

MARIANE MARTINS AZEVEDO

**PERSISTÊNCIA E SORÇÃO/DESORÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLO
CONDICIONADO COM CARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016

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

T

A994p
2016
Azevedo, Mariane Martins, 1990-
Persistência e sorção/dessorção de herbicidas em solo
condicionado com carvão de cana-de-açúcar / Mariane Martins
Azevedo. – Viçosa, MG, 2016.
xiv, 64f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos - Sorção. 2. Solos - Dessorção. 3. Solos -
Movimento de herbicida. 4. Carvão vegetal. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

MARIANE MARTINS AZEVEDO

**PERSISTÊNCIA E SORÇÃO/DESORÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLO
CONDICIONADO COM CARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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

APROVADA: 8 de março de 2016.

Fernanda Fernandes Heleno

André Fernando de Oliveira

Renata Pereira Lopes Moreira

Antônio Alberto da Silva
(Coorientador)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

A meus pais, Aos meus avôs,
Aos meus irmãos e ao meu tio Wilson.

Com todo o meu amor,
dedico esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amparo e força para chegar até aqui.

À minha mãe, Maria Ivane, pelo incentivo e amor incondicional. Você fez de mim, tudo o que sou hoje. Ao meu pai pelo amor, carinho e incentivo. Aos meus irmãos, Felipe e Isadora. Aos meus avôs (vó Biga, vó Aparecida, vô João e vô Valdir). Aos tios e primos pelo incentivo e apoio de sempre.

Às amigas Larissa, Isabela, Rogéria, Robertinha, Dircela, Thatá, Ana Clara, Giselle, Nathalia, Camila, Dani e Marcela pela amizade e carinho de sempre, mesmo com a distância. Ao meu amigo-irmão Raul e ao Zé por estar sempre ao meu lado. À Ana Flavia por ser essa amiga linda e amiga de todas as horas; à Giselle pelo companheirismo nos estudos e nas festas de Viçosa; à Fernanda e à Kamilla pelos momentos inesquecíveis. À Fran e à Yara pelos momentos de estudo e pelas risadas. Vocês foram maravilhosas sempre. Às companheiras de república, Liss, Ariane, Pilar e Josi pela convivência diária.

À professora Maria Eliana pelo acolhimento, ensinamentos e amizade, a senhora foi muito importante para meu aprendizado. Aos professores Antônio Augusto e Antônio Alberto pela orientação e amizade. Ao André Fernando e à Fernanda pelas contribuições ao meu trabalho e por participarem da banca.

Aos amigos do Laqua (Nelson, Liany, Gleissy, Marcos, Renan, Luiz Manoel, Luiz Felipe, Alessandra, Laurence, Adriana, Mayara, Jéssica, Carol, Robson, Ana Cecília, Dudu, Mariana Diniz) e aos amigos da agroquímica. Agradeço de modo especial à Malu, à Thais, à Luiza e à Ariany que sempre estiveram dispostas a me ajudar. Vocês foram incríveis, principalmente nessa reta final. Agradeço a Raquel pelos conselhos e pela ajuda. Aos colegas do laboratório dos solos, em especial ao Autieres, a Nathalia e ao professor Francisco. Aos professores Vagner Tebaldi e Adilson Vidal pelo incentivo em fazer o mestrado na UFV.

À Universidade Federal de Viçosa pelo suporte para a realização desse trabalho e CNPq pela bolsa de fomento.

BIOGRAFIA

Mariane Martins Azevedo, filha de Maria Ivane da Silva Martins e Valci da Silva Azevedo, nascida em 02 de janeiro de 1990, na cidade de Mimoso do Sul no Espírito Santo.

Em 05 de agosto de 2009, iniciou-se o curso de Licenciatura em Química na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) no município de Alegre e diplomou-se em outubro de 2013. Em março de 2014, iniciou o mestrado no programa de pós-graduação em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa (UFV), submetendo-se a defesa em março de 2016.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIações.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT.....	XIII
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
OBJETIVOS E METAS	3
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	11
CAPÍTULO 2: Persistência do clomazone e do sulfentrazone em Argissolo condicionado ou não com carvão de bagaço de cana-de-açúcar	15
RESUMO.....	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4. CONCLUSÃO	30
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
CAPÍTULO 3: Efeitos do tempo de condicionamento de um Argissolo com carvão de bagaço de cana-de-açúcar sobre a sorção e dessorção do clomazone.....	35
RESUMO.....	35
ABSTRACT.....	36
1. INTRODUÇÃO.....	37
2. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4. CONCLUSÃO	59
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CONCLUSÃO GERAL.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

AGROFIT - Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Cs - Concentração do Agrotóxico no Solo

CTC - Capacidade de Troca Catiônica

CLAE/DAD ou CLAE/ DAD - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector por Arranjo de Diodos

ESL-PBT - Extração Sólido-Líquido por Partição a Baixa Temperatura

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Kd - Coeficiente de Partição Sólido-líquido

Kf - Constante de Freundlich

Koc - Coeficiente de Partição Normalizado pelo Carbono Orgânico

Kow - Coeficiente de Partição Octanol-água

LAQUA - Laboratório de Química Analítica

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MO - Matéria Orgânica

OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development

pH- Potencial Hidrogeniônico

pKa - Potencial de Ionização de um Ácido

r - Coeficiente de correlação

R² - Coeficiente de determinação

$t/2$ - Tempo de Meia-vida

TPI - Terras Pretas de Índio

t_R - Tempo de Retenção

UFV - Universidade Federal de Viçosa

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da Sorção de acordo com os valores de Kf.

Tabela 2.1. Resultados das análises químicas das amostras de Argissolo condicionado ou não com carvão.

Tabela 2.2. Resultados das análises físicas das amostras de Argissolo com carvão e de Argissolo sem carvão.

Tabela 2.3. Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada nas amostras com e sem a adição de carvão utilizando os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Tabela 2.4. Parâmetros da equação de regressão exponencial da persistência preparada nas amostras com e sem a adição de carvão utilizando os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Tabela 3.1. Análise química das amostras de Argissolo e Argissolo condicionado com carvão incubado por diferentes dias. Argissolo sem carvão (SCC t=0); Argissolo com carvão incubado por 0 dia (SCC t=0); Argissolo com carvão incubado por 30 dias (SSC t=30); Argissolo com carvão incubado por 60 dias (SSC t=60); Argissolo com carvão incubado por 90 dias (SSC t=90); Argissolo com carvão incubado por 120 dias (SCC t=120)

Tabela 3.2. Análises físicas das amostras de Argissolo com carvão 120 dias incubado (Solo 1), Argissolo com carvão no tempo 0 (Solo 5), Solo sem carvão (Solo 6).

Tabela 3.3. Avaliação das correlações entre alguns atributos do solo

Tabela 3.4. Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} .

Tabela 3.5. Valores adquiridos através dos parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados dos ensaios de sorção.

Tabela 3.6.- Valores obtidos para os parâmetros das isotermas de sorção e de dessorção de Freundlich (K_f e $1/n$), os coeficientes de determinação e índice de histerese.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do clomazone.

Figura 2: Estrutura molecular do sulfentrazone.

Figura 2.1.- Cromatogramas de extratos do solo condicionado com carvão, obtidos pelo método ESL-PBT-CLAE-DAD: linha preta – isento de herbicidas) e linha vermelha - fortificados com os herbicidas (10 mg kg^{-1}).

Figura 2.2. Curvas preparadas a partir da fortificação das amostras de Argissolo condicionadas com o carvão com os padrões dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 2.3. Curvas preparadas a partir da fortificação das amostras de Argissolo com os padrões dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Figura 2.4. Ensaio da persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em Argissolo condicionado com carvão ou não. Nos ensaios Solo sem carvão fortificado com Clomazone (SSC); Solo com carvão fortificado com Clomazone (SCC); Solo sem carvão fortificado com Sulfentrazone (SSS); Solo com carvão fortificado com Sulfentrazone (SCS).

