solos tropicais**. Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Os agroquímicos são imprescindíveis na garantia da produção de alimentos suficientes para toda a humanidade. Porém é necessário investir em boas práticas agrícolas para tornar o uso desses agroquímicos sustentável ao homem e ao meio ambiente. Para isso, são necessárias pesquisas visando conhecer o comportamento desses compostos no ambiente. Sendo assim, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a sorção e a lixiviação do clomazone em solos com diferentes características químicas e físicas, coletadas em diversas regiões do Brasil, utilizando métodos biológico e químico. No primeiro e segundo ensaio foram estimados os potenciais de sorção e de lixiviação do clomazone nos diferentes solos, utilizando ensaio biológico, tendo como indicador da presença do herbicida no solo a espécie *Sorghum bicolor*. No terceiro e no quarto, respectivamente, foram determinadas a sorção e dessorção e a lixiviação do clomazone utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A sorção e dessorção foram realizadas pelo método “batch equilibrium” e analisadas por CLAE. Para extração do herbicida lixiviado nas colunas de solo foi adotado o método QuEChERS. Os resultados indicam que a sorção, dessorção e lixiviação do clomazone nos solos avaliados são influenciadas pelos atributos dos solos, destacando-se para os teores de matéria orgânica. Outra característica dos solos que influenciou o comportamento do clomazone foi o pH. Com o aumento do pH, houve tendência de maior retenção do herbicida. Em solos com baixo teor de matéria orgânica e textura arenosa pode ocorrer maior mobilidade e menor sorção do clomazone. Observou-se relação direta entre esse atributo dos solos e os valores dos coeficientes de sorção e, inversa na lixiviação do clomazone em colunas de solo, indicam alto risco de contaminação de águas subterrâneas por este herbicida quando aplicado em solos com menores teores de matéria orgânica e de argila. Concluiu-se que o método biológico e a CLAE são eficientes nos estudos do comportamento do clomazone em solos, podendo ser utilizados de forma isolada ou complementar. Constatou-se, também, que a dose do clomazone a ser recomendada deve ser diferenciada para solos distintos. Dentre

os atributos dos solos avaliados a matéria orgânica foi o que mais influenciou o comportamento do clomazone no ambiente.

ABSTRACT

PEREIRA, Gustavo Antônio Mendes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2016. **Clomazone behavior in tropical soils**. Adviser: Antonio Alberto da Silva.

The pesticides are essential to guarantee the production of enough food for all mankind. But it is necessary to invest in good agricultural practices to make the use of these sustainable agricultural chemicals to humans and the environment. For this studies are necessary to know the behavior of these compounds in the environment. Thus, the objective of this research was to evaluate the sorption and leaching of clomazone in soils with different chemical and physical characteristics, collected in various regions of Brazil, using biological and chemical methods. In the first and second test potentials were estimated sorption and leaching of clomazone in different soil using biological assay, with the indicator herbicide into the soil species *Sorghum bicolor*. In the third and fourth, respectively, were determined sorption and desorption and leaching of clomazone using high performance liquid chromatography (HPLC). The sorption and desorption were carried out by the "batch equilibrium" and analyzed by HPLC. For extraction of the leached herbicide in soil columns was adopted QuEChERS method. The results indicate that the sorption, desorption and leaching of clomazone in the evaluated soils are influenced by soil properties, especially the organic matter content. Another characteristic of soils that influenced the clomazone behavior was pH. With increasing pH, there was a greater retention of the herbicidal trend. In soils with low organic matter content and sandy texture may occur greater mobility and lower sorption of clomazone. There was a direct relationship between this attribute of the soil and the values of sorption and inverse to the leaching of clomazone in soil columns indicated high risk suterrâneas water contamination by the herbicide when applied to soils with lower levels of organic matter and clay. It was concluded that the biological method and HPLC are efficient for clomazone behavior studies in soils, podendendo be used alone or in a complementary way. It was found also that of the clomazone the dose to be recommended must be differentiated for different soils. Among the attributes of the evaluated organic matter soils was the most influenced clomazone behavior in the environment.

INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos, o crescimento populacional tem forçado o aumento da produção de alimentos, com conseqüente aumento da utilização dos agroquímicos. Estes compostos, muitas vezes, não são utilizados de forma correta, provocando danos ao homem e ao meio-ambiente. Atualmente existem 381 ingredientes ativos registrados no Brasil para uso agrícola, que formulam 1.458 produtos (MAPA, 2015). O Brasil é o terceiro maior consumidor no mundo, sendo o primeiro no âmbito da América Latina (ANVISA, 2015). Dentre as classes dos agrotóxicos os herbicidas se destacam, pois representam mais de 40% do mercado (SINDAG, 2011).

O uso generalizado e, às vezes, abusivo dos agrotóxicos associados à falta de conhecimento sobre as práticas adequadas de uso tem gerado grandes preocupações, não apenas com a sua eficiência agrônômica, mas também quanto aos seus resíduos nos produtos colhidos e principalmente no meio ambiente.

Quando as moléculas dos herbicidas atingem o solo, inicia-se o processo de sua redistribuição e degradação, o qual pode ser extremamente curto, como o que ocorre com algumas moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos, nos compostos altamente persistentes (Filizola et al., 2002). Neste sentido, a presença do herbicida no solo torna-se indesejável, podendo resultar até em intoxicação para culturas subsequentes (*carryover*) (Belo et al., 2007).

Permanecendo no solo, os herbicidas estão sujeitos a processos de sorção, lixiviação e ou degradação por processos físicos, químicos e biológicos. A sorção refere-se a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação (Silva et al., 2007).

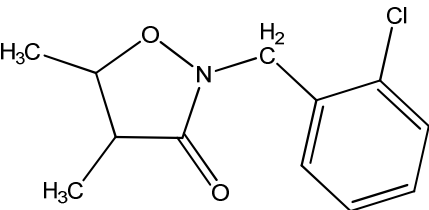
A lixiviação é a principal forma de transporte dos herbicidas, pelo movimento descendente dos produtos na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo (Andrade et al., 2011). Tal fato pode resultar na presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos, sendo uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público. Isso se deve porque muitos destes compostos são persistentes e resistentes ao tratamento convencional de águas para potabilização (Soares et al., 2013).

A recomendação dos herbicidas, muitas vezes, leva em consideração apenas a seletividade do composto à cultura e à espécie infestante, desconsiderando o seu comportamento no ambiente. (Andrade et al., 2010).

O clomazone [2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one] é um herbicida do grupo químico das isoxazolidinonas (Tabela 1), amplamente utilizado no Brasil no controle de plantas daninhas mono e eudicotiledôneas em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (ANVISA, 2015).

Por ser um herbicida não ionizável o clomazone permanece em sua forma molecular na solução do solo (Cao et al., 2013). Alguns estudos pelo mundo indicam que o principal atributo do solo a influenciar na sorção do clomazone é a matéria orgânica (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013). No entanto, seu papel é dependente da sua concentração no solo e a composição química pode variar significativamente e, assim, influenciar a natureza e extensão da sorção de herbicidas (Đurović, et al, 2008).

Tabela 1. Fórmula estrutural e características do clomazone

Fórmula Estrutural	Características
	<p>Fórmula Molecular: C₁₂H₁₄ClNO₂</p> <p>Massa Molar (g mol⁻¹): 239,70</p> <p>Não iônico</p> <p>Solubilidade em água (mg L⁻¹): 1.100,00</p>

O estudo do comportamento dos herbicidas no solo e no ambiente é importante para alcançar pelo menos dois objetivos principais: primeiro, conhecer os fatores do ambiente que afetam direta ou indiretamente na eficiência do controle de plantas daninhas; segundo, entender as interações do herbicida com os componentes do solo, de forma a minimizar os possíveis efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente, devido a sua natureza exógena (Oliveira Jr, 2002). Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi conhecer o comportamento do herbicida clomazone em solos

brasileiros por ensaios que permitam avaliar por métodos biológicos e cromatográficos o potencial de sorção e lixiviação deste herbicida.

LITERATURA CITADA

Andrade, A. S. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, v. 21, p. 95-102, 2011.

Andrade, S. R. B. et al. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. *Planta Daninha*, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

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

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

Durović, R. et al. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. *Pesticides and Phytomedicine*, v. 230, n. 2, p.153-166, 2008.

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

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

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acessado em 24

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

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

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

SINDAG - Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>. Acesso em: 20 de novembro de 2015.

Soares, A. F. S. et al. Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1,2,4-triazole. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, v. 62, n. 6, p. 367–376, 2013.

Mancuso, M. A. C.; Negrisoli, E. e Perim, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“*Carryover*”). Revista Brasileira de Herbicidas, v. 10, n. 2, p. 151-164, 2011.

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

ESTIMATIVA DA SORÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLOS UTILIZANDO MÉTODOS BIOLÓGICOS

Resumo – O conhecimento da sorção dos herbicidas pelos colóides do solo permite prever a sua movimentação no seu perfil, também a sua eficiência no controle das plantas daninhas e intoxicação de culturas, quando aplicado diretamente no solo. Este conhecimento torna-se, ainda, mais importante para os herbicidas que apresentam longa persistência no ambiente. Nesta pesquisa foi estimada, por método biológico, a sorção do clomazone em amostras de solos brasileiros com diferentes características físicas e químicas, cultivados com a cultura da cana-de-açúcar. Como indicador da presença do clomazone no solo foi utilizado o *Sorghum bicolor*. Os dados obtidos referentes às avaliações da intoxicação e o acúmulo de matéria seca das plantas foram submetidos à análise multivariada de similaridade entre as variáveis. Após isso, foram estimadas as doses do clomazone que causaram 50% de intoxicação nas plantas de sorgo cultivadas (C_{50}) e também a relação de sorção (RS) do herbicida nos diferentes tipos de solos. Verificou-se similaridade superior a 80 % para os dados referentes à porcentagem de intoxicação e matéria seca acumulada, optando-se por utilizar apenas aqueles referentes à primeira variável. A RS e a C_{50} foram maiores no Organossolo e menores no Latossolo Vermelho-Amarelo com e sem alteração do pH. Concluiu-se que a dose do clomazone a ser recomendada deve ser diferenciada para solos distintos, pois o valor da sorção do clomazone no solo é dependente de seus atributos, sendo o teor de matéria orgânica o de maior importância.

Palavras-chave: Retenção de herbicidas, comportamento de herbicidas no solo, potencial de contaminação, impacto de herbicidas

SORPTION OF CLOMAZONE IN BRAZILIAN SOILS WITH DIFFERENT PHYSICAL AND CHEMICAL ATTRIBUTES

Abstract – Knowledge of the sorption of herbicides by colloids can predict their movement in the soil profile, and its efficiency in weed control and poisoning crops, when applied directly to the soil. This knowledge becomes even more important for herbicides which have long persistence in soil. This research was estimated by biological method, the sorption of clomazone in Brazilian soil samples with different physical and chemical characteristics, cultivated the culture of sugarcane. As an indicator of the presence of clomazone in soil was used *Sorghum bicolor*. The data relating to evaluations of poisoning and the accumulation of dry matter of the plants were subjected to multivariate analysis of similarity between variables. After that were estimated clomazone doses that caused 50% of intoxication in sorghum plants grown (C50) and also sorption ratio (RS) of the herbicide in different soil types. There was similarity greater than 80% for data regarding the percentage of poisoning and accumulated dry matter, opting to use only those related to the first variable. The RS and C50 were higher in Organosol and lower in Oxisol with and without changing the pH. It was concluded that the dose of clomazone to be recommended must be differentiated for different soils as clomazone sorption value in soil is dependent on their attributes, and the organic matter content of the utmost importance.

Key words: Retention herbicides, herbicide behavior in soil, pollution potential, herbicides impact

INTRODUÇÃO

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

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

A quantificação da sorção de um herbicida no solo normalmente é realizada por cromatografia. Contudo, diversas pesquisas têm evidenciado a possibilidade de estimar a sorção utilizando-se testes biológicos. Este método pode ser eficiente tanto para herbicidas aplicados em altas doses quanto em doses extremamente baixas (Pessala et al., 2004). Nos ensaios biológicos é realizada a biomonitoração ativa, pois neles são utilizados organismos-teste, altamente sensíveis ao herbicida. Normalmente são

realizados em ambiente protegido que permite ótimo crescimento da espécie indicadora (Raya-Rodriguez, 2000). Sua utilização fundamenta-se na exposição dos organismos-teste a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um período de tempo suficiente para ocorrer à resposta biológica (Gherardi-Goldstein et al., 1990).

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

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados seis experimentos (um por substrato) em casa de vegetação. Os substratos se constituíram de cinco amostras de solos com diferentes atributos e uma amostra de material inerte composto por areia. As amostras dos solos foram coletadas em áreas sem histórico de aplicação de herbicidas e classificadas como: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov) provenientes dos municípios de Viçosa, MG, Rio Paranaíba, MG, Diamantina, MG e Venda Nova do Imigrante, ES, respectivamente (Tabela 1). As amostras dos solos foram coletadas na camada superficial de 0 a 0,20 m e submetidas à caracterização física e química. O Latossolo Vermelho-Amarelo foi separado em duas amostras e uma delas foi submetida à curva de neutralização de acidez com CaCO_3 tendo seu pH elevado para 6,5.

Tabela 1. Atributos químicos e físicos dos substratos: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_{VpH 6,5} e LVA_{VpH 5,1}), Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³		-----cmol _c dm ⁻³ -----						---%---	
LVA _{VpH 6,5}	6,5	0,6	9	0,34	0,15	0,0	2,52	0,79	60,0	0,0	2,07
LVA _{VpH 5,1}	5,1	0,6	9	0,04	0,06	1,6	5,30	1,66	2,90	90,7	2,07
LVr	6,0	2,6	39	1,20	0,40	0,0	2,64	1,70	39,0	0,0	2,18
NQd	5,3	10,5	41	0,70	0,20	0,0	1,48	1,00	40,0	0,0	1,55
Ov	5,0	18,1	185	5,10	3,00	0,6	26,64	9,17	25,0	31,0	20,20
		A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural					
		----- dag kg ⁻¹ -----									
LVA _v		11	10	17	62	Muito Argiloso					
LVr		10	33	16	41	Argiloso					
NQd		44	44	8	4	Arenosa					
Ov		14	20	30	36	Franco Argiloso					

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

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

Os substratos foram homogeneizados, passados por peneira com malha de 5,0 mm e colocados em vasos plásticos previamente revestidos por filmes de polietileno (260 cm³ por vaso). A seguir fez-se a semeadura de cinco sementes por vaso da espécie indicadora (*Sorghum bicolor*) e aplicação do clomazone (Gamit[®]) nas diferentes doses conforme o substrato (Tabela 2). Para aplicação do herbicida na superfície dos vasos preenchidos com o substrato utilizou-se um pulverizador de precisão pressurizado a CO₂, num volume de calda de 150 L ha⁻¹.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições. Os tratamentos corresponderam a dez doses do herbicida (Tabela 2), definidas em ensaios preliminares.

Tabela 2. Doses do clomazone^{1/} (em g ha⁻¹) aplicadas nos diferentes substratos: Areia lavada, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_vpH 6,5 e LVA_vpH 5,1), Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Areia	LVA _v pH 6,5	LVA _v pH 5,1	LVr	NQd	Ov
Doses (g ha ⁻¹)					
0	0	0	0	0	0
2,5	5	5	5	5	400
5	10	10	10	10	500
10	15	15	15	15	600
15	20	20	20	20	700
20	25	25	25	25	900
25	35	35	35	35	1000
35	50	50	50	50	1200
50	150	150	150	150	1400
150	250	250	250	250	1700
250	500	500	500	500	2000

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

Aos 7, 14 e 21 dias após a emergência das plantas de sorgo foi avaliado a porcentagem de intoxicação das plantas, por meio de notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) (ALAM, 1974).

Aos 21 dias após a semeadura foi realizada a colheita dos experimentos, que consistiu no corte da parte aérea das plantas rente à superfície do substrato e retirada das raízes em água corrente. Posteriormente, todo esse material foi secado em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante. Após isso, determinou-se utilizando uma balança de precisão de 0,001 g, a matéria seca da parte aérea (MSF), raiz (MSR) e total (MST) das plantas indicadoras.

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

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

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

A partir dos dados obtidos de C₅₀ em solo e areia lavada, a equação a seguir foi utilizada para expressar a relação de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia da espécie bioindicadora (Souza, 1994).

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

A análise de correlação de Pearson foi realizada entre os atributos dos solos e a relação de sorção de duas maneiras: com e sem a inclusão do Organossolo, baseada na possível influência diferenciada entre valores discrepantes de MO sobre a sorção do clomazone (Đurović et al., 2008). O Organossolo foi separado por ter o maior teor de MO, com valor em média dez vezes maior que os demais solos. As análises de similaridades e de correlações foram realizadas utilizando o software estatístico Minitab® 16.2.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos foram semelhantes na análise multivariada de porcentagem de similaridade entre variáveis (Figura 1), sendo os índices maiores que 80% em todos os substratos. Tal fato representa alta similaridade entre as variáveis. Por esta razão todas as variáveis foram enquadradas em um mesmo grupo e representadas por uma mesma variável: intoxicação do sorgo aos 21 dias. A escolha desta variável foi fundamentada na melhor adequação do modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995).