Figura 3.1- Cromatogramas do Argissolo condicionado com 1% de carvão foi colocado em contato com uma solução preparada em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} : linha vermelha – sobrenadante de 40 mg L^{-1} do clomazone; linha preta – amostra isenta de herbicida.

Figura 3.2. - Curva analítica do clomazone preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} nas concentrações de $0,1$ a 50 mg L^{-1} .

Figura 3.3. Resíduos da curva analítica obtida do padrão de clomazone preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} nas concentrações de $0,1$ a 50 mg L^{-1} .

Figura 3.4. Ensaios dos Tempos de equilíbrio para clomazone identificados como Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

Figura 3.5. Isotermas de sorção do clomazone em Argissolo em diferentes tempos de incubação com carvão: Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

Figura 3.6. Isotermas de sorção do clomazone em Argissolo condicionados com carvão nos diferentes tempos de incubação. Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

Figura 3.7. Isotermas de dessorção do clomazone em Argissolo condicionados com carvão nos diferentes tempos de incubação. Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

RESUMO

AZEVEDO, Mariane Martins, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, março, 2016. **PERSISTÊNCIA E SORÇÃO/DESORÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLO CONDICIONADO COM CARVÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientadores: Antônio Alberto da Silva e Antônio Augusto Neves.

Estudos realizados com Terras Pretas de Índio da Amazônia mostraram alta fertilidade que esses solos possuem, além da capacidade de sorver compostos contaminantes. Na busca de alternativas para mimetizar essas Terras Pretas de Índio realizou-se essa pesquisa que teve como objetivo avaliar os efeitos da adição do carvão de cana-de-açúcar sobre a persistência e sorção/ dessorção dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em um Argissolo condicionado com carvão ou sem a adição do mesmo. Primeiro fez-se os estudos de persistência. Para isso, amostras do Argissolo foram condicionadas ou não com carvão, tratadas separadamente com os herbicidas sulfentrazone e clomazone e armazenadas em uma estufa agrícola pelo período de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 dias. Delimitado o respectivo tempo de incubação, os herbicidas foram extraídos dessas amostras utilizando o método de Extração Sólido Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT) e análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/DAD). Pelos resultados pode-se concluir que a adição de carvão ao solo diminuiu o tempo de meia-vida do clomazone de 139 dias para 86 dias, enquanto no ensaio com o sulfentrazone esse efeito não foi observado, sendo esse tempo de 99 dias para ambos os ensaios. No outro experimento, a sorção e a dessorção do clomazone em Argissolo condicionado ou não com carvão de bagaço de cana-de-açúcar foram avaliadas em diferentes tempos de incubação. Para garantir que todas as extrações e análises cromatográficas fossem feitas sob as mesmas condições, os ensaios de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção foram realizados após o período total de incubação de 120 dias. Para esse estudo de sorção e dessorção com o clomazone, utilizou-se o método proposto pela OECD e a análise foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que nos Argissolos incubados com carvão, quanto maior o tempo de incubação, maior a capacidade de sorção, no entanto, observou-se que após

120 dias, essa capacidade foi reduzida. Comparando os Argissolos com carvão e sem carvão, observou-se que independente do tempo de incubação, as amostras com carvão apresentaram maior capacidade de reter o herbicida clomazone.

ABSTRACT

Azevedo, Mariane Martins, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, march, 2016. **PERSISTENCE AND SORPTION / DESORPTION OF HERBICIDE IN CONDITIONED SOIL WITH CANE SUGAR COAL.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-Advisers: Antonio Alberto da Silva and Antônio Augusto Neves.

Studies performed with Terras Pretas de Índio showed the high fertility what these soils have, plus the ability to absorb compounds contaminants. In the search for alternatives to mimic the Terras Pretas de Índio, was held this research to evaluate the effects of coal addition of bagasse sugarcane on the persistence and sorption / desorption of clomazone herbicides and sulfentrazone in a conditioning Argisol with coal or without addition thereof. First make sure the persistence studies. For this, the Argisol samples were conditioned or not with charcoal, treated separately with clomazone and sulfentrazone and stored in an agricultural greenhouse for a period of 0,15,30,45,60,90 and 120 days. Bounded the respective incubation time, the herbicides were extracted from these samples using extraction solid-liquid per Partition Low Temperature (ESL-PBT), which were quantified by liquid chromatography High Performance analysis (HPLC / DAD). From the results it could be concluded that the addition of carbon to the soil permitted the reduction of the half-life of 139 days to 86 days in the test with clomazone as in the test with sulfentrazone this effect was not observed, which this time it was 99 days for both assays with ultisol. In another experiment, the sorption and desorption of clomazone in ultisol conditioning with coal sugarcane bagasse or not were evaluated at different times of incubations. To ensure that all extractions and chromatographic analyzes were performed under the same conditions, the equilibrium time trials, sorption and desorption were performed after the total period of 120 days incubation. For this study sorption and desorption with clomazone, we used the method proposed by the OECD and the analysis was by high-performance liquid chromatography. Based on the obtained results, it is concluded that the Argisols incubated with charcoal, the longer the incubation time, increased the sorption capacity, however, it was observed that after 120 days, this capability has been reduced. Comparing Argissolos with charcoal and without charcoal, it was observed that independent of the incubation time, the samples with charcoal had higher ability to retain the herbicide clomazone.

INTRODUÇÃO GERAL

O uso de agrotóxicos na agricultura é essencial para controle de pragas, doenças e plantas daninhas que podem reduzir a produtividade das culturas e também a qualidade do produto colhido. Todavia, estes produtos quando utilizados sem o conhecimento de suas interações com o solo podem levar à contaminação deste, bem como de águas superficiais e subterrâneas causando danos às culturas e ao ambiente. Além disso, pode ocorrer bioacumulação de agrotóxicos em diferentes níveis tróficos; o que pode resultar na contaminação de diversos organismos vegetais e animais, inclusive o homem. Considerando que a maior parte de qualquer agrotóxico, independente de ser aplicado diretamente no solo ou em pós-emergência, tem como seu destino final o solo, estudos referentes ao comportamento desses compostos no solo são de grande importância. Resultados desses estudos são essenciais para que as recomendações dos agrotóxicos sejam seguras do ponto de vista agrônomo e ambiental. Esta é a condição básica para se fazer uma agricultura sustentável que garanta não apenas alta produtividade mas, também, a qualidade dos alimentos produzidos e do meio ambiente.

Quando herbicidas que possuem longa persistência no ambiente são aplicados em solos que têm baixa capacidade de sorver esses compostos, o risco de contaminação do ambiente por esses produtos pode ser muito elevado. Uma das alternativas para evitar esse problema seria utilizar técnicas culturais que venham aumentar a retenção desses compostos pelos colóides do solo. Com base em estudos realizados com as Terras Pretas de Índios surge como hipótese para reduzir o impacto negativo de herbicidas no ambiente, a incorporação de carvão vegetal ao solo. As Terras Pretas de Índios são solos que têm elevado teor de matéria orgânica e alta atividade biológica e por consequência alta fertilidade. Acredita-se que essa fertilidade está ligada à porção humificada da matéria orgânica resultante da transformação de resíduos vegetais em carvão adicionados ao solo de forma acidental ou intencional por atividades antrópicas dos povos pré-colombianos. Com o intuito de melhorar a fertilidade dos solos, diversos produtores têm utilizado o carvão como condicionador do solo. Acredita-se, também, que o condicionamento do solo com carvão possa reduzir o impacto ambiental decorrente de seu uso e

garantindo a sustentabilidade do sistema. Entretanto, estudos para inferir sobre as formas mais eficazes de condicionamento do solo com carvão visando redução do impacto negativo no ambiente dos agrotóxicos, garantindo os efeitos desses compostos sobre as pragas, doenças e plantas daninhas, ainda são escassos.