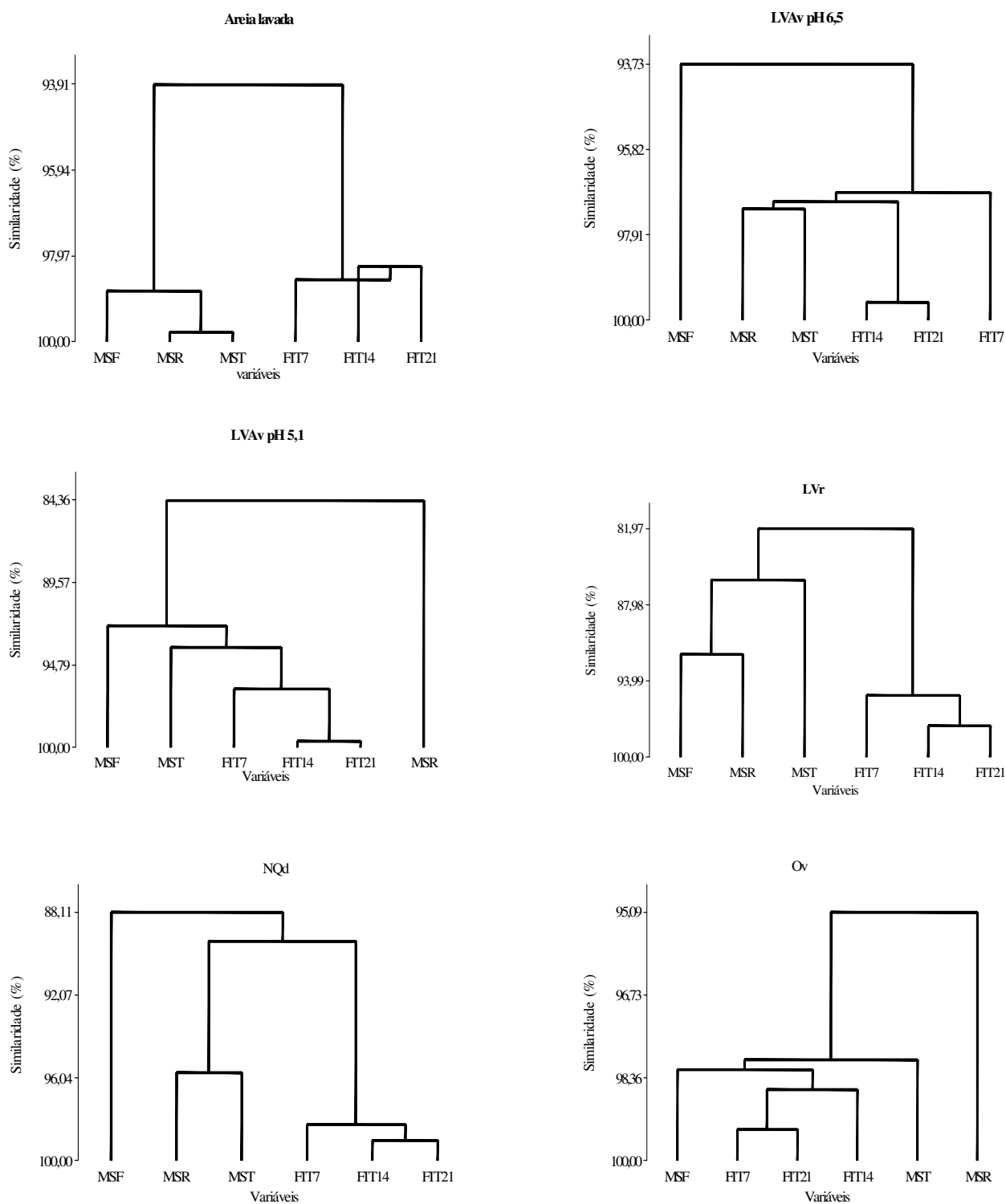


Figura 1. Porcentagem de similaridade entre a intoxicações do sorgo aos 7 (FIT7), 14 (FIT14) e 21 (FIT21) dias, matéria seca da parte aérea (MSF), da raiz (MSR) e total (MST) para cada substrato em estudo, estabelecidas de acordo com as correlações absolutas entre as variáveis: Areia lavada, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_vpH 6,5 e LVA_vpH 5,1), Latossolo Vermelho (LV_r), Neossolo Quartzarênico (NQ_d) e Organossolo (Ov)

O aumento da dose do clomazone nas amostras de solos avaliados causou intoxicação ao sorgo nos solos avaliados, seguindo a seguinte ordem: $LVA_{pH\ 6,5} > LVA_{pH\ 5,1} > NQd > LVr > Ov$ (Figura 2). Os sintomas foram caracterizados pelo branqueamento dos tecidos jovens e posterior necrose e, em alguns casos precederam a morte da planta. Tais sintomas se devem ao mecanismo de ação deste herbicida (Dayan et al. 2007), que age na biossíntese de carotenoides minimizando a capacidade de dissipar o excesso de energia absorvido pela clorofila na parte aérea das plantas. Os carotenoides são essenciais na dissipação da energia em excesso na clorofila após a excitação pela luz. Esse excesso de energia promove efeitos oxidativos na clorofila e nas membranas fotossintéticas, causando os sintomas característicos (Dan Hess, 2000).

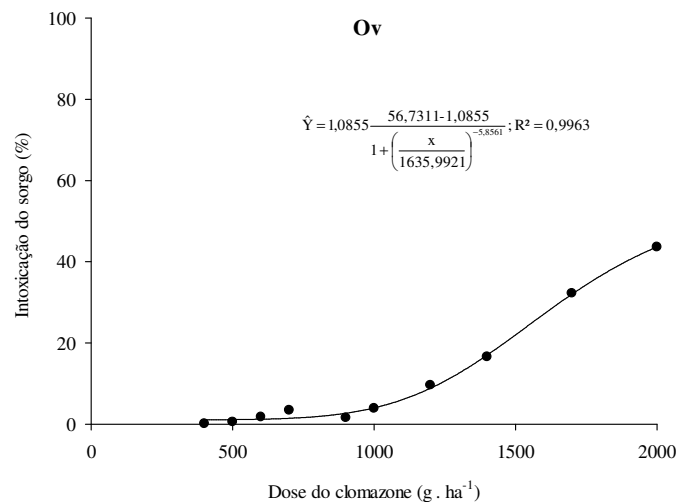
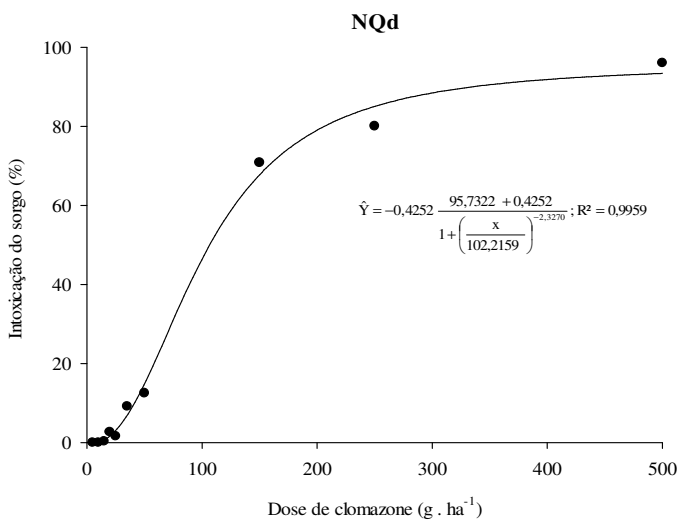
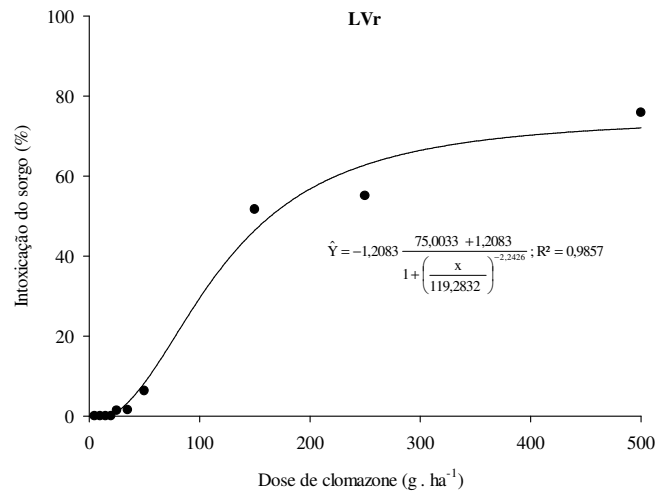
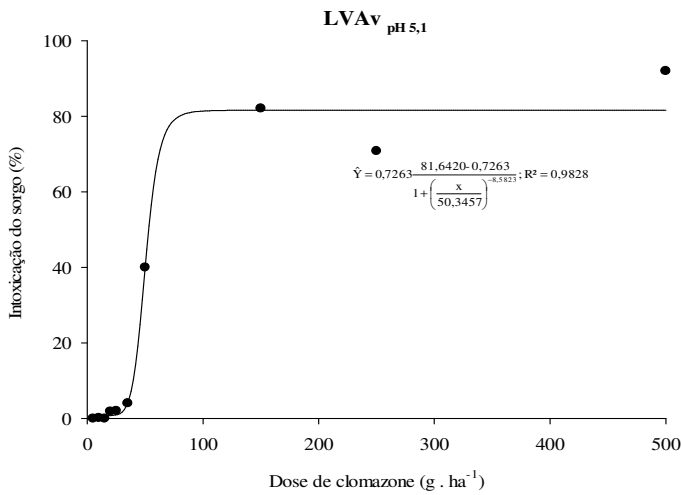
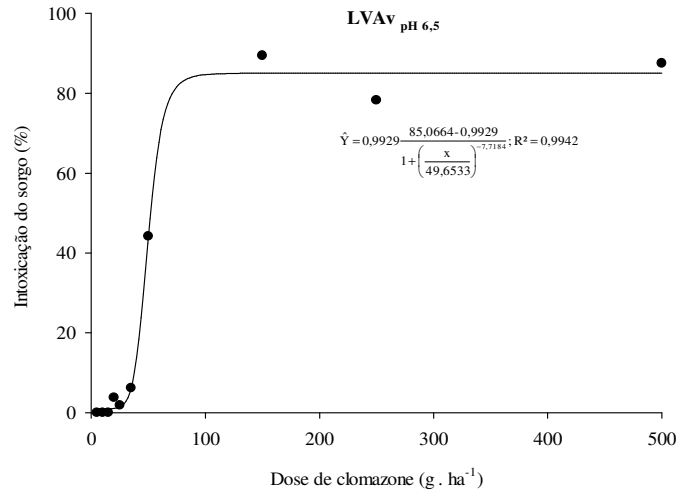
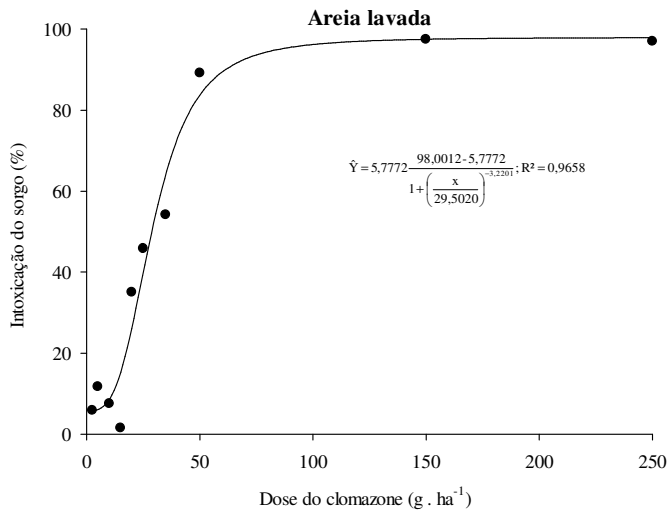


Figura 2. Porcentagem de intoxicação do sorgo aos 21 dias após a emergência, em diferentes substratos, tratados com doses crescentes de clomazone: Areia lavada, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_vpH 6,5 e LVA_vpH 5,1), Latossolo Vermelho (LVR), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

A RS e a C₅₀ do clomazone foram maiores no Organossolo (RS= 54,45; C₅₀= 1635,99) (Tabela 3). Este resultado é corroborado pela análise de correlação (Tabela 4). Quando foi incluído o Organossolo nesta análise constatou-se correlação positiva entre a RS e o teor de matéria orgânica (0,99*) e CTC efetiva (0,99*). Este comportamento pode ser explicado pela baixa polaridade do composto e os teores de matéria orgânica do Organossolo (20,20).

Tabela 3. Doses do clomazone responsáveis por 50% de sintomas de intoxicação da planta indicadora (C₅₀) e relação de sorção (RS) nos substratos avaliados

Substrato	C ₅₀ (g ha ⁻¹)	RS
Areia	29,50	-
LVA _v pH 6,5	49,65	0,68
LVA _v pH 5,1	50,35	0,71
LV _r	119,28	3,04
NQd	102,22	2,46
Ov	1635,99	54,45

Substratos: Areia lavada, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_vpH 6,5 e LVA_vpH 5,1), Latossolo Vermelho (LV_r), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Tabela 4. Correlações entre atributos dos solos estudados (substratos) e relações de sorção com e sem a inclusão do Organossolo

	RS com Ov	RS sem Ov
MO	0,99*	-0,23 ^{ns}
Argila	-0,14 ^{ns}	-0,70*
Silte	0,86*	-0,50 ^{ns}
Areia	-0,12 ^{ns}	0,68*
pH	-0,49 ^{ns}	0,19 ^{ns}
CTC	0,99*	0,28 ^{ns}

Substratos: Areia lavada, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_vpH 6,5 e LVA_vpH 5,1), Latossolo Vermelho (LV_r), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov). *= significativo; ^{ns} = não significativo.

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

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

contribuição da matéria orgânica na sorção do clomazone. Contudo não se deve considerar apenas o teor de matéria orgânica para se estimar a sorção do herbicida, pois essa é muito heterogênea e sua composição química é influenciada por diversos fatores como material de origem, grau de decomposição que influenciam a natureza e extensão da sorção de agroquímicos (Benoit, et al., 2008). Todavia em solos com teores mais elevados de matéria orgânica a sorção de moléculas de herbicidas pela matéria orgânica do solo é pouca influenciada pela sua natureza (Jenks et al., 1998; Arienzo & Buondonno, 1993; Bekbolet et al., 1999).

A razão de sorção (RS) e a concentração de herbicida na solução do solo que inibe em 50% o crescimento da espécie indicadora (C_{50}) do Neossolo foram duas vezes maiores em comparação com os outros solos, apesar de ser o substrato de menor teor de matéria orgânica e argila (Tabela 3). A RS e a C_{50} do Latossolo Vermelho-Amarelo com e sem correção da acidez foi de 0,68; 49,65 e 0,71; 50,35 respectivamente. Isso indica que a alteração no pH não alterou a sorção. Nestes substratos observou-se, também, que não houve tendência de aumento da sorção à medida que se aumentou a porcentagem de matéria orgânica (Tabela 4). As análises de correlação dos dados na ausência do Organossolo corroboram os resultados indicando que não houve relação entre a RS e o teor de MO (Tabela 3).

A ausência de correlação entre o teor de MO e a RS em solos com baixos teores de MO podem ser devidos a discrepância existente entre os diferentes teores de areia e silte e os teores de MO presentes nos solos ou ainda às diferentes naturezas, origens e constituintes desse componente dos solos (Oliver et al., 2005; Si et al., 2006; García-Jaramillo et al., 2014). Em solos com teores de matéria orgânica inferiores a 8,69 %, o aumento da matéria orgânica também não se traduziu em maior sorção do clomazone, devido a elevados teores de areia e silte (Đurović et al 2008).

Conclui-se que a sorção do clomazone foi influenciada por alguns dos atributos dos solos, sendo o atributo de maior importância o teor de matéria orgânica. Alterações nos valores do pH do Latossolo Vermelho-Amarelo não alterou a sorção herbicida.

LITERATURA CITADA

- ALAM - Asóciacion Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. ALAM, Bogotá, v.1, n.1, p.35-38, 1974.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B24448-1-0%5D.PDF>. <Acessado em 12 de março de 2016>
- Arienzo, M.; Buondonno, A. Adsorption of paraquat by Terra Rossa soil and model soil aggregates. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 39, n. 3, p. 193-199, 1993.
- Bekbolet, M. et al. Sorption study of 2,4-D on selected soil. *Water Air Soil Pollution*, v. 111, n. 1, p. 75-88, 1999.
- Benoit, P. et al. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *European Journal of Soil Science*, v. 59, n. 2, p. 178–189, 2008.
- Cao, J. Hydrolysis and photolysis of herbicide clomazone in aqueous solutions and natural water under abiotic conditions. *Journal of Integrative Agriculture*, v. 12, n. 11 p. 2074-2082, 2013.
- Cumming, J. P. et al. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. *Weed Science*, v. 50, n. 2, p. 405–409, 2012.
- Dan Hess, F. Light-dependent herbicides: an overview. *Weed Science*, v. 48, n. 2, p. 160-170, 2000.
- Dayan, F. E. et al. p-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase is a herbicidal target site for β -triketones from *Leptospermum scoparium*. *Phytochemistry*, v. 68, n. 14, p. 2004–2014, 2007.
- Đurović, R. et al. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. *Pesticides and Phytomedicine*, v. 23, n. 2, p.153-166, 2008.
- EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

Fenoll, J. et al. Minimization of methabenzthiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO₂ and ZnO. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 4, p. 757–764, 2014.

García-Jaramillo, M. et al. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Science of the Total Environment*, v. 467, n. 1, p. 906–913, 2014.

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

Gevao, B. et al. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

Gherardi-Goldstein, E. et al. Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. CETESB, São Paulo, 1990.

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

Hayes, M. H. B. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Review*, v. 32, n. 1, p. 131-174, 1970.

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

Hiller, E., Čerňanský, S.; Zemanová, L. Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid Herbicide MCPA in two agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies*. v. 19, n. 2, p. 315-321, 2010.

Jenks, B. M. et al. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, v. 46, n. 1, p. 132-138, 1998.

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

Li, L. et al. Clomazone dissipation, adsorption in four paddy topsoils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 16, n. 4, p. 678-682, 2004.

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

Loux, M. M. et al. Adsorption of clomazone on soils, sediments and clay. *Weed Science*, v. 37, n. 3, p. 440-444, 1989.

Martin, S. M. et al. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 231, n.1, p. 70–78, 2012.

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

Oliver, D. P. et al. The effect of landuse on soil organic carbon chemistry and sorption of pesticides and metabolites. *Chemosphere*, v. 60, n. 4, p. 531-541, 2005.

Pessala, P. et al. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 59, n. 2, p. 263-272, 2004.

Raya-Rodriguez, M. T. O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar em Porto Alegre. In: Zurita M. L. L. & Tolfo, A. M. (Org.) *A Qualidade do Ar em Porto Alegre*. Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Porto Alegre, 2000.

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

SI, Y. et al. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, v. 130, n. 1, p. 66–76, 2006.

Silva, A. A.; Vivian, R.; Oliveira Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

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

Silva, M. S. et al. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012.

Sun, K. et al. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, v. 163, n. 4, p. 167-173, 2012.

Tariq, M. I. et al. Pesticides exposure in Pakistan: A review. *Environment International*, v. 33, n. 8, p. 1107-1122, 2007.

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

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

ESTIMATIVA DA LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM COLUNAS DE SOLOS UTILIZANDO MÉTODOS BIOLÓGICOS

Resumo – O método químico de controle das plantas daninhas é uma prática necessária na agricultura em larga escala. No entanto, quando os herbicidas não são utilizados da

forma correta podendo contaminar as águas superficiais e subterrâneas. A capacidade de um solo reter o herbicida é uma das condições essenciais para prever a sua movimentação no seu perfil, o seu potencial de contaminar águas subterrâneas e a sua eficiência no controle de plantas daninhas. Nesta pesquisa foi estimada, por método biológico, a lixiviação do clomazone em amostras de cinco solos, com diferentes características físicas e químicas, coletados em diferentes regiões do Brasil. Foram realizados cinco experimentos (um para cada solo) no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Em todos os experimentos os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2 x 10, sendo que o primeiro fator correspondeu a quantidade de precipitação simulada em cada coluna do solo (60 e 90 mm) e o segundo da profundidade de coleta das amostras de solo nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 e 45-50 cm). Após o preparo das colunas e aplicação do clomazone na dose de 1500 g i.a. ha⁻¹ foi feita a simulação das chuvas. Nas amostras de solo coletadas nas diferentes profundidades da coluna fez-se o cultivo do sorgo (*Sorghum bicolor*) para detecção do herbicida livre na solução do solo. Similaridade superior a 60 % foi constatada para as variáveis porcentagens de intoxicação pelo herbicida e matéria seca acumulada pelas plantas, optando-se por utilizar apenas os dados referentes à porcentagem de intoxicação (avaliações realizadas aos 21 dias após a emergência). O clomazone não causou intoxicação ao sorgo cultivado no Organossolo indicando forte sorção do herbicida no solo. O aumento do pH do Latossolo Vermelho-Amarelo reduziu a lixiviação. Maior precipitação pluvial causou aumento da lixiviação do herbicida no Latossolo Vermelho-Amarelo (pH 5,1) e no Neossolo Quartzarênico. A maior lixiviação ocorreu em solos com menor pH e menor teor de matéria orgânica. Conclui-se que em solos com maiores teores de matéria orgânica o clomazone tem pequeno potencial de ser lixiviado. No entanto, em solos com baixa porcentagem desse atributo como a maioria dos latossolos e neossolos existe alto risco desse herbicida ser lixiviado através do perfil do solo.

Palavras-chave: Herbicida, mobilidade no solo, condições climáticas, impacto ambiental

ESTIMATE OF THE LEACHING CLOMAZONE IN SOILS USING COLUMNS BIOLOGICAL METHODS

Abstract - The chemical method of weed control is a necessary practice for large-scale agriculture. However, when herbicides are not used correctly they can contaminate surface and groundwater. The ability of a soil to retain the herbicide is one of the essential conditions to predict their movement in your profile, your potential to contaminate groundwater and efficiency for weed control. This research was estimated by biological

method, the leaching of clomazone in five soil samples with different physical and chemical characteristics, collected in different regions of Brazil. Five experiments were performed (one for each floor) in a completely randomized design with four replications. In all the treatments experiments were arranged in a factorial 2 x 10, with the first factor was the amount of simulated rainfall in each soil column (60 and 90 mm) and the second depth collection of soil samples in columns (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 and 45-50 cm). After preparation of the columns and application of clomazone at a dose of 1500 g a.i. ha⁻¹ was the simulation of the curves made. In soil samples collected at different depths of the column was made the cultivation of sorghum (*Sorghum bicolor*) to detect free herbicide in the soil solution. more than 60% similarity was found for the variables intoxication percentages by herbicide and dry matter accumulation by plants (evaluations at 21 days after emergence), is opting to use only the data on the percentage of poisoning. The clomazone did not cause poisoning sorghum grown in Organosol indicating strong sorption of the herbicide in the soil. The increase in pH Oxisol reduced leaching. Most rainfall caused increased herbicide leaching in Oxisol (pH 5.1) and Quartzarenic Neosol. Most leaching occurred in soils with lower pH and lower organic matter content. It is concluded that in soils with higher organic matter content clomazone has little potential to be leached. However, in soils with low percentage of this attribute as most latosols neossolos and there is a high risk of this herbicide be leached through the soil profile.

Key words: Guests of herbicides, herbicide behavior in soil, chemical weed control

INTRODUÇÃO

O manejo de plantas daninhas na cana-de-açúcar e em diversas outras culturas no Brasil têm sido realizado com frequência com herbicidas que persistem no solo por longo período (Carbonari et al., 2010). O uso incorreto e indiscriminado destes agroquímicos tem causado problemas ambientais, como a contaminação do solo (inviabilizando a rotação de culturas) e de águas subterrâneas e superficiais (Tanabe et al., 2001; Santos et al., 2015). Isto pode ser resultado da escassa informação sobre a dinâmica dos herbicidas

nos diferentes solos brasileiros, resultando em recomendações únicas para diferentes condições de cultivo.

O clomazone [2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one] é um herbicida do grupo químico das isoxazolidinonas de amplo espectro para o controle em pré e pós-emergência de mono e eudicotiledôneas na cultura da cana-de-açúcar (ANVISA, 2016). Na solução do solo tende a permanecer em sua forma molecular por ser um herbicida não ionizável (Jia et al., 2013). Todavia, o comportamento de herbicidas não-iônicos podem ser influenciado pelas mudanças que a alteração do pH provoca nos complexos argilominerais e no material orgânico do solo (Silva et al., 2007).

O conhecimento dos processos que interferem no comportamento de herbicidas é fundamental para a compreensão do seu destino no ambiente, especialmente em relação ao processo de lixiviação no solo (Andrade et al., 2010). Este processo caracteriza-se como a principal forma de transporte dos herbicidas, pelo movimento descendente dos produtos na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo. O potencial de lixiviação de um herbicida depende das suas características físico-químicas e das condições edafoclimáticas do local de cultivo (Andrade et al., 2011).

A mobilidade de herbicidas é um processo necessário no controle eficiente de sementes de plantas daninhas distribuídas no banco de sementes do solo (Bachega et al., 2009). Porém, a lixiviação excessiva pode contribuir na migração do herbicida do local de interesse para camadas mais profundas do solo com possibilidades de atingir mananciais subsuperficiais de água. Desta maneira, o processo de lixiviação está diretamente relacionado com a eficiência no controle de plantas daninhas e com os riscos de contaminação ambiental.

Os herbicidas são agentes tóxicos muitas vezes encontrados em concentrações muito baixas no solo, o que dificulta sua detecção. Neste caso, os testes biológicos utilizando espécies vegetais que apresentam alta sensibilidade ao herbicida têm sido utilizados em diversas pesquisas no monitoramento de herbicidas no solo (Pessala et al., 2004). Estes testes constituem uma forma de biomonitoração ativa, pois neles são utilizados organismos-teste, definidos como indivíduos padronizados e cultivados em ambiente protegido, que podem fornecer indicações sobre as condições de um ecossistema frente à presença de um agente de impacto ambiental (Raya-Rodriguez, 2000).

A utilização dos ensios biológicos fundamenta-se na exposição dos organismos-teste a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um determinado período de tempo (Gherardi-Goldstein et al., 1990). No caso do contaminante ser um herbicida, plantas sensíveis ao composto de interesse têm sido utilizadas para detectar a sua presença. Schreiber et al. (2013), verificaram que o sorgo foi muito sensível ao clomazone e com capacidade de ser utilizada em estudos de comportamento de herbicidas no solo.

Considerando que existem poucos estudos sobre o comportamento do clomazone em solos tropicais realizou-se esta pesquisa visando estimar o potencial da lixiviação desse herbicida em cinco solos, com diferentes características físicas e químicas, coletados em diferentes regiões do Brasil pelo método biológico.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras dos solos utilizados nesta pesquisa foram coletadas nos estados de Minas Gerais (Municípios de Viçosa, Diamantina e Rio Paranaíba) e do Espírito Santo (município de Venda Nova do Imigrante). Foram realizados cinco experimentos um para cada tipo de solo. Os solos avaliados foram: Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa, MG, Latossolo Vermelho de Rio Paranaíba, MG, Neossolo Quartzarênico órtico de Diamantina, MG e Organossolo de Venda Nova do Imigrante, ES. O Latossolo Vermelho-Amarelo foi separado em duas amostras e uma delas foi submetida à curva de neutralização de acidez com CaCO_3 tendo seu pH elevado para 6,5.

As amostras dos solos foram coletadas na camada superficial (0,0-0,20 m de profundidade), em seguida, foram destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabelas 1).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos avaliados nos experimentos: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com e sem calagem Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)*

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³	dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----			-----			---%---	
LVA ¹	6,5	0,6	9	0,34	0,15	0,0	2,52	0,79	60,0	0,0	2,07
LVA ²	5,1	0,6	9	0,04	0,06	1,6	5,30	1,66	2,90	90,7	2,07

LVR	6,0	2,6	39	1,20	0,40	0,0	2,64	1,70	39,0	0,0	2,18
NQd	5,3	10,5	41	0,70	0,20	0,0	1,48	1,00	40,0	0,0	1,55
Ov	5,0	18,1	185	5,10	3,00	0,6	26,64	9,17	25,0	31,0	20,20
	A. Grossa		A. Fina		Silte	Argila	Classe Textural				
	----- dag kg ⁻¹ -----										
LVA _v	11		10		17		62		Muito Argiloso		
LVR	10		33		16		41		Argiloso		
NQd	44		44		8		4		Arenosa		
Ov	14		20		30		36		Franco Argiloso		

*/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ^{1/} Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem, ^{2/} Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem.

Foram realizados cinco experimentos (um para cada material de solo, além de um utilizando substrato inerte) no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Em todos os experimentos os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2 x 10, sendo que o primeiro fator correspondeu a quantidade de precipitação simulada em cada coluna do solo (60 e 90 mm) e o segundo da profundidade de coleta das amostras de solo nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 e 45-50 cm).

A simulação do perfil do solo foi realizada em tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e 50 cm de altura, que foram cobertas por papel filtro na sua extremidade inferior e na parte interna foram aplicadas camadas de parafina, a fim de evitar escorrimento lateral da solução do solo.

A simulação do perfil do solo foi realizada preenchendo as referidas colunas com amostras dos diferentes substratos (solos a serem avaliados). Após isso as colunas de solo foram submetidas à irrigação por capilaridade até ser visível à saturação no topo da coluna. Após a saturação essas colunas permaneceram 48 horas na posição vertical para o escoamento da água visando restaurar sua capacidade de campo. Em seguida, utilizando um pulverizador de alta precisão aplicou-se o clomazone (Gamit®) na dose 1500 g i.a. ha⁻¹, no topo das colunas. Visando evitar a deriva, as aplicações foram realizadas quando a temperatura ambiente estava em torno de 25°C e a umidade relativa de 70%. Durante as aplicações das chuvas simuladas o volume de água que atingia cada coluna foi monitorado por pluviômetros. Em seguida as colunas foram mantidas em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água remanescente.

Após esse período de tempo as colunas foram colocadas na posição horizontal e abertas sendo coletadas amostras do substrato a cada 5,0 cm de profundidade (10 profundidades). Estas amostras foram transferidas para vasos com capacidade para 260 cm³. Em cada um desses vasos foram semeadas cinco sementes do sorgo BR 007 (*Sorghum bicolor*) a uma profundidade de 0,015 m.

Aos 7, 14 e 21 dias após a germinação das plantas de sorgo foi realizada a avaliação visual da porcentagem de intoxicação das plantas, atribuindo-se notas que variaram de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta).

Aos 21 dias após a semeadura foi realizada a colheita do experimento, que consistiu no corte da parte aérea das plantas rente à superfície do substrato e retirada das raízes em água corrente. Posteriormente, todo esse material foi secado em estufa de ventilação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante. Após isso, determinou-se utilizando uma balança de precisão de 0,001 g, a matéria seca da parte aérea, raiz e total das plantas indicadoras.

Todas essas variáveis foram analisadas estatisticamente com o objetivo de selecionar grupos dessas variáveis que poderiam ser discriminados e representados por uma única avaliação. Para isso foi realizada a análise multivariada de porcentagem de similaridade entre variáveis para cada substrato e baseou-se na correlação absoluta entre variáveis. Estas análises foram realizadas utilizando o software estatístico Minitab[®] 16.2.1. Em seguida as médias foram apresentadas com seus respectivos desvios padrão para observação da capacidade de retenção do clomazone pelas diferentes amostras de solo.

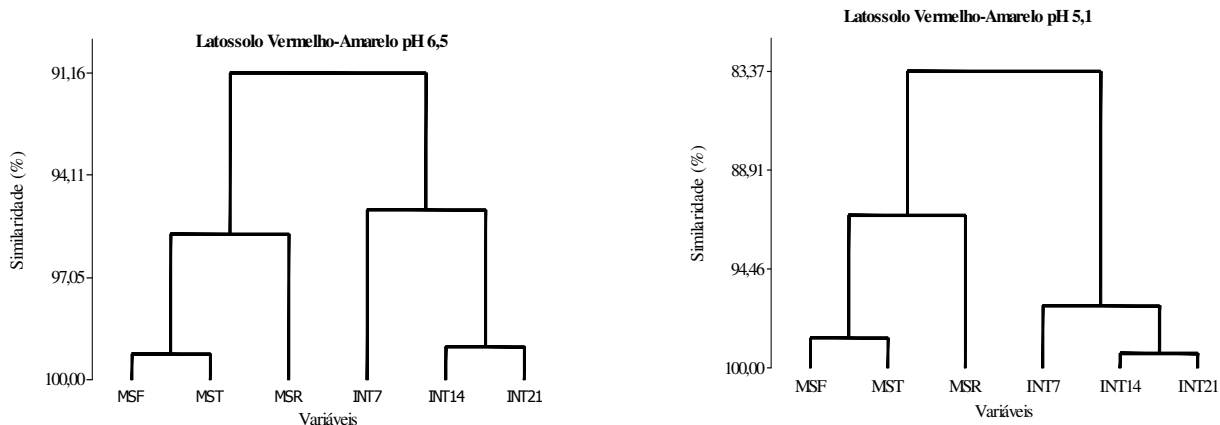
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados observados constatou-se que o clomazone é altamente sorvido pelo Organosolo. Neste substrato, independente do volume de chuva aplicado, não se observou nenhum sintoma de intoxicação nas plantas de sorgo cultivada nas amostras coletadas nas diferentes profundidades da coluna. Isto indica também que caso essa dose fosse aplicada para o controle de plantas daninhas em pré-emergência seria totalmente ineficiente. Por essa razão, não foram realizadas as análises estatísticas propostas neste substrato. Estes resultados podem ser explicados pela polaridade do

composto em estudo (clomazone) e os níveis de matéria orgânica encontrados no Organossolo (20,20%).

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

Para os demais substratos as análises multivariadas de porcentagem de similaridade entre variáveis foram semelhantes para os quatro solos (Figura 1). Nestes substratos, os índices foram maiores que 60%, o que representa alta similaridade entre as variáveis. Por esta razão todas as variáveis foram enquadradas em um mesmo grupo e representadas por uma mesma variável: intoxicação de plantas do sorgo avaliadas aos 21 dias.