Dentre as culturas cultivadas no Brasil em grandes áreas, cujos subprodutos possam ser utilizados para a produção do carvão vegetal, se destaca a cana-de-açúcar. Atualmente no país, o cultivo dessa cultura é uma das atividades agrícolas mais importantes do Brasil. Segundo o Ministério da Agricultura, o Brasil deve alcançar taxa média de aumento da produção da cana-de-açúcar de 3,25%, até 2018/19 e colher 47,34 milhões de toneladas do produto. Isto representa um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008. Os principais produtos da indústria de cana-de-açúcar no Brasil são o açúcar, o álcool combustível e a cachaça. Algumas indústrias conseguem transformar quase que a totalidade de biomassa produzida pela cana-de-açúcar em energia aproveitável. Estes processos industriais na sua maioria, já são conhecidos e apresentam alto índice de aproveitamento dos subprodutos com baixo impacto ambiental. Entretanto, pequenos produtores que cultivam a cana-de-açúcar visando produção de cachaça, caldo de cana para ser comercializado em feiras e pequenos comércios não têm uma destinação adequada para massa vegetal resultante do processo. Estes poderão ser utilizados na produção do carvão que poderá ser empregado na agricultura para melhorar a fertilidade dos solos e reduzir os impactos negativos do uso de agrotóxicos.

Neste trabalho foi avaliado o efeito do condicionamento de um Argissolo com carvão vegetal sobre suas características físico-químicas e persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone, bem como, sobre a sorção/dessorção do clomazone nesse solo.

OBJETIVOS E METAS

2.1. Objetivo Geral

Conhecer os efeitos do condicionamento de um Argissolo com carvão vegetal sobre suas características físico-químicas e persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone, bem como, sobre a sorção/dessorção do clomazone nesse solo.

2.2. Objetivos específicos:

- Caracterizar as propriedades físico-químicas de um Argissolo condicionado ou não com carvão produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar.
- Determinar a meia-vida dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em um Argissolo condicionado ou não com carvão de bagaço de cana-de-açúcar.
- Avaliar o efeito do tempo de incubação do solo com o carvão de cana-de-açúcar sobre a interação e persistência no solo dos herbicidas clomazone e sulfentrazone e na sorção, dessorção do herbicida clomazone.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. O uso de agrotóxicos

O controle de pragas, doenças e plantas daninhas com agrotóxicos é o mais utilizado na agricultura mundial. Isto se justifica pela alta eficiência, baixo custo e facilidade do uso desse recurso. Entretanto, a utilização indiscriminada de agrotóxicos pode resultar em problemas para o ambiente e para a saúde em consequência da contaminação das águas, do solo, do ar e dos alimentos por estes produtos (ANDRES *et al.*, 2013; BEDOR *et al.*, 2009).

Atualmente existem no Brasil 381 ingredientes ativos registrados para uso agrícola e que são comercializados em 1.458 formulações (MAPA, 2015). Estes agrotóxicos estão divididos em três categorias: inseticidas, herbicidas e fungicidas. A classe dos herbicidas representa maior volume comercializado, ou seja, mais de 40% do mercado (SINDAG, 2012).

1.2. Herbicidas investigados

1.2.1. Clomazone

O herbicida clomazone {2-[(2-chlorophenyl)methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone} (Figura 1) é registrado no Brasil para o controle de diversas espécies de plantas daninhas, infestantes da cultura de soja, algodão, arroz, cana-de-açúcar, milho e tabaco. A utilização do clomazone pode levar à diminuição da biossíntese de carotenóides. Os carotenóides estão envolvidos no mecanismo de proteção da clorofila da planta. Quando expostas ao clomazone há uma inibição do transporte de elétrons na fotossíntese das plantas, o que leva ao branqueamento dos tecidos podendo assim causar a morte destas (DARWISH *et al.*, 2015).

O clomazone é altamente solúvel em água (1100 mg L⁻¹), tendo um coeficiente de distribuição (K_d) variando de 0,47-5,30 mL g⁻¹. O K_d, representa a relação entre a concentração do herbicida que permanece sorvido ao solo e a concentração do herbicida encontrada na solução do solo em equilíbrio para

uma determinada quantidade específica do herbicida estudado. A partir do K_d obtêm-se o K_{oc} . A constante de carbono orgânico (K_{oc}) representa o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo. O K_{oc} do clomazone é de 150 mL g^{-1} . A meia-vida de dissipação de campo do clomazone pode variar de 4 a 12 semanas em função do tipo de solo (ZANELLA *et al.*, 2000; SILVA, 2007).

Considerando que o clomazone apresenta baixa capacidade de ser sorvido e longa persistência no solo, este produto poderá apresentar potencial de contaminação de águas subterrâneas, conforme mostrado pelos modelos de simulação propostos por Lourencetti *et al.* (2005) e Barbosa (2010).

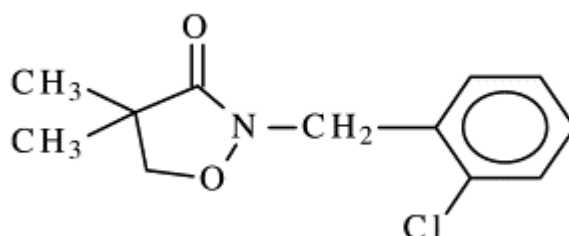


Figura 1. Estrutura molecular do clomazone.

1.2.2. Sulfentrazone

O Sulfentrazone (N-2',4'-dichloro-5-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanesulfonanilide (Figura 2) pertence ao grupo de herbicidas triazolinona. Este herbicida é registrado no Brasil para o controle de diversas espécies de plantas daninhas infestantes das culturas soja, cana-de-açúcar, milho, arroz e algodão (MARTINEZ *et al.*, 2008). Ele atua como herbicida intermediário importante na síntese de clorofila em plantas. O sulfentrazone é recomendado para o uso em pré-emergência, sendo aplicado diretamente no solo. Ao atingir o solo parte das moléculas pode ser absorvida pelas partículas coloidais do solo, lixiviada e degradada por processos físicos, químicos e biológicos ou sorvidas pelas plantas. A molécula química do sulfentrazone tem caráter de ácido fraco, com uma constante de dissociação (pK_a) de 6,56. Sua meia-vida no solo varia de 110 a 280 dias, sendo por isso considerado como de persistência longa no solo, podendo causar, intoxicação a culturas sucessivas e outros problemas ambientais. (MARTINEZ *et al.*, 2008;

BRUM *et al.*, 2013). Possui solubilidade de 780 mg L^{-1} (pH 7), pressão de vapor de $1 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e coeficiente de partição (Kow) de 9,8 (BLANCO, 2010).

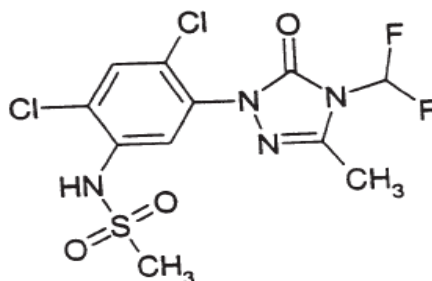


Figura 2: Estrutura molecular do sulfentrazone.

1.3. O uso de carvão em solo

A intensificação da produção agrícola em escala global é necessária a fim de garantir o abastecimento de alimentos para população mundial que cresce cada vez mais. Para atender essa demanda têm-se duas alternativas: aumentar a produtividade por área ou incluir novas áreas no processo produtivo. A segunda hipótese envolve o desmatamento e destruição da biodiversidade e a primeira apenas será possível com a melhora da fertilidade dos solos. Todavia, para aumentar a produtividade não basta apenas aumentar o teor de nutrientes no solo, é necessário garantir a esse solo alta atividade biológica, ou seja, deve-se evitar a contaminação desses pelos agrotóxicos para se ter uma agricultura sustentável. Em solos pobres em nutrientes é comum a agricultura itinerante. Esta consiste na roçada e queimada da massa vegetal. Com isso, ocorre a incorporação de nutrientes do carvão e efeitos positivos sobre a fertilidade do mesmo (GLASER *et al.*, 2001).