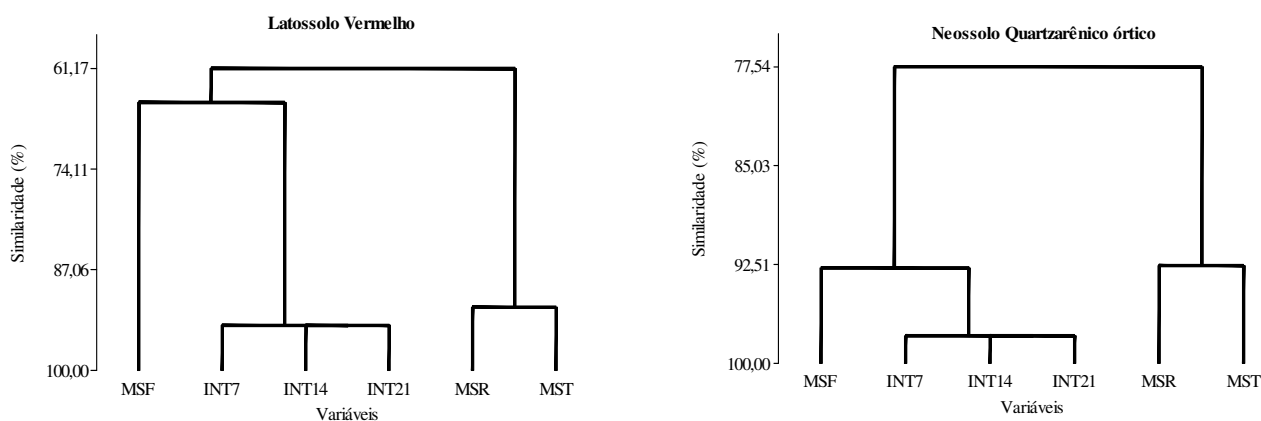
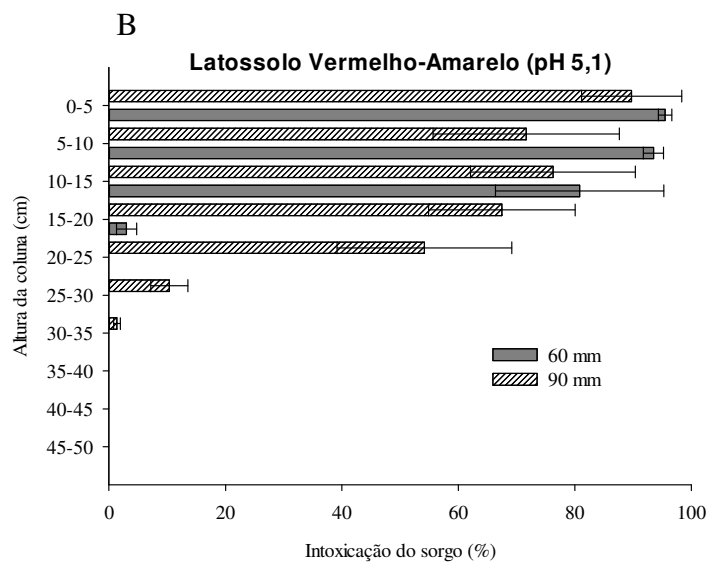
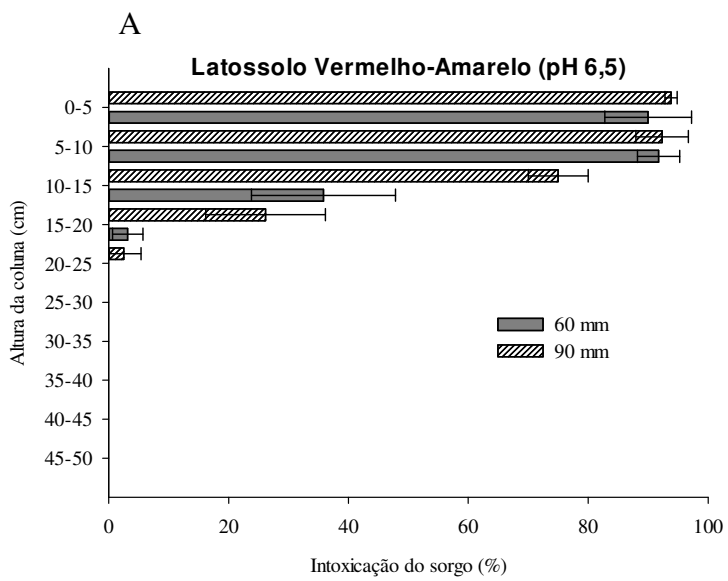


Figura 1. Porcentagem de similaridade entre as variáveis: intoxicações do sorgo aos 7 (INT 7), 14 (INT 14) e 21 (INT 21) dias após a emergência, matéria seca de parte aérea (MSF), raiz (MSR) e total (MST) para cada substrato em estudo (Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico órtico), estabelecidas de acordo com as correlações absolutas entre as variáveis

Os sintomas de intoxicação foram caracterizados pelo branqueamento dos tecidos jovens e posterior necrose e, em alguns casos, ocorreu à morte da planta. Tais sintomas são evidentes e característicos porque o clomazone atua na biossíntese de carotenoides reduzindo a capacidade destes compostos em dissipar o excesso de energia na parte aérea das plantas (Dayan et al. 2007). Esses pigmentos são essenciais na dissipação da energia, que quando em excesso, podem causar a destruição da molécula de clorofila por reações de oxidação. (Dan Hess, 2000).

No Latossolo Vermelho-Amarelo com correção do pH (6,5), de acordo com os valores de intoxicação do sorgo (Figura 2 a), o clomazone foi lixiviado até as profundidades de 15 a 20 e 20 a 25 cm nas simulações das precipitações de 60 e 90 mm, respectivamente. Neste mesmo substrato sem correção do pH (5,1), não houve diferença na lixiviação do herbicida em comparação com o substrato com correção do pH na precipitação de 60 mm (Figura 2 b). Todavia, na simulação de 90 mm de precipitação pluvial ocorreu maior lixiviação do herbicida sendo os sintomas observados nas plantas cultivadas nas amostras coletadas até a camada de 30 a 35 cm.



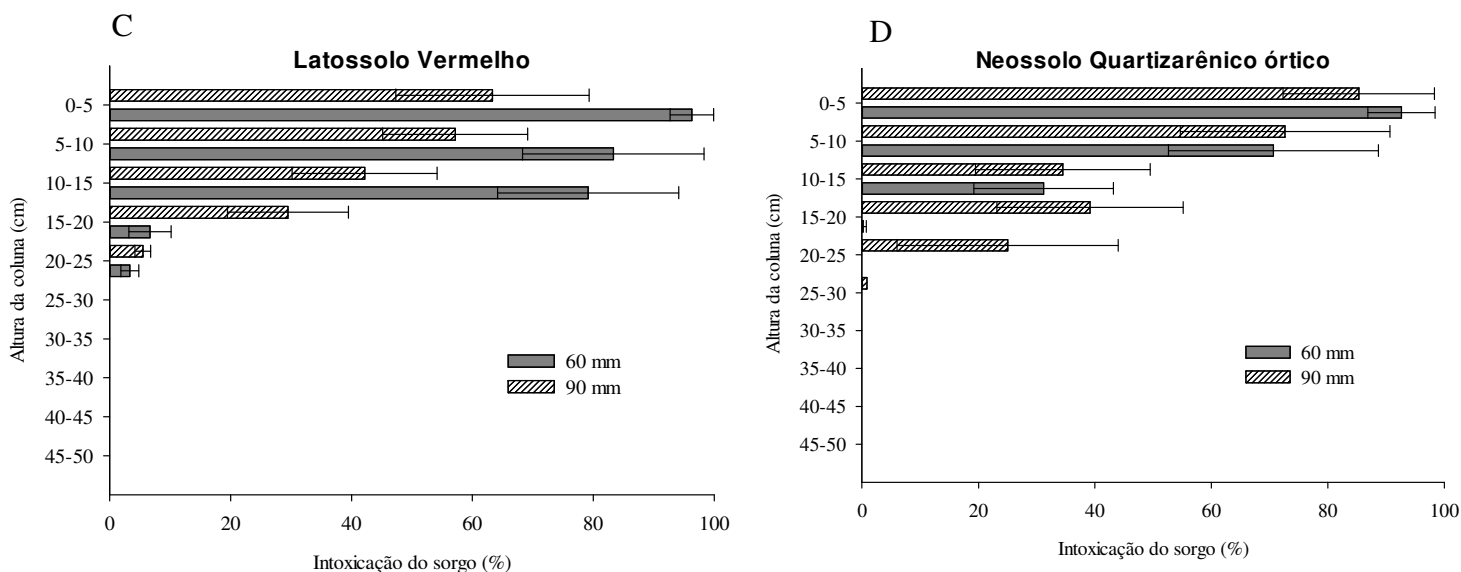


Figura 2. Lixiviação do clomazone em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho-Amarelo (pH 6,5 e 5,1) Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico órtico e submetidas a chuvas de 60 e 90 mm avaliada aos 21 dias após a semeadura da planta indicadora (*Sorghum bicolor*)

A maior lixiviação do clomazone em menor valor de pH e sob simulação de 90 mm de chuva, deve-se provavelmente ao fato de a forte interação do clomazone com a matéria orgânica presente nos solos. Esta pode ser influenciada pelas mudanças conformacionais provocadas nas moléculas da matéria orgânica, quando ocorre variação do pH do meio, os quais podem influenciar na sua capacidade de adsorção do herbicida (El Madani et al., 2003; Gennari et al., 1998).

O clomazone foi lixiviado até a camada de 20 a 25 cm no Latossolo Vermelho, independente do volume de chuva aplicado (Figura 2 c). A possível explicação para este comportamento está fundamentada na pequena proporção de herbicida sorvido devido ao menor teor de matéria orgânica e médio teor de argila deste substrato (Tabela 1). Todavia, na coluna preenchida com Neossolo Quartzarênico os sintomas de intoxicação apenas foram observados no sorgo cultivado em amostras coletadas até a camada de 10 a 15 cm, sob simulação de precipitação pluvial de 60 mm. Quando foi aplicada a chuva de 90 mm estes sintomas foram visíveis no sorgo em amostras coletadas até as profundidades 30 a 35 cm.

A lixiviação do clomazone em solos com textura arenosa, semelhantes ao Neossolo, deve-se ao baixo teor de matéria orgânica (1,55%) e a baixa sorção do herbicida aos coloides presentes neste substrato, além da sua mineralogia. Conseqüentemente

maiores quantidades do produto ficaram na solução do solo e foram carreados para maiores profundidades, principalmente sob maior intensidade de chuva e/ou irrigação (Cumming et al., 2002).

Os comportamentos variados observados nos substratos em estudo podem alterar a eficiência no controle das plantas daninhas quando realizado em pré-emergência. Maiores quantidades do clomazone podem estar sendo perdidas em decorrência da lixiviação em alguns solos. Nestes casos apesar de num primeiro momento o herbicida ter maior chance de controlar o banco de sementes do solo em maior profundidade, esse pode promover controle ineficiente das plantas cujas sementes estão na camada superior do perfil do solo. Segundo Buhler et al., (1997), mais de 90% das plantas daninhas que germinam numa área agrícola tiveram origem sementes distribuídas até 10,0 cm de profundidade. Além disso, maior transporte de clomazone poderá causar maior contaminação de água subterrânea.

A lixiviação de agroquímicos no perfil do solo tem implicações diretas no potencial de contaminação de recursos hídricos do subsolo, pois, uma vez percolado das camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, a sua persistência no ambiente pode ser intensamente prolongada (Sarmah et al., 1998; Prata et al., 2001). Alguns estudos utilizando o clomazone em diferentes solos pelo mundo têm relacionado sua sorção com os teores de matéria orgânica do solo (Gunasekara et al., 2009; Umiljendić et al., 2013). O que explica a ausência de sintomas no Organossolo, com menor lixiviação do herbicida. Nos demais substratos que apresentaram valores menores de matéria orgânica o outro atributo que deve ser levado em consideração é o teor de argila, assim como relatado por Monquero, et al. (2008). Os autores concluíram que quanto menores foram os teores de matéria orgânica e argila nos solos estudados, maior foi o risco de lixiviação do clomazone.

Conclui-se que em solos com maiores teores de matéria orgânica o clomazone tem menor capacidade de ser lixiviado. Entretanto, em solos com menores porcentagem desse atributo, como a maioria dos latossolos e neossolos, existe alto risco desse herbicida ser lixiviado através do perfil do solo. O conhecimento dessa capacidade de lixiviação nos solos antes de sua aplicação pode determinar a seletividade e/ou a eficiência de controle das plantas daninhas, além do risco de contaminação de águas subterrâneas.

LITERATURA CITADA

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

Andrade, A. S. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba, v. 21, p. 95-102, 2011.

Andrade, S. R. B. et al. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. Planta Daninha, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+To>

xicologia/Assuntos+de+Interesse/Publicacoes/Atos+Publicados/Atos+Publicados+-+2008/Atos+publicados+2008+RE+2520+240708 <Acessado em 12 de abril de 2016>

Bachega, T. F. et al. Lixiviação de sulfentrazone e amicarbazone em colunas de solo com adição de óleo mineral. *Planta Daninha*, v. 27, n. 2, p. 363-370, 2009.

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

Buhler, D. D.; Hartzler, R. G.; Forcella, F. Implications of weed seed bank dynamics to weed management. *Weed Science*, Champaign, v. 45, n. 3, p. 329-336, 1997.

Carbonari, C. A. et al. Efeitos de períodos de permanência de clomazone + hexazinona no solo e na palha de cana-de-açúcar antes da ocorrência de chuvas na eficácia de controle de plantas daninhas. *Planta Daninha*, v. 28, n. 1, p. 197-205, 2010.

Carter, A. D. Herbicide movement in soils: Principles, path way and processes. *Weed Res.*, v. 40, p. 113–122, 2000.

Cumming, J. P. et al. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. *Weed Sci.*, v. 50, n. 3, p. 405-409, 2002.

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

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

El Madani, M. et al. pH effect and kinetic studies of the binding behaviour of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. *Fresenius. Environ. Bull*, v. 12, p. 1114–1119, 2003.

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

Gennari, M.; Ne`gre, M.; Vindrola, D. Adsorption of the herbicides imazapyr, imazethapyr and imazaquin on soils and humic acids. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, v. 33, p. 547–567, 1998.

Gherardi-Goldstein, E. et al. 1990. Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. CETESB, São Paulo.

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

- J. Maly', K. et al. Degradation and Movement in Soil of the Herbicide Isoproturon Analyzed by a Photosystem II–Based Biosensor. *J. Environ. Qual.*, v. 34, p. 1780–1788, 2005.
- Jia, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresour. Technol.* v. 136, p. 87-93, 2013.
- Liao, R.; Ren, S.; Yang, P. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. *Journal of nanomaterials*, v. 14, n. 1, p. 10-19, 2014.
- Monquero, P. A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. *Planta Daninha*, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.
- Pessala, P. et al. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. *Ecot. Environ. Safety*, v. 59, p. 263-272, 2004.
- Prata, F. et al. Degradação e sorção de ametryn em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.
- Raya-Rodriguez, M. T., 2000, O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar em Porto Alegre. In: Zurita, M. L. L. e Tolfo, A. M. (Org.) *A Qualidade do Ar em Porto Alegre*. Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Porto Alegre.
- Santos, E. A. et al. Herbicide detection in groundwater in córrego rico-sp watershed. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.
- Sarmah, A.; Kookana, R.; Alston, A. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *Aust. J. Agric. Res.*, v. 49, n. 5, p. 775-790, 1998.
- Schreiber, F. et al. Plantas indicadoras de clomazone na fase vapor. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 43, n. 10, p. 1817-1823, 2013.
- Silva, A. A.; Vivian, R.; Oliveira Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.
- Sousa, L. F. R. A. et al. Incubação de Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico com aplicação de doses crescentes de CaCO₃ para neutralização da acidez trocável. *Agroecossistemas*, v. 6, n. 1, p. 66-73, 2014.
- Southwick, L. M. et al. Potential influence of sugar cane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulfcoast. *J. Agric. FoodChem.*, v. 50, n. 15, p. 4393-4399, 2002.

Tanabe, A. et al. Season a land special studies on pesticides residues in surface eaters of the Shinanoriver in Japan. J. Agric. Food Chem., v. 49, n. 6, p. 3847-3852, 2001.

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

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

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CLOMAZONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

Resumo – O conhecimento dos processos que afetam o comportamento de herbicidas no solo permite desenvolver práticas que melhorem a eficiência no controle químico de plantas daninhas e reduzam os impactos negativos do seu uso em sistemas agrícolas. Nesta pesquisa, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, foram determinadas a sorção e dessorção do clomazone em amostras de solos do Brasil (Latosolo Vermelho-Amarelo com e sem calagem, Latossolo Vermelho com e sem calagem, e Organossolo). Para o estudo da sorção do clomazone foi utilizado o método Batch Equilibrium. As concentrações do clomazone nas soluções das amostras dos solos foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência após centrifugação e filtração das soluções. A dessorção foi quantificada utilizando as amostras contidas nos tubos, após os ensaios de sorção repetindo-se os passos seguidos para quantificar a sorção. A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do clomazone em todos os solos estudados. As variações de pH nos Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho não alteraram a sorção do clomazone. Os valores de K_f indicam que o

clomazone é mais sorvido no Organossolo seguindo a sorção em ordem decrescente para Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo (com calagem), Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho (com calagem). Concluiu-se que dentre os atributos dos solos avaliados a matéria orgânica foi o que mais influenciou a sorção do clomazone. Observou-se relação direta entre o valor de Kf e teores de matéria orgânica nos substratos. A desorção do clomazone foi muito baixa nos solos avaliados, com exceção do Organossolo, onde foi possível a quantificação do herbicida.