Diversas pesquisas (BENITES *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2011) tem proposto a adição do carvão como condicionador de solo, visando torná-lo similar às características das Terras Pretas de Índio da Amazônia. Investigações (GLASER *et al.* 2000, GLASER *et al.* 2001) mostraram que a Terra Preta de Índios possui uma porção humificada, de material orgânico tornando esse solo de alta fertilidade. Acredita-se que a parte humificada da matéria orgânica tenha origem na transformação de resíduos em carvão que foram adicionados

na Terra Preta de Índio de forma acidental ou intencional por atividades antrópicas dos povos pré-colombianos (GLASER *et al.*, 2001; BENITES *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2011).

Estudos realizados por Lehmann *et al.* (2003); Lehmann *et al.* (2006); Mc Henry (2010), Spokas *et al.* (2009) e Yu *et al.* (2011) garantem que a prática de incorporar o carvão aos solos pode ser eficaz no sequestro de carbono e na redução das emissões de gases ligados ao aumento do efeito de estufa. Além disso, esse carbono incorporado ao solo é útil na sorção e fixação de agrotóxicos, reduzindo a lixiviação de agrotóxicos aplicados nesses solos. Desse modo, a utilização do carvão como condicionador do solo tem atraído cada vez mais a atenção das comunidades científicas nos últimos anos (YU *et al.*, 2011). Outra perspectiva de importância para as indústrias alimentícias está relacionada com a possibilidade de se empregar o carvão produzido de resíduos orgânicos provenientes do beneficiamento de alimentos como insumos para produção agrícola, permitindo assim uma destinação mais adequada destes resíduos.

1.4. Persistência no solo

A persistência longa de herbicidas no solo pode ser desejável quando se tem a necessidade da eficácia de controle das plantas daninhas por um período maior. Entretanto, pode ser indesejável quando resulta em agravo para as culturas em sucessão ou aumento dos riscos de contaminação ambiental (FERRI e VIDAL, 2002).

A persistência (meia-vida) dos agrotóxicos nos solos pode ser quantificada por análises cromatográficas. Os testes biológicos permitem, apenas, estimar a presença do produto disponível na solução do solo ao longo do tempo. (BEYER *et al.*, 1988). A transformação aeróbica e anaeróbica dos agrotóxicos pode ser averiguada pela incubação (em frascos apropriados ou em sistemas de fluxo) das amostras de solo tratadas com os agrotóxicos de interesse, na qual as condições laboratoriais são controladas. Nas análises por cromatografia, após intervalos de tempo de incubação, amostras dos solos são coletadas, passando por um método para extração dos agrotóxicos, e em seguida, por análises, quantifica-se a concentração do herbicida na amostra do

solo (OECD, 2002). Para se estimar a persistência de herbicidas na solução dos solos por métodos biológicos utiliza como indicador uma espécie vegetal que apresenta alta sensibilidade ao herbicida (planta-teste). Avaliando o crescimento dessa planta em solo onde foi aplicado o herbicida em diferentes intervalos de tempo após sua aplicação é possível prever se resíduos deste herbicida irão afetar o crescimento de culturas sensíveis cultivadas em sistema de sucessão ou rotação de cultura (BLANCO, 2010).

Para determinação da meia-vida ($t_{1/2}$) dos agrotóxicos no solo, os dados obtidos das análises das amostras coletadas em diferentes tempos, são averiguados pela cinética de dissipação de herbicidas no solo (FERRI e VIDAL, 2002; FLECK e VIDAL, 1994), de acordo com a Equação 1:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde C ($\mu\text{g kg}^{-1}$) é a quantidade dos herbicidas de interesse no tempo t e C_0 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) é a quantidade dos herbicidas no tempo zero; k (dia^{-1}) é a constante da velocidade de primeira ordem. A meia-vida no solo então é calculada pela seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação (2)}$$

A equação 2 permite a determinação do tempo necessário para reduzir a concentração do produto aplicado em 50% a partir de qualquer nível de concentração (EPA, 2015).

1.5. Ensaio de Sorção/Dessorção de herbicidas no solo.

A primeira etapa para a realização desse estudo consiste na obtenção de curvas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. As isotermas de sorção/dessorção são classificadas de acordo com Giles *et al.* (1960), em quatro classes principais: isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”). Essa classificação está de acordo com sua inclinação inicial e, que por sua vez, apresentam subclassificações baseadas na forma das partes superiores da curva (GILES *et al.*, 1960; FALONE e VIEIRA, 2004).

As isotermas do tipo S têm inclinação não linear e convexa em relação à abscissa. A sorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas sorvidas aumenta. As isotermas do tipo L têm inclinação não-linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso ocorre diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção/dessorção quando a concentração da solução aumenta. As isotermas do tipo H referem-se a um caso especial de curva do tipo L. Ela ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto sorvido, ou seja, todo o produto que tiver sorvido pelos colóides do solo está indisponível para a solução. Isotermas do tipo C apresentam a partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L podem ser, em muitos casos, consideradas similares (GILES *et al.*, 1960; FALONE e VIEIRA, 2004).

Os testes de sorção/dessorção baseiam-se, na determinação das isotermas de adsorção de Freundlich, sendo essa expressão mais comumente utilizada em problemas de contaminação de águas subterrâneas (OLIVEIRA *et al.*, 2010). As isotermas de Freundlich obedecem à seguinte equação:

$$C_s = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação(3)}$$

A forma linearizada da Equação 3 pode ser expressa pela equação 4:

$$\log C_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Equação (4)}$$

em que: C_s é a concentração adsorvida pelo solo ($\mu\text{g kg}^{-1}$), C_{eq} é a concentração de equilíbrio ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e K_d o coeficiente de sorção de Freundlich e $1/n$ é um fator de linearização que determina a intensidade da adsorção do herbicida ao solo (FALONE E VIEIRA, 2004) .

K_f e $\frac{1}{n}$ são parâmetros de regressão, característicos para cada sistema solo-agrotóxico estudado. Quando o parâmetro $\frac{1}{n}$ for igual a 1, as isotermas tornam-se lineares. São do tipo S para $\frac{1}{n} > 1$ e do tipo L quando $\frac{1}{n} < 1$. Quanto maior o valor de K_f , maior a capacidade de sorção da substância pelo solo. Os

valores de K_f são classificados de acordo com a Tabela 1 (FALONE e VIEIRA, 2004).

Tabela 1. Classificação da Sorção de acordo com os valores de K_f .

Valor de K_f	Adsorção
0-24	Pequena sorção
25-49	Média sorção
50-149	Grande sorção
>150	Elevada sorção

Fonte: FALONE e VIEIRA, 2004.

Outra forma de se prever o comportamento sortivo de compostos orgânicos em sólidos ambientais é avaliando o tipo de interações que há entre os compostos e os sítios presentes nas superfícies dos sólidos. As interações podem ser classificadas como: tipo I que se caracteriza pela partição hidrofóbica e pelas interações elétrons doador-receptor e tipo II, na qual há interações de troca iônica, complexação superficial e pontes de hidrogênio (MACKAY e VASUDEVAN, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRES, A.; CONCENÇO, G.; THEISEN, G.; VIDOTTO, F.; FERRERO, A. Selectivity and weed control efficacy of pre- and post-emergence applications of clomazone in Southern Brazil. **Crop Protection**, v. 53, p. 103–108, 2013.

BARBOSA, R. B. F.; GABAS, S.G.; LASTORIA, G., CAVAZZANA, G.H.; SOUZA, A. . Determinação do potencial de lixiviação (índice lix) de herbicidas empregados em culturas no município de São Gabriel do Oeste – MS. In: XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, São Luis, 2010. **Anais...**, São Luis: 2010.

BEDOR, C. N. G.; RAMOS, L. O.; PEREIRA, P. J.; RÊGO, M. A. V.; PAVÃO, A. C.; AUGUSTO, L. G. S. Vulnerabilidades e situações de riscos relacionados ao uso de agrotóxicos na fruticultura irrigada. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v.12, p. 39-49, 2009.

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDA, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de índio. **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**, p. 285-296, 2009.

BEYER, E.M. JR., M.J. DUFFY, J.V. HAY; SCHLUETER, D.D. Sulfonylureas. **In: Herbicides: chemistry, degradation, and mode of action**. New York, v. 3, p. 117 -189, 1988.

BLANCO, F. M. G.; VELINI, E.D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Instituto Agrônomo de Campinas**, v.69, p.71-75, 2010.

BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, p.558–564, 2013.

DARWISH, M.; VIDAL, V.; LOPEZ-LAURI, F.; ALNASER, O.;JUNGLEE, S.; MAATAOUI, M.; SALLANON, H. Tolerance to clomazone herbicide is linked to

the state of LHC, PQ-pool and ROS detoxification in tobacco (*Nicotianatabacum* L.). **Journal of Plant Physiology**, v. 175, p. 122–130, 2015.

EPA. Guidance to Calculate Representative Half-life Values and Characterizing Pesticide Degradation. Pesticides: Science and Policy U. S. **Environmental Protection Action**, 2015.

FALONE, S.Z. E VIEIRA, E. M. Adsorção/Dessorção do Explosivo Tetril em Turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.

FERRI, M.V.W; VIDAL, R.A. Persistência do acetochlor em solo sob semeadura direta e convencional. **Planta Daninha**, Viçosa, v .20, 2002.

FLECK, N.G. E VIDAL, R.A. Injúria Potencial de Herbicidas de Solo ao Girassol: III - Imazaquin e imazethapyr. **Planta Daninha**, v. 12, nº. 1, 1994.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; J. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973, 1960.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, p. 669-678, 2000.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, V.88, nº1, p.37-41, 2001.

LEHMANN, J.; DA SILVA JR., J.P.; STEINER, C.; NEHLS,T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v. 249, p.343–357, 2003.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 395-419, 2006.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M.L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, p. 1-14, 2005.

MACKAY, A. A.; VASUDEVAN, D. Polyfunctional Ionogenic Compound Sorption: Challenges and New Approaches To Advance Predictive Models. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 9209-9223, 2012.

MAPA- Ministério da Agricultura. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar> >. Acesso em: 03/01/2016.

MARTINEZ, C. O. ; SILVA, C.M.M.S.; FAYA, E.F.; ABAKERLIC,R.B.; MAIA, A.H.N.; DURRANTB, L.R. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**. v. 147, p.56–62, 2008.

Mc HENRY, M.P. Carbon-based stock feed additives: a research methodology that explores ecologically delivered C biosequestration, alongside live weights, feed use efficiency, soil nutrient retention, and perennial fodder plantations. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, p. 183–187, 2010.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; SANTOS, J. B. **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1, p. 367, 2007.

SINDAG. Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas. Situação do mercado de agrotóxicos no mundo e no Brasil. **Campanha nacional contra o uso de agrotóxicos e pela vida**, São Paulo, 2012.

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

OECD, Test No. 307: **Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil**. OECD Publishing, 2002.

OLIVEIRA, L. F. C. et al.. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.776–782, 2010.

YU, X.Y.; UM, C.L.; GU, C.; LIU, C.; LIU, X.J.. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. **Chemosphere**, v.85, p.1284–1289, 2011.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E.G.; GONÇALVES, F.F.; MARTINS, A.F. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **Journal of Chromatography A**, v. 904, p. 257–262, 2000.

CAPÍTULO 2: Persistência do clomazone e do sulfentrazone em Argissolo condicionado ou não com carvão bagaço de cana-de-açúcar

RESUMO

As Terras Pretas de Índio da Amazônia são solos que possuem alta fertilidade. Esses solos têm a capacidade de minimizar impactos ambientais devido ao uso de agroquímicos, inclusive de agrotóxicos. Procurando alternativas para melhorar a sustentabilidade de solos agrícolas quanto à fertilidade e utilização de agrotóxicos realizou-se essa pesquisa que teve como objetivo avaliar os efeitos da adição do carvão de cana-de-açúcar sobre a persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em um Argissolo condicionado com carvão ou sem a adição do mesmo. Para a realização desse trabalho amostras do Argissolo foram condicionadas ou não com carvão e tratadas separadamente com os herbicidas sulfentrazone e clomazone. Essas amostras foram armazenadas em uma estufa agrícola pelo período de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 dias. Após cada período de incubação os herbicidas foram extraídos dessas amostras utilizando o método de Extração Sólido Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT), e analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/DAD). Pelos resultados percebe-se que ao considerar o ensaio com o clomazone, a adição de carvão ao solo permitiu a diminuição do tempo de meia-vida de 139 dias para 86 dias, enquanto que para o sulfentrazone esse efeito não foi observado, na qual esse tempo foi considerado de 99 dias para ambos os ensaios do Argissolo.

Chapter 2: Clomazone persistence and sulfentrazone in Argisol conditioning or not with coal sugar cane bagasse

ABSTRACT

The Terras Pretas de Índio da Amazonia are soils that have high fertility. These soils have the ability to minimize ambientais instigados impacts due to the use of chemicals, including pesticides. In search of an alternative to improve the sustainability of agricultural soils as fertility and use of pesticides was carried out this research with the objective to evaluate the effects of coal addition of sugarcane on the persistence of clomazone herbicides and sulfentrazone in a Argisol conditioned with coal or without addition the same. To perform this work, samples Argisol, were conditioned or not with charcoal and treated separately with sulfentrazone and clomazone and were stored in an agricultural greenhouse for a period of 0,15,30,45,60,90 and 120 days. After each incubation period the herbicides were extracted these samples using the Liquid Solid Extraction method with Partition Low Temperature (ESL-PBT), on when we were quantified by liquid chromatography analysis High Efficiency (HPLC / DAD). From the results it is seen that when considering the assay with clomazone, adding charcoal the soil allowed the reduction of the half-life of 139 days to 86 days, while for sulfentrazone this effect was not observed at which this time was considered as 99 days for both Hapludalf assays.

1. INTRODUÇÃO

Apontadas como as principais responsáveis pela contaminação do solo, cursos de água e lençol freático por diferentes compostos químicos, as atividades industriais, a mineração e a agricultura têm preocupado a sociedade em geral, em razão da contaminação ambiental. O aumento do uso de insumos químicos na agricultura, entre eles, os herbicidas, têm sido uma dessas principais preocupações. Estes podem ser aplicados em pré ou pós-emergência. Em muitos casos, acabam alcançando o solo, direta ou indiretamente, podendo causar danos às culturas subsequentes, à flora e à fauna do solo, além da contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Ao alcançarem o solo, dá-se início ao processo de redistribuição e degradação desses compostos, o qual pode ser extremamente curto, como o que ocorre com algumas moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos, tal como ocorre com compostos altamente persistentes (VIVIAN *et al.*, 2006). Quando a molécula de um herbicida atinge o solo, ela pode ser degradada por processos químicos e biológicos, ser sorvida aos coloides do solo ou ser lixiviada. A sorção e a degradação do herbicida irão determinar se ocorrerá disponibilidade do produto na solução do solo para ser sorvido pelas plantas ou para ser lixiviado para camadas subsuperficiais do perfil do solo, podendo atingir os cursos de água subterrâneos (PRATA e LAVORENTI, 2000; BELO *et al.*, 2011).

Estudos realizados por Benites *et al.*, 2009 e Yu *et al.*, 2011 mostraram que as Terras Pretas de Índios da Amazônia são solos com grande teor de matéria orgânica que apresentam alta atividade biológica. Com o intuito de reduzir os impactos ambientais causados pelos agrotóxicos, principalmente os persistentes nos solos, foram realizadas diversas pesquisas em diferentes tipos de solos (STEINER, 2008; GLASER *et al.*, 2001). Pesquisadores comprovaram que a alta atividade das Terras Pretas de Índio está ligada à sua parte humificada, que acreditam ser resquícios de carvão que foram colocados de forma intencional ou proposital pelos povos pré-colombianos que viviam nesse local. Essa substância húmica encontrada nessas Terras Pretas de Índio apresenta elevada aromaticidade, conferindo assim alta estabilidade e

reatividade no solo, em função de grupos carboxílicos presentes nessas moléculas. Concluíram então, que era possível mimetizar as Terras Pretas de Índio pela adição de biocarvão (BENITES *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2011).