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

CLOMAZONE SORPTION AND DESSORPTION IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

Abstract - The knowledge of the processes that affect the soil herbicides behavior allows develop practices that improve efficiency in chemical weed control and reduce the negative impacts of its use in agricultural systems. In this research, using high-performance liquid chromatography, it was determined the sorption and desorption of clomazone in Brazil of soil samples (Oxisol with and without liming, Rhodic with and without liming, and Organosol). To study the sorption of clomazone was used Batch Equilibrium method. The clomazone concentrations in soil samples of the solutions were determined by high-performance liquid chromatography after centrifugation and filtration of the solutions. Desorption was quantitated using the samples contained in tubes after sorption testing repeating the steps followed to quantify the sorption. The Freundlich isotherm set properly to describe the sorption of clomazone in all soils. PH variations in Oxisol and Rhodic did not change the sorption of clomazone. The Kf values indicate that the clomazone is more sorbed in Organosol following the sorption in descending order for Oxisol, Oxisol (with lime), and Typic Oxisol (with lime). It was concluded that among

the attributes evaluated soil organic matter was the most influenced the sorption of clomazone. There was a direct relationship between K_f and organic matter content in substrates. Desorption of clomazone was very low in the evaluated soils, and can be quantified only in Organosol.

Key words: herbicides, soil behavior, environmental impact.

INTRODUÇÃO

O método químico de controle das plantas daninhas constitui-se prática indispensável para a agricultura em larga escala. No entanto, é fundamental que os herbicidas apenas sejam recomendados após o conhecimento de suas interações com os colóides do solo, para que seja preservada a qualidade final dos produtos colhidos, assim como dos recursos naturais que sustentam a produção, especialmente o solo e a água (Silva et al., 2007).

Ao atingirem o solo ocorre a redistribuição e degradação dos herbicidas aplicados. Este processo pode ser curto, como o que ocorre para algumas moléculas simples não persistentes, ou perdurar por meses ou anos para compostos altamente persistentes. O seu tempo de permanência no ambiente depende, entre outros fatores, da capacidade de sorção do herbicida no solo, da dinâmica do fluxo hídrico e do transporte de solutos, além da sua taxa de degradação. Em áreas com uso extensivo e incorreto destes produtos pode ocorrer a contaminação do meio ambiente (Cumming et al., 2002; Konstantinou et al., 2006; Umiljendić et al., 2013). Nesse sentido, aumenta-se a busca por informações sobre a dinâmica de herbicidas no solo como forma de melhorar a eficiência no controle das plantas daninhas e reduzir os problemas ambientais causados pelo uso desses produtos.

O conhecimento dos processos aos quais as moléculas dos herbicidas estarão sujeitas após seu contato com o solo é fundamental para prever sua eficiência no controle das plantas daninhas e o seu destino no ambiente (Silva et al., 2007). A interação solo-herbicida altera a disponibilidade do produto na solução do solo e é governada pelos processos de retenção desses compostos (Gevao et al., 2000). O processo de sorção influencia a absorção de herbicidas pelas raízes das plantas e também os processos de dissipação, como a degradação biológica, a volatilização, a lixiviação e o transporte por erosão hídrica (Herwig et al., 2001; Morillo et al., 2004; Gavrilesco, 2005).

A fração do herbicida ligada ao solo (sorção) e dessorção (percentagem do produto sorvido que pode retornar a solução do solo) são os processos que mais influenciam a lixiviação, a persistência e a atividade do composto no ambiente (Yu et al., 2006). Estes processos podem ser descritos por isotermas que relacionam as concentrações em solução e na fase sólida do solo. A isoterma de Freundlich é mais utilizada para descrever este fenômeno. Esta isoterma consiste de ajustamentos empíricos de C_s e C_e , que se referem às concentrações de herbicida que estão sorvidos ao solo e a concentração que permanece em solução após o período de equilíbrio, respectivamente. Este ajustamento produz os coeficientes K_f e $1/n$. O coeficiente de Freundlich (K_f) indica a intensidade da sorção, enquanto $1/n$ indica a não linearidade da isoterma de sorção ou dessorção (Oliveira Jr., 2002).

A dessorção é a liberação das moléculas de um herbicida que foi previamente sorvido (Silva et al., 2007). O grau em que ocorre este fenômeno reflete a reversibilidade do processo de sorção. Em alguns casos, pode ser muito elevada, em outros, a sorção pode ser quase irreversível e não há retorno de herbicida para a solução do solo, este fenômeno é chamado de histerese (H).

O clomazone [2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one] é um herbicida do grupo químico das isoxazolidinonas e amplamente utilizado no Brasil no controle de plantas daninhas mono e eudicotiledôneas em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (ANVISA, 2016). Por ser um herbicida não ionizável, permanece em sua forma molecular na solução do solo (Cao et al., 2013). Todavia, herbicidas não-iônicos podem ser polares e, em virtude dessa condição, ser afetados pelo pH e adsorvidos aos complexos argilominerais e ao material orgânico do solo (Silva et al., 2007).

O principal atributo do solo a influenciar na sorção do clomazone é a matéria orgânica (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013), no entanto, seu papel é dependente da sua concentração no solo e composição química que podem variar significativamente e, assim, influenciar a natureza e extensão da sorção de herbicidas (Đurović, et al, 2008).

Considerando a grande diversidade de solos agrícolas do país, os estudos sobre a sorção do clomazone em solos brasileiros são muito importantes para a obtenção de recomendações técnicas que garantam a eficiência agrônômica desse herbicida e baixo risco ambiental para diferentes condições de solo e clima no Brasil. Visando conhecer a capacidade de sorção e dessorção do clomazone em solos do Brasil com diferentes atributos foi realizado este trabalho utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado com três solos provenientes de diferentes regiões agrícolas do Brasil: Latossolo Vermelho-Amarelo, do estado do Tocantins, Latossolo Vermelho do estado de Minas Gerais e Organossolo do estado do Espírito Santo. Cada amostra coletada dos latossolos foi dividida em duas. Em uma das partes foi feita a calagem do material do solo visando corrigir o pH para valores próximos à neutralidade (Tabela 1).

Todas as amostras foram coletadas na camada superficial (0,0-0,20 m de profundidade), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabelas 1 e 2). A correção da acidez foi realizada por meio de curvas de neutralização de acidez adicionando-se CaCO_3 as amostras.

Tabela 1. Análise química de amostras do substrato A (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latossolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latossolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

	pH	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB ^(a)	(t)	MO ^(b)
Substrato	H ₂ O				cmol _c kg ⁻¹				%
A	6,50	79	1,30	0,70	0,0	4,50	33,50	2,30	3,0
B	5,70	79	0,99	0,52	0,0	4,70	26,70	1,71	3,0
C	6,50	9	0,34	0,15	0,0	2,52	60,00	0,79	2,1

D	5,10	9	0,04	0,06	1,6	5,30	2,90	1,66	2,1
E	5,32	185	5,10	3,00	0,6	26,64	31,00	9,17	20,2

Tabela 2. Resultados da análise física de amostras do substrato A (Latosolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latosolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latosolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latosolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

Substrato	Areia %	Silte %	Argila %
A	55	30	39
B	55	30	39
C	21	10	62
D	21	10	62
E	34	20	36

A determinação do tempo de equilíbrio da sorção do clomazone pelos colóides dos solos foi realizada pelo método Batch Equilibrium. Para isto, foi preparada uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de clomazone obtida a partir de uma solução-estoque de 1.000 mg L⁻¹ de clomazone Pestanal® (Sigma Chem. Co, Padrão Analítico, 99,7 % de pureza), em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, 10 mL desta solução e 2 g de cada amostra de solo foram adicionadas a tubos de polipropileno. Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical por diferentes tempos (0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 24,0; e 28,0 horas) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 xg (3500 rpm), por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm, colocados diretamente em frasco com capacidade para 1,5 mL para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

A análise de sorção foi realizada utilizando soluções de trabalho provenientes da mesma solução-estoque, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de clomazone em 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂. Adicionou-se aos tubos contendo 2,00 g de solo 10,0 mL destas soluções. Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação vertical, à temperatura ambiente, durante o tempo de equilíbrio determinado. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 x g durante sete minutos. Uma parte do sobrenadante foi filtrado através de uma membrana de 0,45 µm e transferido para frascos de 1,5 mL para análise por CLAE.

A dessorção foi realizada imediatamente após a sorção em todos os pontos das isotermas da sorção. O sobrenadante proveniente da sorção foi completamente removido e posteriormente adicionou-se CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ isento do herbicida até atingir o peso inicial. Todos os volumes de substituição foram avaliados por pesagem em balança de precisão de $0,1 \text{ mg}$ e variaram de $7,7$ a $9,4 \text{ mL}$. Os tubos foram agitados para dispersar os aglomerados de solo, e as suspensões foram agitadas mecanicamente durante o tempo de equilíbrio determinado, a temperatura ambiente. As suspensões foram centrifugadas durante 7 minutos a $2260 \times g$, e os sobrenadantes também foram filtrados e analisados por CLAE. A quantidade de herbicida ainda sorvido nos solos em cada etapa de dessorção foi calculada como a diferença entre a quantidade do herbicida sorvido e a quantidade dessorvida.

A quantificação do clomazone foi realizada utilizando-se um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (modelo Shimadzu LC 20AT, Japão), detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm d. i.}$, $5 \mu\text{m}$ de tamanho de partícula). As condições cromatográficas foram: fase móvel de acetonitrila: água (acidificada com $0,01\%$ v/v de ácido ortofosfórico) a uma proporção de $50:50$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, fluxo de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, comprimento de onda de 194 nm e temperatura da coluna de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestas condições, o tempo de retenção para o clomazone foi de aproximadamente $10,0$ minutos. A comparação do tempo de retenção da amostra com um padrão analítico de clomazone permitiu a identificação do herbicida, e sua quantificação foi determinada pelo método de calibração externa.

A concentração de herbicida que foi absorvida no solo (C_s), em mg kg^{-1} , foi calculada a partir da diferença entre as soluções padrão que foi inicialmente adicionada ao solo (C_p), em mg L^{-1} , e a quantidade que foi encontrada na solução de equilíbrio (C_e), em mg L^{-1} . A equação de Freundlich foi utilizada ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para interpretar os resultados do processo de sorção e dessorção, com base nos valores de C_s e C_e . O método para determinação da sorção e dessorção foi validado segundo os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação. A linearidade foi determinada utilizando sete concentrações em triplicata de $0,05$ a $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ isenta e com presença de clomazone.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, onde esses parâmetros são expressos por $3,3x$ (s/S) e $10x$ (s/S), respectivamente, nos quais s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004). Foram ainda estabelecidas correlações de Pearson entre os atributos estudados e os Kfs observados utilizando o software estatístico Minitab® 16.2.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sorção do clomazone nos substratos atingiu o equilíbrio depois de oito horas em agitação (Figura 1). Entretanto, os substratos foram agitados durante 12 horas para assegurar o estabelecimento do equilíbrio.

Em todos os substratos a cinética de sorção caracterizou-se por duas fases distintas: uma sorção rápida na fase inicial, nas quatro primeiras horas, seguida por uma fase lenta. Baskaran et al., (1996) também observaram o mesmo comportamento nos herbicidas atrazine e 2,4-D, os autores relatam que mais de 90 % dos compostos sorveram nas primeiras quatro horas em agitação, seguida por uma sorção mais lenta nas horas subsequentes, até atingir o equilíbrio. Tal fato acontece porque nas primeiras horas há grande número de sítios de sorção disponíveis no solo e, na fase seguinte, os sítios superficiais vagos são difíceis de serem ocupados devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução (Liu et al., 2010; Mirzaei et al., 2013; Rocha et al., 2013).

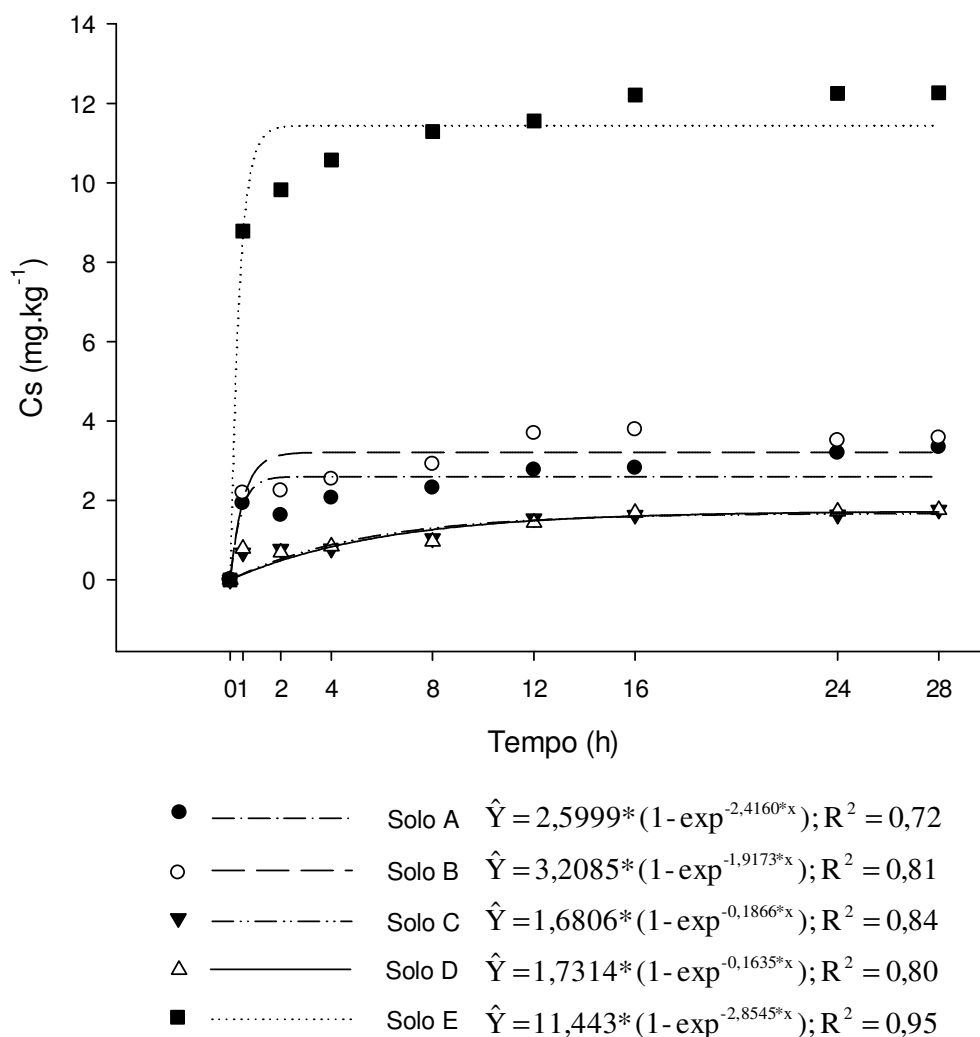


Figura 1. Curva de cinética da sorção do clomazone no substrato A (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latossolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latossolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

O método mostrou-se seletivo por não haver no extrato interferente no tempo de retenção da substância analisada e obtenção de boa linearidade ($y = 118883x + 5687,8$), com coeficiente de determinação de 0,99. Os limites de detecção e de quantificação foram 0,35 e 1,07 mg kg⁻¹, respectivamente.

A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do clomazone nos substratos em estudo, como indicado pelos coeficientes de determinação das equações ($r^2 = 0,73$ a 0,99) (Figura 2). Os valores de Kf variaram de 1,48 a 22,12 (Tabela 3).