Quanto aos herbicidas muito utilizados no Brasil e o que apresentam longa persistência no solo se destaca o clomazone. Esse herbicida tem uma meia-vida variando de 28 a 84 dias em função do tipo de solo. A degradação biológica é favorecida sob condições que estimulem uma elevada atividade biológica, como temperatura, umidade e matéria orgânica (NOLDIN, 2001; ZANELLA *et al.*, 2000). O clomazone apresenta potencial de deslocamento no ambiente por volatilização ou junto à lâmina de água durante a irrigação e drenagem, devido a algumas propriedades características da molécula, podendo assim ocasionar toxicidade às plantas sensíveis (NOLDIN, 2001.)

Outro herbicida muito utilizado no Brasil é o sulfentrazone, que está registrado para o controle de plantas daninhas em pré-emergência nas culturas de cana-de-açúcar, soja, citrus, café, eucalipto e em áreas não agrícolas. O sulfentrazone apresenta efeito residual prolongado no solo podendo acarretar danos às culturas cultivadas na sucessão como milho, aveia-preta e sorgo (PEREIRA *et al.*, 2000; BELO *et al.*, 2011). A meia-vida do sulfentrazone no solo pode variar de 110 a 280 dias, sendo assim considerado persistente no solo, e podendo causar problemas ambientais (MARTINEZ *et al.*, 2008; BRUM *et al.*, 2013). Além disso, é muito comum a intoxicação da cultura por esse herbicida em alguns tipos de solos (BELO *et al.*, 2011).

Uma das hipóteses para minimizar esse efeito indesejável pode ser pela adição do carvão vegetal ao solo. Dentre os benefícios dessa adição do carvão ao solo, está a: correção do solo; destinação de resíduos da agroindústria para a fabricação desse carvão; melhora da fertilidade do solo e alteração no pH do solo; maior retenção de nutrientes pela sorção; redução do óxido nítrico (NO) e metano (CH₄), juntamente com reduções de emissões de CO₂ e maior sorção de contaminantes orgânicos, além de outros benefícios na produtividade agrícola (CAYUELA *et al.*, 2014, VAN ZWIETEN *et al.*, 2014 e JEFFERY *et al.*, 2015; KUPPUSAMY *et al.*, 2016).

Com o intuito de avaliar se a adição do carvão a um Argissolo influencia a persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone neste solo realizou-se essa pesquisa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Herbicidas estudados

Os produtos formulados utilizados foram o Gamit 500 (clomazone) e o Boral (sulfentrazone) ambos da FMC Química do Brasil LTDA. As doses aplicadas foram equivalentes às recomendadas pelo fabricante para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, isto é, 900 g ha⁻¹ do i.a. (ingrediente ativo) e 600 g ha⁻¹ do i.a. respectivamente (SCHIAVETTO *et al.*, 2012; CAMPOS *et al.*, 2009).

2.2 Solo

O solo estudado foi um Argissolo. Amostras desse solo foram coletadas no Vale da Agronomia da Universidade Federal de Viçosa no campus da UFV na cidade de Viçosa, MG, Brasil, em uma profundidade de 0-20 cm. Estas amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas (2 mm). A seguir foram adicionados às amostras 1% de carvão na granulometria de 106 µm. As amostras foram colocadas em potes de 500 g e empregadas para o estudo de interesse.

2.3. Preparo do carvão

O carvão foi produzido pela pirólise de bagaço de cana-de-açúcar obtido no comércio popular de Viçosa. O processo de pirólise da biomassa foi realizado em atmosfera de CO₂, por um período de 6 horas, na temperatura de 400 °C. Posteriormente, o carvão foi triturado e peneirado, em peneiras de malha de 106 µm (140 mesh) e adicionados ao solo na proporção de 1%.

2.4. Caracterização do solo

Os solos puros e os solos condicionados com carvão foram submetidos às análises físico-químicas. Os parâmetros químicos avaliados foram: pH,

capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica (MO), fósforo, potássio, cálcio, magnésio e alumínio. As propriedades físicas avaliadas foram areia, silte e argila.

2.5. Avaliação da persistência dos herbicidas no solo

A meia-vida dos herbicidas clomazone e sulfentrazone no solo foi estimada por meio de estudos em laboratório em condições controladas de temperatura e umidade segundo as recomendações da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD), 2002.

Para realizar este procedimento, em recipientes de plásticos (em triplicata) foram colocadas 500 g de amostras de solo controle e solo com carvão de bagaço de cana-de-açúcar (495 g de solo + 5 g de carvão na granulometria de 106 µm). Depois de adicionadas as amostras aos potes, foram acrescentadas as formulações dos herbicidas clomazone e sulfentrazone, segundo as doses recomendadas. Em seguida os recipientes foram armazenados em estufa agrícola por diferentes períodos (0, 15, 30, 45, 75, 90, 105 e 120 dias). Ao todo foram condicionados na estufa agrícola, 108 frascos divididos e nomeados adequadamente, sendo 27 potes contendo solo e carvão fortificado com clomazone, 27 potes contendo solo sem carvão fortificado com clomazone, 27 potes contendo solo e carvão fortificado com sulfentrazone e 27 potes contendo solo sem carvão fortificado com sulfentrazone.

Periodicamente, as amostras de três potes de cada tratamento eram analisadas e os analitos extraídos empregando o método de extração ESL-PBT. A quantificação foi realizada utilizando um CLAE/DAD. O tempo de meia-vida foi determinado pelas equações cinéticas de degradação de primeira ordem.

A meia-vida do clomazone e do sulfentrazone nas amostras de solos e nas amostras de solo condicionadas com carvão foi avaliada pelo ajuste dos dados à Equação (1):

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde C ($\mu\text{g kg}^{-1}$) é a quantidade dos herbicidas de interesse no tempo t e C_0 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) é a quantidade dos herbicidas no tempo igual a zero e k é a constante da velocidade de primeira ordem. A meia-vida foi calculada de acordo com a Equação (2):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação (2)}$$

Os tempos de meia vida dos herbicidas nesse experimento foram calculados de acordo com a equação 2. As quantidades residuais no Argissolo condicionado ou não com carvão dos herbicidas clomazone e sulfentrazone foram investigados por meio da análise de variância e posteriormente o Teste Tukey de comparação de médias, ao nível de 95% de confiança, também foram realizados.

2.6. Método de Extração de herbicidas do solo

Para extração dos herbicidas das amostras do solo foi utilizada a Extração Sólido Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT) de acordo com o método otimizado e validado por Silva *et al.* (2015). O procedimento consistiu em adicionar 8,0 mL de uma solução de acetonitrila (ACN)/acetato de etila (ACT) (6,5:1,5 mL) e 4,0 mL de solução aquosa de H_3PO_4 (0,1% m/v), a 4,000 g da amostra de solo (condicionado e sem adição de carvão). Em seguida, a mistura foi agitada em vórtex por 1 min e colocada em freezer a -20 °C por 3 h, em um freezer, ocorrendo a separação da mistura extratora sobrenadante da fase aquosa em solo congelado. O sobrenadante (mistura extratora) foi retirado e filtrado em papel filtro, contendo 1 g de Na_2SO_4 anidro, e colocado em evaporador rotativo (40 °C) até total evaporação. Os analitos foram recuperados em 1,0 mL de acetonitrila, filtrados em filtro Millipore (0,45 μm), e analisados por CLAE/DAD.

2.7. Análise cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo à Líquido de Alta Eficiência (modelo Shimadzu LC - 20AT), equipado com injetor automático (Shimadzu SIL 10AF), forno (Shimadzu CTO 10ASVP) e detector

de arranjo de diodos (Shimadzu SPD 20 A). As separações dos compostos presentes nos extratos dos solos foram realizadas em fase reversa utilizando uma coluna C-18 de 25 cm e diâmetro interno de 4,6 mm (Shimadzu VP - ODS), empacotada com partículas de $4,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de diâmetro. As condições cromatográficas, que permitiram a separação adequada em 15 minutos do clomazone e sulfentrazone a partir dos compostos de matriz, foram: Fase móvel composta de uma solução de ácido fosfórico na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e acetonitrila (50/50), a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; coluna na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, e um volume de injeção de $20 \mu\text{L}$; comprimento de onda de 205 nm.

O clomazone e o sulfentrazone foram identificados pela comparação dos tempos de retenção dos picos presentes nos extratos das amostras com os tempos de retenção dos respectivos padrões.

2.8. Curvas analíticas

Para a obtenção das curvas analíticas, amostras de Argissolos sem carvão e Argissolos condicionados com carvão foram submetidas à ESL-PBT obtendo-se vários extratos. Esses extratos foram fortificados em 6 níveis de concentrações, na faixa de concentração 100 e $1500 \mu\text{g kg}^{-1}$ dos herbicidas clomazone e sulfentrazone. Estes extratos foram analisados por CLAE/DAD nas condições descritas no item 2.7 e as curva analítica construída, relacionando área versus concentração de cada herbicida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise do solo

As características químicas e físicas das amostras de Argissolo sem e com carvão estão apresentadas nas tabelas 2.1 e 2.2.

Pelos resultados das análises pode-se dizer que pH, cálcio, magnésio, alumínio, matéria orgânica e fósforo remanescente do Argissolo praticamente não foram alterados pela adição do carvão. Os resultados confirmam também

que, a adição do carvão em Argissolo aumentou a disponibilidade de potássio em aproximadamente 80% em relação ao solo sem carvão. Os sais de potássio são empregados como fertilizantes, sendo essenciais para o crescimento das plantas (AGROLINK, 2016). Essa disponibilidade de potássio com a adição do carvão seria, então, uma vantagem, pois este é um nutriente importante para a agricultura. Observou-se também uma diminuição de aproximadamente 40 % na concentração de fósforo no solo condicionado, indicando que pode ter ocorrido a precipitação do mesmo com cátions presentes no carvão. A deficiência desse nutriente pode ser prejudicial à qualidade dos frutos, raízes, grãos e sementes (AGROLINK, 2016).

Quanto a análise física observa-se que a quantidade de areia aumentou quando houve a adição do carvão, enquanto a quantidade de síte e de argila não variou muito.

Tabela 2.1. – Resultados das análises químicas das amostras de Argissolo condicionado ou não com carvão.

Solo	pH	P	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	H+Al	SB	t ^a	T ^b	Vc	MO ^d	P-rem
	H ₂ O	mg dm ⁻³					cmol dm ⁻³				%	dag kg ⁻¹	mg L ⁻¹
Solo + carvão	5,7	31,9	240	3,4	0,9	0,0	3,14	4,91	4,91	8,05	61	3,60	34,5
Solo sem carvão	5,5	54,2	133	3,5	0,8	0,0	3,30	4,64	4,64	7,94	58	3,60	34,5

(SB): Soma de Bases; (t): Capacidade de Troca Catiônica; (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; (V_c): Saturação por Bases; (m): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica e P-rem: fósforo remanescente. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Tabela 2.2 – Resultados das análises físicas das amostras de Argissolo com carvão e de Argissolo sem carvão.

Solo	Areia	Silte	Argila		Classe Textural
			Grossa	Fina	
		dag kg ⁻¹			
Solo com carvão	23	24	43	10	Franco-argilo-arenosa
Solo sem carvão	19	26	41	14	Franco-arenosa

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997)

3.2. Análise cromatográfica

Na Figura 2.1 são apresentados cromatogramas de extrato de amostras de solo condicionado com carvão fortificado com sulfentrazone e com clomazone e extratos dessa amostra sem os herbicidas. Essas amostras foram submetidas à extração ESL-PBT e análise por CLAE-DAD.

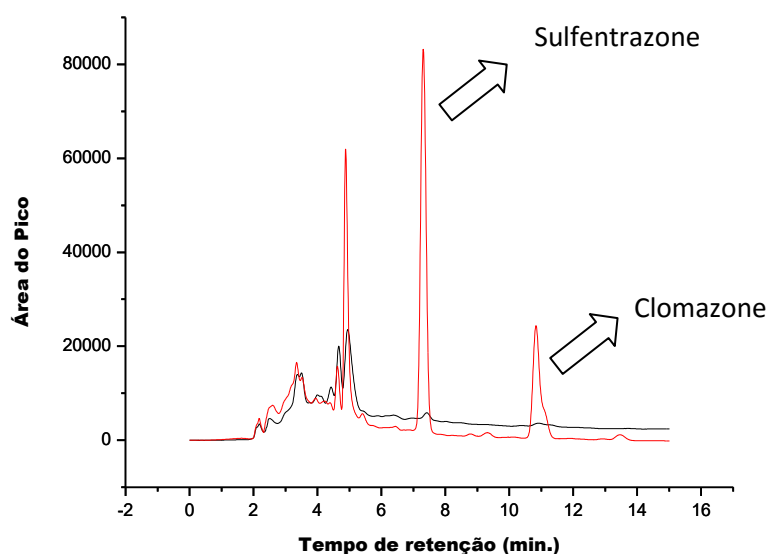


Figura 2.1 - Cromatogramas de extratos do solo condicionado com carvão, obtidos pelo método ESL-PBT-CLAE-DAD: linha preta – isento de herbicidas e linha vermelha - fortificado com os herbicidas (10 mg kg^{-1}).

As condições empregadas permitiram a separação adequada do sulfentrazone ($t_R = 7,5 \text{ min.}$) e clomazone ($t_R = 10,5 \text{ min.}$) e destes dos co-extrativos da matriz. Comparando os cromatogramas dos extratos das amostras com e sem herbicidas observa-se que esse método é seletivo, podendo ser empregado para determinação desses herbicidas nesse solo.

3.3. Curvas analíticas

Curvas analíticas (Figuras 2.2 e 2.3) construídas a partir de extratos obtidos pela fortificação de amostras do Argissolo condicionadas com 1% de carvão, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, apresentaram boa

linearidade com coeficientes de determinação (r^2) maiores que 0,90, conforme recomendado pelo INMETRO (2003).

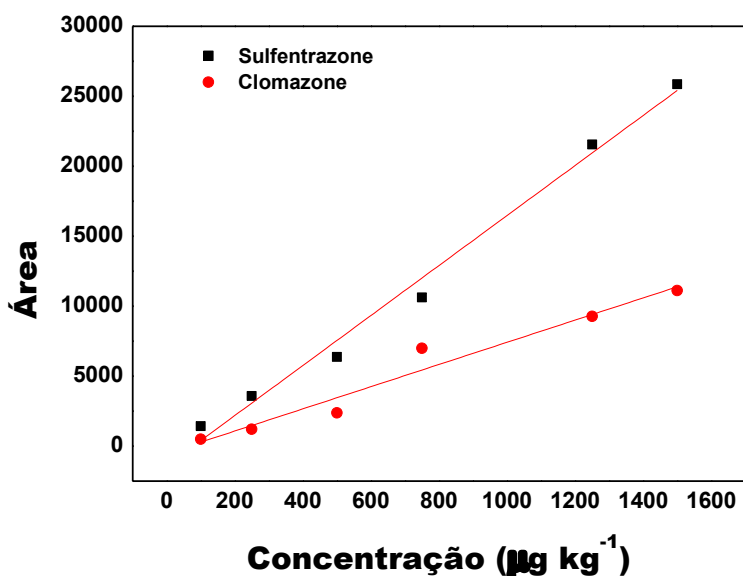


Figura 2.2. Curvas preparadas a partir da fortificação das amostras de Argissolo condicionadas com o carvão com os padrões dos herbicidas clomazone e sulfentrazone.