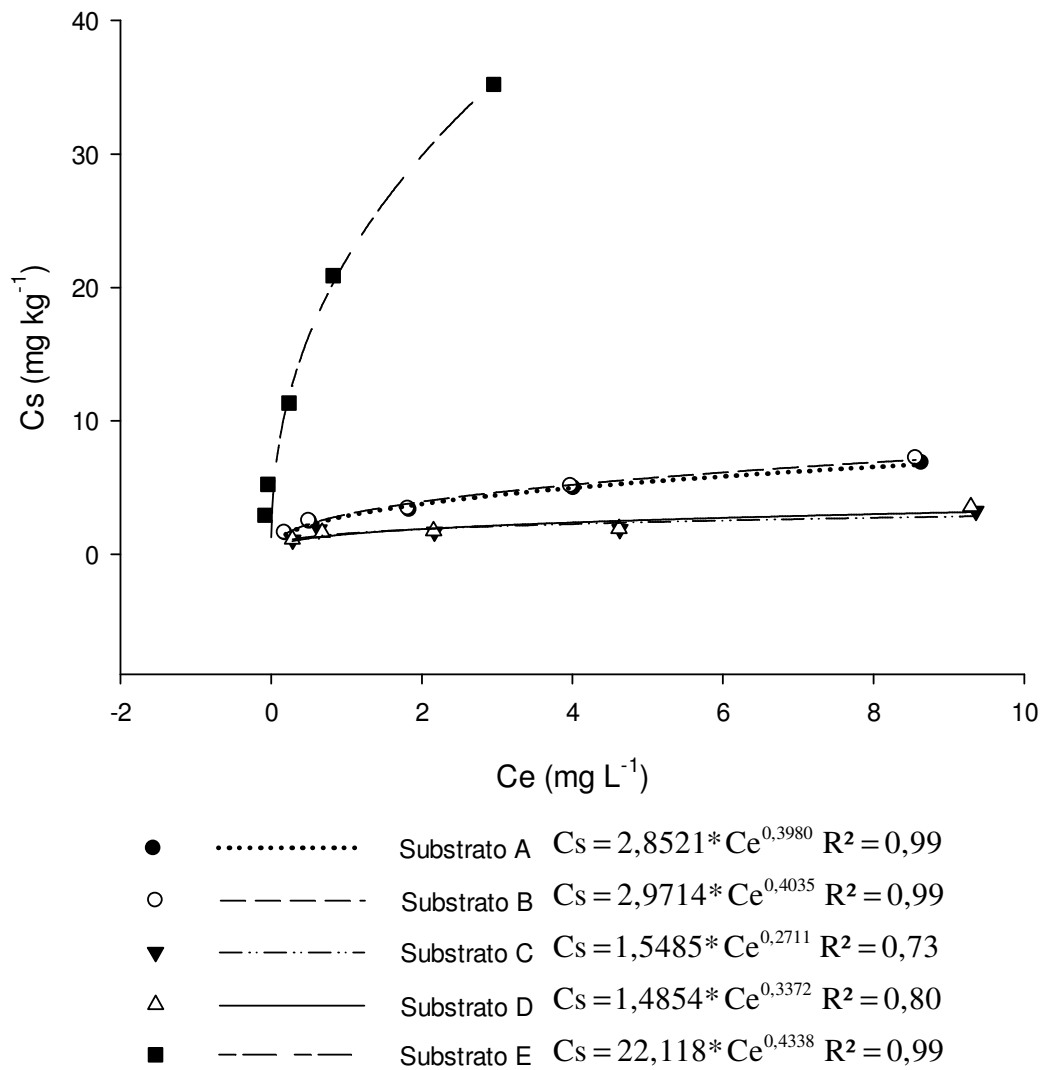


Figura 2. Isotermas da sorção do clomazone no substrato A (Latosolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latosolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latosolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latosolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

Tabela 3. Parâmetros da equação de Freundlich da sorção do clomazone no substrato A (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latossolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latossolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

Coeficientes	Substratos				
	A	B	C	D	E
Kf	2,8521	2,9714	1,5485	1,4854	22,118
$1/n^{-1}$	0,3980	0,4035	0,2711	0,3372	0,4338
R ²	0,99	0,99	0,73	0,80	0,99

As variações de pH nos Latossolos não alteraram a sorção do clomazone. Os valores de Kf confirmam que o clomazone foi mais sovido no Organossolo seguindo a ordem decrescente nos substratos Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo (com calagem), Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho (com calagem). O teor de matéria orgânica e CTC dos solos diminuíram na mesma ordem, corroborando com os resultados da correlação entre os atributos dos substratos e os valores de Kf (Tabela 4). Os demais atributos não tiveram correlação com os valores de Kf.

Tabela 4. Correlações entre os atributos do solo (matéria orgânica, argila, silte, areia, pH e CTC) e os valores de Kf no substrato A (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latossolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latossolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

	MO	Argila	Silte	Areia	pH	CTC	Kf
MO	1	-0,54	0,06	-0,05	-0,41	0,99**	0,99**
Argila		1	-0,87**	-0,81**	0,01	-0,58	-0,56
Silte			1	0,99	0,23	0,11	0,08
Areia				1	0,27	0,01	-0,03
pH					1	-0,44	-0,41
CTC						1	0,99**
Kf							1

** significância a 1 % de probabilidade de erro.

Os teores de matéria orgânica dos latossolos avaliados são muito menores em relação ao do Organossolo, e observa-se que nestes substratos a sorção do clomazone foi muito pequena. Esses resultados são devido à influência do teor de matéria orgânica na sorção de moléculas não iônicas, como o clomazone (Benoit et al., 2008). Diversos

estudos comprovam a relação direta entre a sorção deste herbicida e os teores de matéria orgânica do solo (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013).

O valor do Kf de dessorção do Organossolo (o substrato de maior teor de matéria orgânica) foi maior que o encontrado na sorção (Figura 3). Esses resultados indicam que a volta do analito sorvido à solução do solo foi dificultada, demonstrando a forte interação entre a matéria orgânica e o clomazone (Vieira et al., 1999). Algumas características do solo podem afetar a sorção de herbicidas à matéria orgânica, como o material de origem, os tipos de minerais predominantes na fração argila, à presença de íons saturantes dos grupos funcionais da matéria orgânica e a especificidade dos íons (Silva et al., 2007).

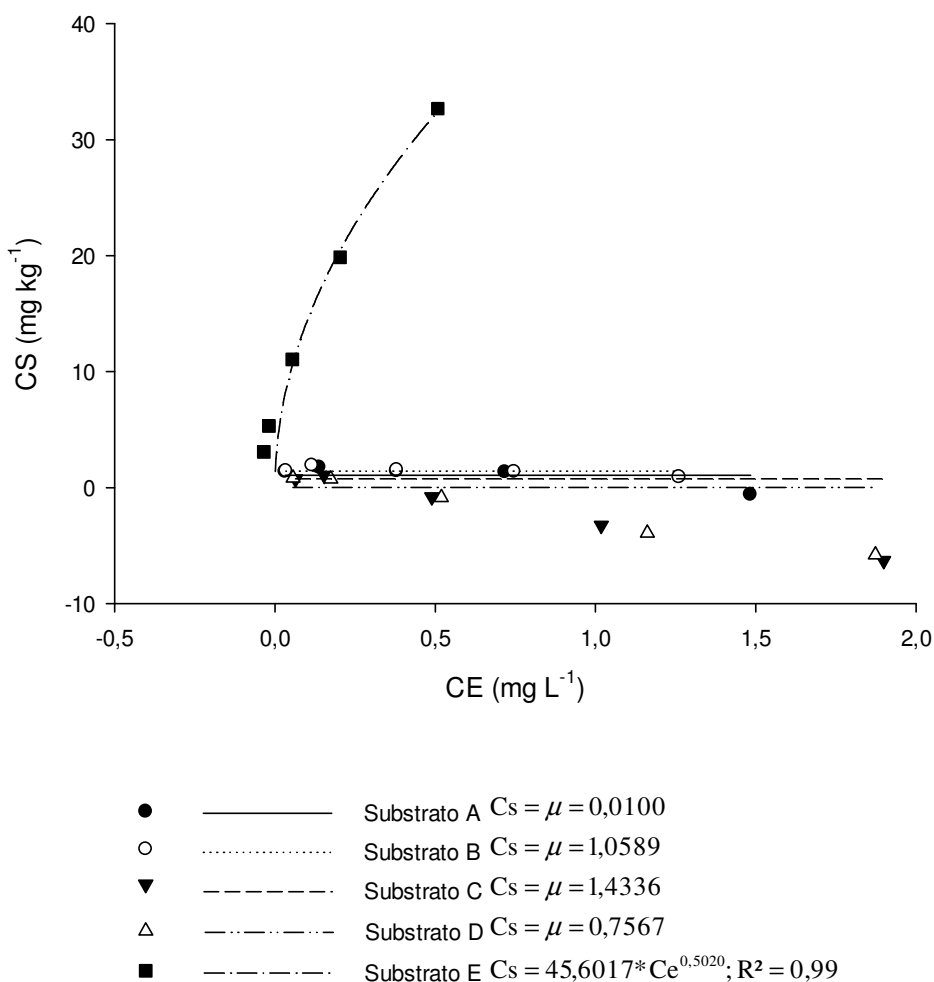


Figura 3. Isoterma da dessorção do clomazone no substrato A (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 6,5), B (Latossolo Vermelho-Amarelo; pH= 5,7), C (Latossolo Vermelho; pH= 6,5), D (Latossolo Vermelho; pH= 5,1) e E (Organossolo; pH= 5,32)

A dessorção do clomazone nos demais substratos não foi possível ser quantificada. Tal fato pode ser atribuído aos baixos valores do K_f observados nestes substratos. Como nestas amostras a sorção foi muito baixa, a dessorção do clomazone remanescente, independente da concentração em estudo, não foi significativa, o que impossibilitou o ajuste do modelo da isoterma de Freundlich.

Os resultados desta pesquisa confirmam a importância de conhecimento das características físicas e químicas do solo, destacando-se o teor de matéria orgânica, antes de se recomendar o uso do clomazone. Apenas de posse desse conhecimento será possível fazer recomendações seguras do ponto de vista agrônomo e ambiental, pois existe correlação direta entre os valores de K_f (constante de sorção) e inversa para o k_d (coeficiente de dessorção) do clomazone e teores de matéria orgânica dos substratos avaliados.

LITERATURA CITADA

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Publicacoes/Atos+Publicados/Atos+Publicados+-+2008/Atos+publicados+2008+RE+2520+240708> <Acessado em 12 de abril de 2016>

Baskaran, S. et al. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Prstic. Sci.*, v.46, p. 333-343, 1996.

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

Cao, J. I. A.; Xiao-Ping, D. I. A. O. e Ji-Ye H. U. Hydrolysis and Photolysis of Herbicide Clomazone in Aqueous Solutions and Natural Water Under Abiotic Conditions,, v. 12 p. 2074-2082, 2013.

Cox, L. et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 62, p. 911-915, 1998.

Cumming, J. P. et al. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. *Weed Sci.*, v. 50, n. 3, p. 405-409, 2002.

Đurović, R.; Gajić-Umiljendić, J. e Đorđević, T. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. *Pesticides and Phytomedicine*, v. 23, p. 153-166, 2008.

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

Gavrilescu, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Pesticides in the environment*, n. 6, v. 5, 2005.

Gevao, B. et al. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environ. Pollut.*, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

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

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

Konstantinou, I. K.; Hela, D. G.; Albanis, T. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, v. 141, n. 03, p. 555-570, 2006.

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

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

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

Ohmes, G. A.; Mueller, T. C. Liquid chromatographic determination of sulfentrazone in substrate, *Journal of AOAC International*, v. 82, p. 1214-1216, 1999.

Oliveira Jr., R. S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 2, p. 9-13, 2002.

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

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

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2007.

Silva, M. S. et al. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012.

Umiljendić, J. G. et al. bioassay technique to study clomazone residues in Sandy loam soil. *Pestic. Phytomed. (Belgrade)*, v. 28, p. 203–211, 2013.

United States Environmental Protection Agency (EPA), Activated Sludge Sorption Isotherm, Fate, Transport and Transformation Test Guidelines; EPA: Washington, DC, p. 1–7, 1998.

US EPA – United States, Environmental Protection Agency. 2014. Pesticide Fact Sheet: Sulfentrazone. Disponível em: http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-129081_27-Feb-97.pdf Acessado em 09 de junho, 2015.

Vieira, E. M. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica [Study of adsorption/desorption of herbicide 2,4-D in soil]. *Química Nova*, v. 22, p. 305–308, 1999.

Yu, Y. L. et al. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environmental Pollution*, v. 141, p. 428–433, 2006.

USO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA NA LIXIVIAÇÃO DO CLOMAZONE EM COLUNAS DE SOLOS

Resumo – Estudos de lixiviação de herbicidas em colunas de solo podem ser realizados utilizando-se ensaios biológicos ou por método químico. Todavia, a quantificação da lixiviação, ou seja, a concentração do composto nas diferentes camadas do perfil, apenas pode ser feita por métodos químicos. Neste trabalho, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi quantificada a lixiviação do clomazone em cinco materiais de solos de diversas regiões do Brasil com diferentes características físicas e químicas. Foram realizados cinco experimentos (um para cada solo) no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Em todos os experimentos, os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2 x 10, sendo que o primeiro fator correspondeu a volume de precipitação de chuva simulada em cada coluna do solo (60 e 90 mm) e o segundo da profundidade de coleta das amostras de solo nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 e 45-50 cm). O trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo a primeira, em casa de vegetação, e a segunda em laboratório. Considerando os solos avaliados a lixiviação do clomazone em ordem decrescente foi: Neossolo Quartzarênico > Latossolo Vermelho > Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem e com calagem > Organossolo. O Neossolo Quartzarênico não foi capaz de reter o clomazone. Isto foi mais evidente em condições de maior volume pluvial, enquanto que, no Organossolo, o herbicida ficou inteiramente retido nos 10 cm superiores das colunas. Concluiu-se que CLAE é eficiente para avaliar o potencial de lixiviação do clomazone em colunas de solo e que esta variável é dependente dos atributos do solo e suas porcentagens, sendo mais acentuada em solos com baixos teores de matéria orgânica e argila.

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

CHROMATOGRAPHY USING NET IN THE LEACHING CLOMAZONE STUDY IN SOIL COLUMNS

Abstract - Studies herbicide leaching from soil columns can be performed using biological assays or by chemical methods. However, the quantification of leaching, i.e., the concentration of the compound in the different layers of the profile may only be made by chemical methods. In this work using high-performance liquid chromatography (HPLC) was quantified leaching of clomazone in five soils from different regions of Brazil with different physical and chemical characteristics. Five experiments were performed (one for each floor) in a completely randomized design with four replications. In all the treatments experiments were arranged in a factorial 2 x 10, with the first factor was the volume of simulated rainfall precipitation in each soil column (60 and 90 mm) and the second depth collection of soil samples the columns (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 and 45-50 cm). The study was conducted in two stages, first in the greenhouse and the second in the laboratory. Considering the evaluated soil leaching of clomazone in descending order was: Quartzipsamment > Rhodic > Oxisol without liming and liming > Organosol. The Quartzipsamment was not able to retain the clomazone. This was most evident in higher volume of rainfall conditions, while in Organosol the herbicide was all retained in the upper 10 cm of the columns. It was concluded that HPLC is efficient to evaluate the clomazone leaching potential in soil columns and this variable is dependent on soil properties and their percentages, being more pronounced in soils with low organic matter content and clay.

Key words: Herbicide, soil behavior, environmental impact.

INTRODUÇÃO

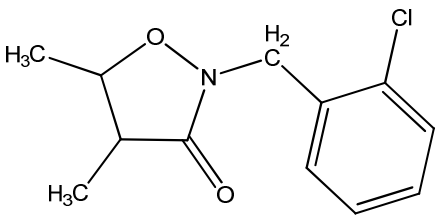
A utilização dos agroquímicos associada a outras práticas são fundamentais em cultivos que visam alcançar elevadas produtividades, no entanto, o uso incorreto desses compostos pode representar riscos de contaminação ao meio ambiente. Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados (Sindag, 2011), e também os mais frequentemente encontrados em águas superficiais e subsuperficiais (Bacigalupo e Meroni, 2007; Lapworth e Gooddy, 2006).

A interação solo-herbicida afeta a disponibilidade do produto na solução do solo sendo sua dissipação dependente de diferentes processos e com velocidades distintas, influenciadas pelas propriedades físico-químicas da molécula, pelos atributos do solo, pelas condições ambientais ou pela interação desses fatores (Vivian et al., 2006). Dentre esses processos, a lixiviação é o movimento descendente do herbicida juntamente com a água no perfil do solo (Inoue et al., 2008; Alister et al., 2011). Uma pequena lixiviação dos herbicidas, principalmente aqueles aplicados em pré-emergência é essencial para a incorporação superficial no solo destes compostos, pois possibilita que atinjam sementes ou plântulas em emergência favorecendo assim a absorção desses pelas plantas (Oliveira, 2001). Todavia, se este processo for intenso os herbicidas podem perder a sua eficiência e causar sério impacto ambiental ao atingir o lençol freático, contaminando reservas de águas subterrâneas (Field et al., 2003, Dores et al., 2009; Alister & Kogan, 2010; Bicalho et al., 2010).

O clomazone [2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one] é um herbicida do grupo químico das isoxazolidinonas (Tabela 1), e amplamente utilizado no Brasil no controle de plantas daninhas mono e eudicotiledôneas em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (ANVISA, 2015). Por ser um herbicida não ionizável, permanece em sua forma molecular na solução do solo (Cao et al., 2013). Todavia, herbicidas não iônicos podem ser polares e, em virtude dessa condição, serem afetados pelo pH e adsorvidos aos complexos argilominerais e ao material orgânico do solo (Silva et al., 2007).

O principal atributo do solo a influenciar na sorção do clomazone é a matéria orgânica (Gunasekara et al., 2009; Silva et al., 2012; Umiljendić et al., 2013). No entanto, a natureza e a extensão da sorção de herbicidas é dependente da composição química do solo e da concentração no solo e composição do contaminante (Đurović, et al, 2008).

Tabela 1. Fórmula estrutural e características do clomazone

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

Considerando que os estudos sobre o comportamento de herbicidas nos solos de clima tropical são escassos e que o entendimento da dinâmica destes compostos é de fundamental importância para que se possam recomendar com segurança técnica e ambiental esses produtos, realizou-se este estudo, com o objetivo de conhecer o risco de lixiviação do clomazone em diferentes solos tropicais, empregando a cromatografia líquida de alta eficiência.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo a primeira realizada em casa de vegetação e a outra em laboratório. Na primeira etapa foram realizadas simulações de precipitações de chuva na parte superior das colunas dos solos após aplicação de herbicida e, na outra etapa foram quantificadas as concentrações do clomazone no perfil do solo.

Ensaio em casa de vegetação

As amostras dos solos utilizados nesta pesquisa foram coletadas nos estados de Minas Gerais (Municípios de Viçosa, Diamantina e Rio Paranaíba) e do Espírito Santo (município de Venda Nova do Imigrante). Cada tipo de solo foi considerado um experimento. Os solos avaliados foram: Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa, MG, Latossolo Vermelho de Rio Paranaíba, MG, Neossolo Quartzarenico órtico de Diamantina, MG e Organossolo de Venda Nova do Imigrante, ES. O Latossolo

Vermelho-Amarelo foi separado em duas amostras e uma delas foi submetida à curva de neutralização de acidez com CaCO₃ tendo seu pH elevado para 6,5.

As amostras dos solos foram coletadas na camada superficial (0,0-0,20 m de profundidade), em seguida, foram destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabelas 2).

Tabela 2. Resultados das análises químicas e físicas dos solos avaliados nos experimentos: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com e sem calagem Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)*

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³	dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----			-----		---%---		
LVA ¹	6,5	0,6	9	0,34	0,15	0,0	2,52	0,79	60,0	0,0	2,07
LVA ²	5,1	0,6	9	0,04	0,06	1,6	5,30	1,66	2,90	90,7	2,07
LVr	6,0	2,6	39	1,20	0,40	0,0	2,64	1,70	39,0	0,0	2,18
NQd	5,3	10,5	41	0,70	0,20	0,0	1,48	1,00	40,0	0,0	1,55
Ov	5,0	18,1	185	5,10	3,00	0,6	26,64	9,17	25,0	31,0	20,20
	A. Grossa	A. Fina		Silte		Argila		Classe Textural			
	----- dag kg ⁻¹ -----										
LVA _v	11	10		17		62		Muito Argiloso			
LVr	10	33		16		41		Argiloso			
NQd	44	44		8		4		Arenosa			
Ov	14	20		30		36		Franco Argiloso			

*/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ¹/ Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem, ²/ Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem.

Foram realizados cinco experimentos (um para cada solo) no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Em todos os experimentos os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2 x 10, sendo que o primeiro fator correspondeu a quantidade de precipitação simulada em cada coluna do solo (60 e 90 mm) e o segundo da profundidade de coleta das amostras de solo nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 e 45-50 cm).

A simulação do perfil do solo foi realizada em colunas de PVC com 10 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Na parte inferior dessas colunas foi colocada uma tela e papel filtro para impedir perda do substrato deixando passar a água excedente. Na parte interna das colunas, foram aplicadas camadas de parafina, a fim de evitar escorrimento lateral da solução do solo.

O ensaio foi realizado preenchendo colunas com amostras dos diferentes substratos (solos a serem avaliados). Após isso as colunas de solo foram umidecidas por capilaridade até ser visível à saturação no topo da coluna. Após a saturação essas colunas permaneceram 48 horas na posição vertical para o escoamento da água visando restaurar sua capacidade de campo. Em seguida, utilizando um pulverizador de alta precisão aplicou-se o clomazone (Gamit®) na dose 1500 g i.a. ha⁻¹, no topo das colunas. Visando evitar a deriva, as aplicações foram realizadas quando a temperatura ambiente estava em torno de 25°C e umidade relativa de 70%. Durante as aplicações das chuvas simuladas o volume de água que atingia cada coluna foi monitorado por pluviômetros. Em seguida as colunas foram mantidas em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água remanescente.

Após esse período de tempo as colunas foram colocadas na posição horizontal e abertas sendo coletadas amostras do substrato a cada 5,0 cm de profundidade (10 profundidades).

Método de extração do clomazone

As extrações do herbicida nas amostras de solo foram realizadas pelo método QuEChERS proposto por Anastassiades e Lehotay (2003) com modificações realizadas por Arias et al., (2014). Para confirmação a presença do clomazone, foram realizados testes de extração e quantificação dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Em seguida, 10 g de solo seco das amostras foram transferidos para tubos de polipropileno adicionando-se 100 µL de ácido acético e 10 mL de acetonitrila, sendo agitada a mistura manualmente por 15 s. Posteriormente, a mistura foi agitada em vortex por 1 min, sendo adicionados, 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1 g cloreto de sódio, sendo as amostras novamente agitadas (à mão) e misturadas (vortex). Em seguida, a mistura foi centrifugada por 5 min a 5000 rpm. Do sobrenadante obtido, 2 mL foram transferidos para novos tubos de polipropileno adicionando-se 150 mg de MgSO₄ para o “clean-up”, sendo agitados em vortex durante 1 min e centrifugados a 4000 rpm durante 5 min. Os extratos foram filtrados em membrana de poros de 0,45 µm e transferidos para frascos para subsequente determinação por CLAE.

Condições cromatográficas

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

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta de água (acidificada com 0,1% de ácido fosfórico) e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v), fluxo de 1,2 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, temperatura da coluna de 30 °C e comprimento de onda de 194 nm. As análises foram realizadas em triplicata. A comparação do tempo de retenção de picos presentes na amostra com o padrão analítico de clomazone permitiu a identificação do herbicida. Nestas condições, o tempo de retenção para o clomazone foi de aproximadamente 10 minutos.

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

Validação do método de extração

A validação do método de extração do clomazone nas amostras de solos foi baseada nos parâmetros de seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão, seguindo orientações propostas pelos métodos nacional e internacional de validação de ensaios químicos (ICH, 1995; ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; União Europeia, 2012).

A seletividade foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos, após a aplicação do método otimizado dos cinco materiais de solos isentos de herbicida e nesses solos fortificados com o clomazone a 1,5 mg kg⁻¹.

A linearidade do aparelho foi obtida utilizando sete concentrações crescentes em acetonitrila, em triplicata. Ao passo que a linearidade do método foi determinada fortificando amostras de solos isentas de herbicida em concentrações crescentes para a

obtenção de extratos com concentrações determinadas após o procedimento de extração. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, onde esses parâmetros são expressos por $3,3x$ (s/S) e $10x$ (s/S), respectivamente, nos quais “s” é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear “S” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

A avaliação do parâmetro precisão foi realizada em termos de: repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade foram analisados os coeficientes de variação (CV) de quatro concentrações do extrato correspondentes a valores próximos de 2, 10, 20 e 40 vezes o limite de quantificação do método nos solos com 3 repetições, pelo mesmo analista e mesmo equipamento. Enquanto que a precisão intermediária foi avaliada pela análise dos CVs de três dias (1º, 7º e 14º dia) para as mesmas concentrações e condições utilizadas na repetitividade. A exatidão foi determinada com as concentrações já mencionadas baseando-se nas porcentagens de recuperação e seu CV para cada solo.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cromatogramas dos extratos dos solos estudados não apresentaram interferentes no tempo de retenção do clomazone ($t_R \sim 9$ min). O método proposto se mostrou seletivo para ambos os extratos (Figura 1).

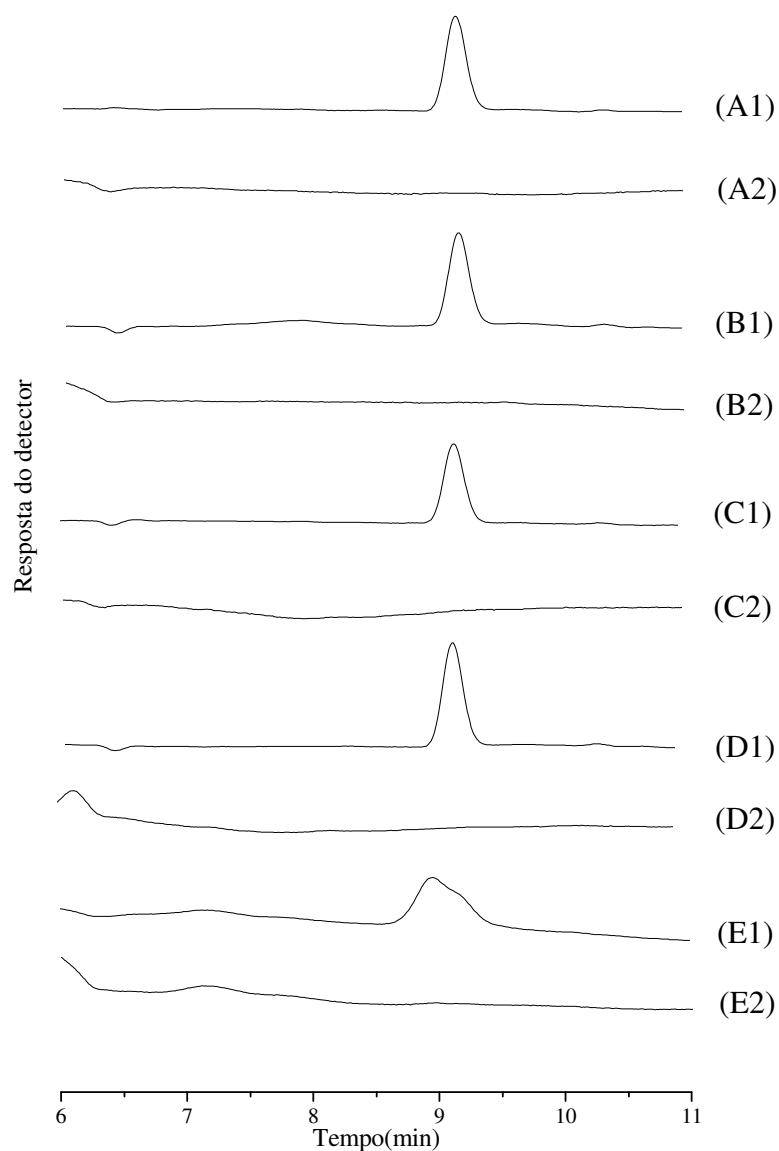


Figura 1. Cromatogramas dos cinco solos com (1) e sem (2) a presença do clomazone a $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ $t_R \sim 9 \text{ min}$. Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem (A), Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem (B), Latossolo Vermelho (C), Neossolo Quartzarênico (D) e Organossolo (E)

A linearidade da resposta nas faixas de trabalho do aparelho foi de $0,125$ a 10 mg L^{-1} e nos solos, Latossolo Vermelho-Amarelo ($\text{LVA}_{\text{pH } 6,5}$ e $\text{LVA}_{\text{pH } 5,1}$), Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico foram de $0,06$ a $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e para o Organossolo foram de $0,05$ a $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 2 e 3). Para verificar e confirmar se o ajuste linear foi adequado à curva analítica do método, plotou-se o gráfico de resíduos (Figura 4). Uma boa distribuição dos resíduos confirma o bom ajuste linear da curva (Ribeiro et al., 2008).

Foi observada na Figura 4 a boa distribuição dos resíduos em ambos os solos. Este comportamento é referente a resíduos que estão normalmente distribuídos.

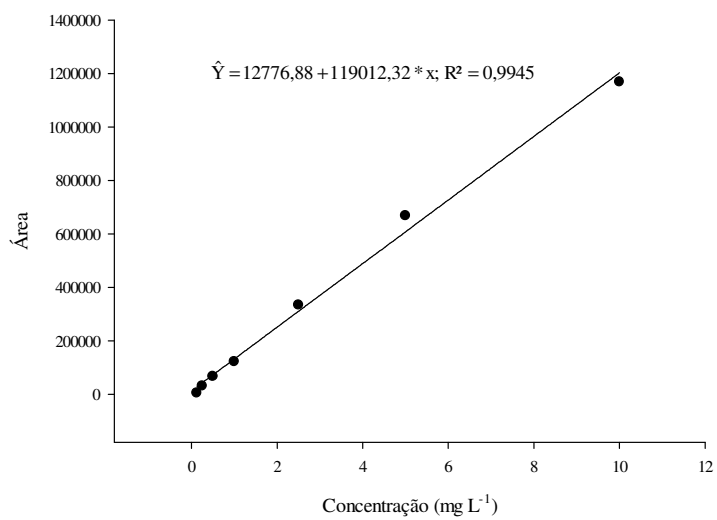


Figura 2. Curva do equipamento para o clomazone em acetonitrila

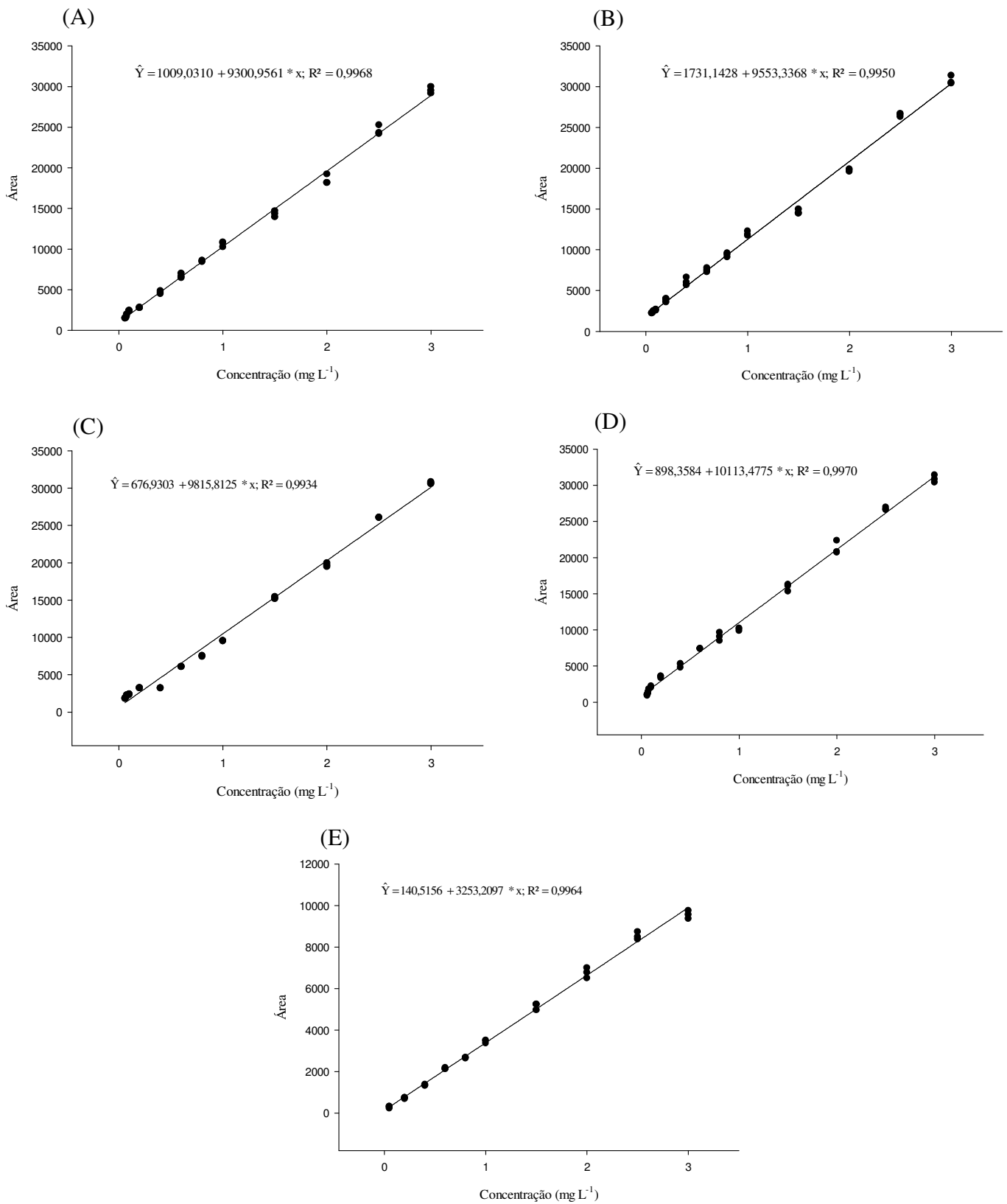


Figura 3. Linearidade do método no Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem (A), Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem (B), Latossolo Vermelho (C), Neossolo Quartzarênico (D) e Organossolo (E)

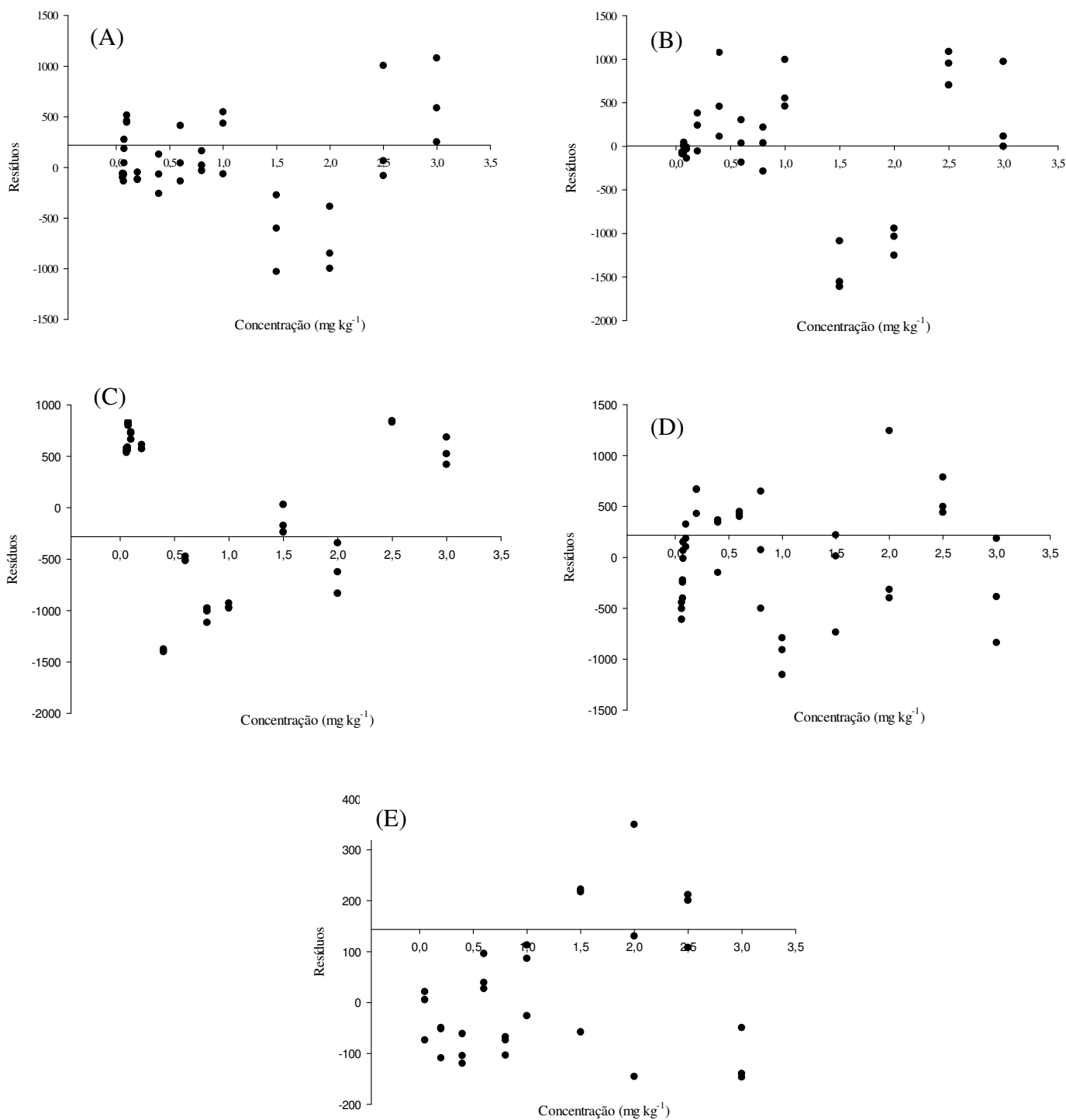


Figura 4. Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de clomazone no Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem (A), Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem (B), Latossolo Vermelho (C), Neossolo Quartzarênico (D) e Organossolo (E). Extratos dos solos obtidos após a aplicação do método de extração

Os limites de detecção e quantificação para cada solo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Limites de detecção e quantificação do método proposto em mg kg^{-1} do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_{v_{pH} 6,5} e LVA_{v_{pH} 5,1}), Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Parâmetros avaliados	LVA cc	LVA sc	LVr	NQd	Ov
Limite de Detecção (LD) mg kg^{-1}	0,0014	0,0023	0,0019	0,0012	0,0037
Limite de Quantificação (LQ) mg kg^{-1}	0,0043	0,0070	0,0056	0,0036	0,0111

Os demais parâmetros avaliados estão de acordo com as recomendações da União Europeia (2012), que estabelece percentagens de recuperação entre 70 e 120% e coeficientes de variação menores que 20% (Tabela 4, 5 e 6).

Tabela 4. Coeficientes de variação da repetitividade obtidos em quatro concentrações do clomazone submetidas a três repetições em amostras de solos fortificados, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_{v_{pH} 6,5} e LVA_{v_{pH} 5,1}), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Concentração (mg L^{-1})	LVA com calagem		LVA sem calagem		LVr		NQd		Ov	
	Conc.	CV	Conc.	CV	Conc.	CV	Conc.	CV	Conc.	CV
0,10	0,12	2,59	0,11	1,87	0,10	4,23	0,12	5,59	0,10	3,21
0,80	0,61	1,11	0,62	4,98	0,64	5,56	0,57	3,30	0,89	2,62
1,50	1,13	1,17	1,15	1,58	1,26	0,78	1,07	3,09	1,59	0,42
3,00	2,20	0,49	2,25	3,26	2,40	3,61	2,19	2,01	3,38	3,79

Conc.: concentração determinada (mg kg^{-1}); CV: coeficiente de variação (%)

Tabela 5. Coeficientes de variação da precisão Intermediária obtidos em quatro concentrações do clomazone submetidas a três repetições em três dias distintos em amostras de solos fortificados, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_{pH 6,5} e LVA_{pH 5,1}), Latossolo Vermelho (LVr), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Concentração (mg L ⁻¹)	LVA com calagem		LVA sem calagem		LVr		NQd		Ov	
	Conc	CV	Conc	CV	Conc	CV	Conc	CV	Conc	CV
0,10	0,12	5,07	0,12	9,52	0,18	7,33	0,12	12,47	0,11	12,15
0,80	0,64	5,48	0,65	6,28	0,77	5,40	0,53	11,13	0,82	14,18
1,50	1,16	1,92	1,20	3,73	1,35	6,23	1,02	9,18	1,46	8,66
3,00	2,25	3,21	2,33	3,50	2,58	2,90	2,17	14,79	3,17	5,94

Conc.: concentração determinada (mg kg⁻¹); CV: coeficiente de variação (%)

Tabela 6. Porcentagem de recuperação e coeficientes de variação da exatidão obtidos em quatro concentrações do clomazone submetidas a três repetições em amostras de solos fortificados, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA_{pH 6,5} e LVA_{pH 5,1}), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (NQd) e Organossolo (Ov)

Concentração (mg L ⁻¹)	LVA com calagem		LVA sem calagem		LVr		NQd		Ov	
	% R	CV	% R	CV	% R	CV	% R	CV	% R	CV
0,10	119,54	2,59	113,14	1,87	97,68	4,23	107,73	5,59	103,16	3,21
0,80	76,55	1,11	77,65	4,98	79,65	5,56	71,57	3,30	111,23	2,62
1,50	75,50	1,17	76,69	1,58	83,94	0,78	71,56	3,09	105,95	0,42
3,00	73,27	0,49	75,13	3,26	79,84	3,61	72,94	2,01	112,61	3,79

% R: porcentagem de recuperação; CV: coeficiente de variação (%)

O método validado é seletivo, preciso, exato, possui boa linearidade dentro da faixa de trabalho e bons limites de detecção e quantificação, provando ser adequado para quantificação do clomazone em diferentes solos.

As concentrações do clomazone foram quantificadas no perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo até a faixa que vai de 15 a 20 cm, independente da quantidade de chuva simulada e do valor do pH da amostra (Figura 5 A e B). Todavia, a elevação do pH, reteve maiores concentrações do herbicida na simulação de 90 mm de chuva, em comparação com a amostra sem calagem. No geral para estes dois substratos houve tendência de diminuição das concentrações do clomazone com o aumento da profundidade.

Depois da matéria orgânica, o teor de argila é o principal atributo que influencia a retenção do clomazone em solos (Monquero, et al., 2008), o Latossolo Vermelho-Amarelo tem 62% de argila, sendo este o provável motivo da permanência de maiores concentrações do herbicida nos primeiras camadas do solo.

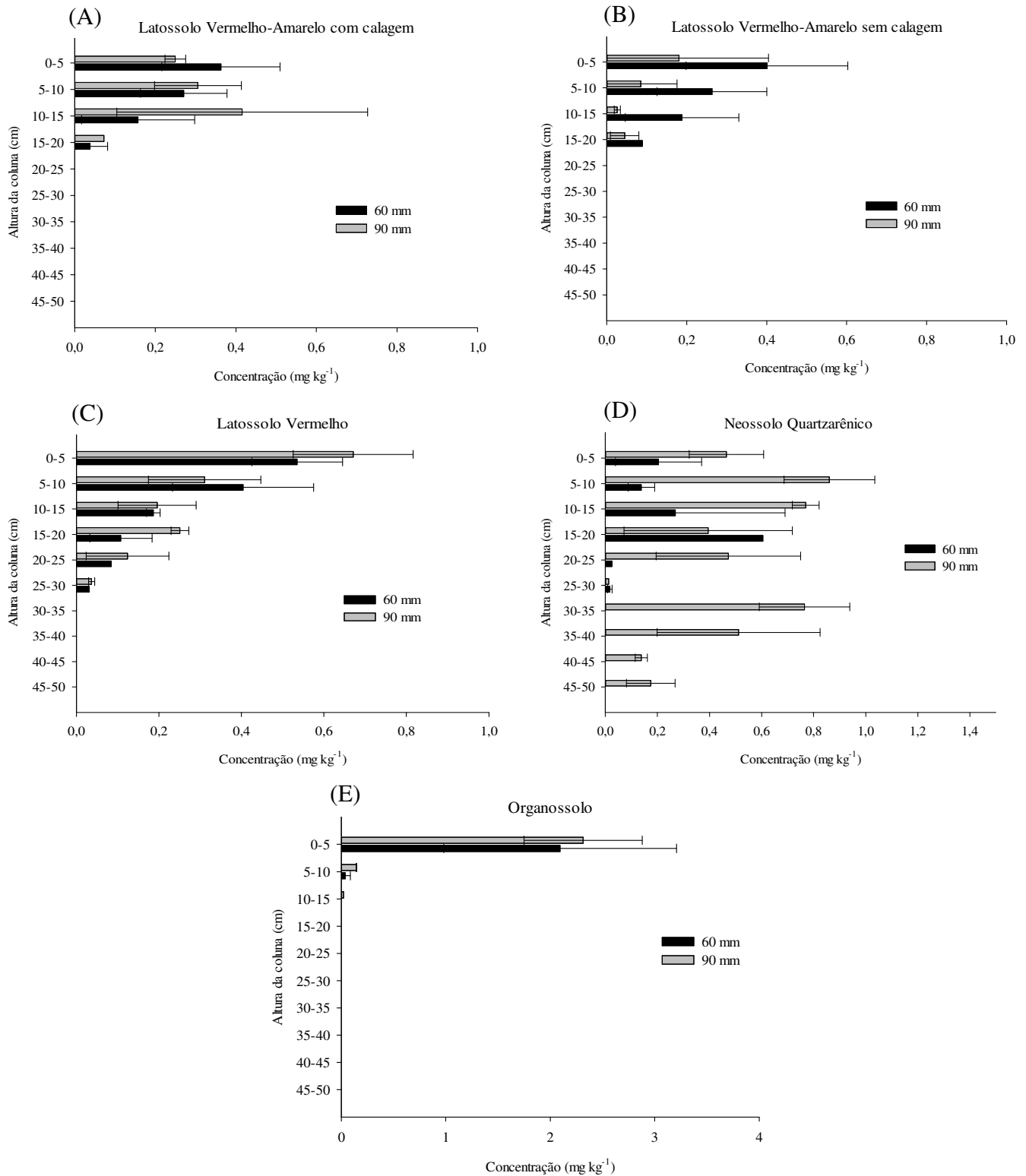


Figura 5. Média das concentrações do clomazone no perfil da coluna submetida aos volumes de 60 e 90 mm de simulação de chuva, nos solos: Latossolo Vermelho-Amarelo com calagem (A), Latossolo Vermelho-Amarelo sem calagem (B), Latossolo Vermelho (C), Neossolo Quartzarênico (D) e Organossolo (E)

O clomazone no Latossolo Vermelho foi quantificado até a faixa de 25 a 30 cm independente do volume de chuva simulado (Figura 5 C). As maiores concentrações foram observadas no topo das colunas com tendência de redução da concentração à medida que se aprofundou no perfil do solo. A possível explicação para este comportamento está fundamentada no baixo teor de matéria orgânica e médio de argila deste substrato, provocando maior lixiviação do herbicida em comparação com o Latossolo Vermelho-Amarelo, que também tem menor teor de matéria orgânica, no entanto, possui textura argilosa.

O clomazone foi detectado no Neossolo Quartzarênico até a faixa de 25 a 30 cm quando foram simuladas precipitações de 60 mm (Figura 5 D). Com o aumento da precipitação, 90 mm, o herbicida atingiu maiores profundidades sendo quantificado até a camada de 45 a 50 cm. As concentrações do herbicida não seguiram tendência de redução com o aumento da profundidade do perfil, independente do volume de chuva aplicado.

A lixiviação do clomazone em solos com textura arenosa, semelhantes ao Neossolo, deve-se ao baixo teor de matéria orgânica e argila e a baixa sorção do herbicida aos colóides em menor proporção presentes neste substrato (areia). Conseqüentemente maiores quantidades do produto ficaram na solução do solo e foram carregados para maiores profundidades, principalmente sob maiores intensidade de chuva (Cumming et al., 2002).

O clomazone no Organossolo foi quantificado nas duas primeiras camadas quando submetido a precipitações de 60 mm e até a terceira camada sob 90 mm de chuva (Figura 5 E). As maiores concentrações foram detectadas nos primeiros 5 cm, indicando que o herbicida permaneceu quase todo retido na camada em que foi aplicado. Estes resultados podem ser explicados pela polaridade do clomazone e os teores de matéria orgânica encontrados neste solo. De modo geral, a ligação do herbicida com os colóides do solo ocorre por adsorção com a superfície, por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (Kovaios et al., 2006), ligando-se a grupos hidroxílicos e carboxílicos (Liao et al., 2014). A sorção de moléculas não-iônicas, como o clomazone, é muito influenciada pela porcentagem de matéria orgânica (Benoit et al., 2008), sendo o motivo da sua retenção nas primeiras camadas do solo.

A movimentação dos herbicidas no perfil do solo tem implicações diretas na contaminação das águas subsuperficiais. Quando estes compostos são retirados das

camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, a sua persistência no ambiente pode ser prolongada (Prata et al., 2001). Principalmente para herbicidas como clomazone em que sua degradação é influenciada pelo teor de matéria orgânica e umidade do solo (Kirksey et al., 1996; Gunasekara et al., 2009).

Concluiu-se que o potencial de lixiviação do clomazone é dependente dos atributos do solo, sendo mais acentuada em solos com menores teores de matéria orgânica e argila. Essa movimentação no perfil do solo pode determinar a seletividade e/ou a eficiência de controle das plantas daninhas, além do risco de contaminação de águas subterrâneas.

LITERATURA CITADA

Alister, C.; Kogan, M. Rainfall effect on dissipation and movement of diuron and simazine in a vineyard soil. *Planta Daninha*, v. 28, p. 1059-1071, 2010.

Alister, C. et al. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Ciencia Investigación Agraria*, v. 38, n. 2, p. 243-251, 2011.

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

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

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Publicacoes/Atos+Publicados/Atos+Publicados+-+2008/Atos+publicados+2008+RE+2520+240708> <Acessado em 15 de outubro de 2015>

Arias, J. L. O. et al. Alternative sorbents for the dispersive solidphase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1360, p. 66–75, 2014.

Bacigalupo, M. A.; Meroni, G.; Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

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

Bicalho, S. T. T. et al. Herbicide distribution in soils of a riparian forest and neighboring sugar cane field. *Geoderma*, v. 158, n. 3, p. 392–397, 2010.

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

Cumming, J. P. et al. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. *Weed Sci.*, v. 50, n. 3, p. 405-409, 2002.

Dores, E. F. G. C. et al. Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. *Water Air Soil Pollut*, v. 197, n. 1-4, p. 175-183, 2009.

Đurović, R.; Gajić-Umiljendić, J. e Đorđević, T. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. *Pesticides and Phytomedicine*, v. 23, p. 153-166, 2008.

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

Field, J. A. et al. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. *Journal Environmental Quality* v. 32, n.1, p. 171-179, 2003.

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

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

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

Inoue, M. H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 30, p. 631-638, 2008.

Jia, C.; Xiao-Ping, D.; Ji-Ye, H. Hydrolysis and Photolysis of Herbicide Clomazone in Aqueous Solutions and Natural Water Under Abiotic Conditions, v. 12, p. 2074-2082, 2013.

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

Kovaios, I. D. et al. Adsorption of atrazine on soils: model study. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 299, p. 88-94, 2006.

Lapworth, D. J. e Goody, D. C. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution*, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

Liao, R.; Ren, S. e Yang, P. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. *Journal of nanomaterials*, v. 14, n. 1, p. 10-19, 2014.

Monquero, P. A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. *Planta Daninha*, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

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

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

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

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

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

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

SINDAG - Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>. Acesso em: 20 de novembro de 2015.

Umiljendić, J. G. et al. A bioassaytechniquetostudyclomazoneresidues in sandyloamsoil. *Pestic. Phytomed. (Belgrade)*, v. 28, p. 203–211, 2013.

União Europeia - Validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed: document n. SANCO/12495/2011: supersedes document n. Sanco/10684/2009: implemented by 01/01/2012. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/docs/qualcontrol_en.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2015.

Vivian, R; et al. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 24, p. 741-750, 2006.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento prévio das características físicas e químicas dos solos é fundamental para a recomendação segura do herbicida clomazone do ponto de vista

técnico e ambiental. Nesta tese foi avaliado o comportamento do clomazone (sorção, dessorção e risco de lixiviação) em solos de diversas regiões agrícolas brasileiras com cultivos que utilizam este herbicida. As amostras e os locais de coletas foram: Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa, MG, Latossolo Vermelho de Rio Paranaíba, MG, Neossolo Quartzarenico órtico de Diamantina, MG e Organossolo de Venda Nova do Imigrante, ES. Para estas avaliações utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), e a de ensaio biológico. Os resultados mostraram que a sorção, dessorção e lixiviação do clomazone nestes solos são influenciadas pelos seus atributos, sendo a matéria orgânica o de maior importância. Outra característica que influenciou o comportamento do clomazone foi o pH. No solo que foi realizada a calagem, houve maior retenção do herbicida. No solo com baixo teor de matéria orgânica e textura arenosa ocorreu maior mobilidade e menor sorção do clomazone. Nestes solos os cuidados ao recomendar este herbicida devem ser redobrados, pois o risco de contaminação do ambiente é maior devido a sua maior disponibilidade. Isto confirma a necessidade de estudos sobre o comportamento do clomazone no solo para se garantir a sustentabilidade de cultivos quando este herbicida é utilizado.

Em termos gerais neste estudo, a cromatografia foi mais sensível que a utilização de bioensaios. Os resultados dessa pesquisa evidenciam a importância da continuidade dos trabalhos nessa linha de pesquisa envolvendo os diversos herbicidas em utilização no Brasil visando formação de recursos humanos qualificados com base em resultados que serão ferramentas indispensáveis para uma agricultura sustentável.