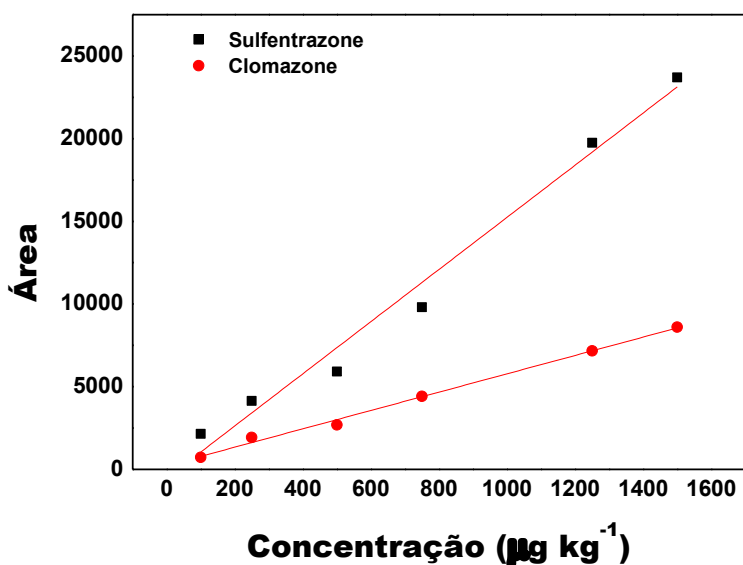


Figura 2.3. Curvas preparadas a partir da fortificação das amostras de Argissolo com os padrões dos herbicidas clomazone e sulfentrazone

Tabela 2.3. Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada nas amostras com e sem a adição de carvão utilizando os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

Amostras	Herbicidas	a (inclinação)	b(intercepto)	R ²
Com carvão	clomazone	5,55	233,88	0,934
	sulfentrazone	15,77	-526,66	0,983
Sem carvão	clomazone	77,92	-507,32	0,986
	sulfentrazone	17,87	-1390,06	0,978

3.2. Estudo da persistência

A classificação de um herbicida em persistente e não persistente varia de acordo com a determinação de cada país. Segundo o Ministério do meio ambiente (IBAMA, 2010; FALONI, 1997) os agrotóxicos podem ser classificados em, altamente persistente ($t_{1/2} >360$ dias), mediamente persistente ($t_{1/2}$ de 180 a 360 dias), persistente ($t_{1/2}$ de 30 a 180 dias) e não persistente ($t_{1/2} <30$ dias).

Os resultados da persistência do clomazone e sulfentrazone em Argissolo e Argissolo condicionado com carvão estão apresentados na Figura 2.3. Os herbicidas foram extraídos e analisados pelo método otimizado por Silva et al (2015), sendo o LD estabelecidos: clomazone em solo com carvão foi de $4,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ e do clomazone em solo sem carvão foi de $6,47 \mu\text{g kg}^{-1}$ já o do sulfentrazone em solo com carvão foi de $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$ e do sulfentrazone em solo sem carvão foi de $3,9 \mu\text{g kg}^{-1}$. Quanto ao LQ: clomazone em solo com carvão foi de $12,51 \mu\text{g kg}^{-1}$ e do clomazone em solo sem carvão foi de $19,61 \mu\text{g kg}^{-1}$ já o do sulfentrazone em solo com carvão foi de $3,18 \mu\text{g kg}^{-1}$ e do sulfentrazone em solo sem carvão foi de $11,81 \mu\text{g kg}^{-1}$.

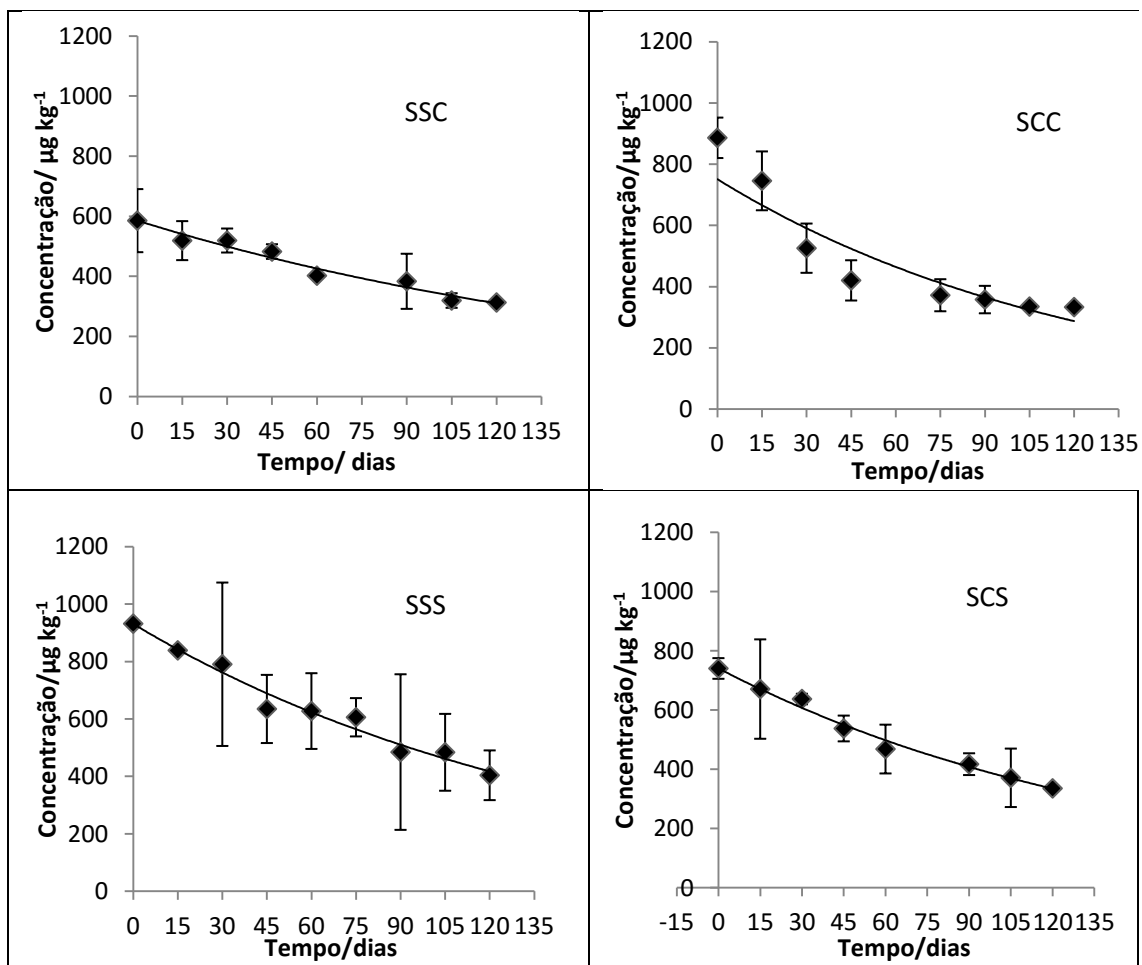


Figura 2.4. Ensaio da persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em Argissolo condicionado com carvão ou não. Nos ensaios Solo sem carvão fortificado com Clomazone (SSC); Solo com carvão fortificado com Clomazone (SCC); Solo sem carvão fortificado com Sulfentrazone (SSS); Solo com carvão fortificado com Sulfentrazone (SCS).

Na Tabela 2.4. são apresentados os valores dos parâmetros das equações exponenciais de acordo com o estudo da persistência dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em Argissolos condicionados com carvão ou não. Com esses valores, foi possível calcular os tempos de meia vida dos herbicidas de interesse no solo, utilizando os valores de k , como o proposto pela Equação 2.

Tabela 2.4. Parâmetros da equação de regressão exponencial da persistência preparada nas amostras com e sem a adição de carvão utilizando os herbicidas clomazone e sulfentrazone.

		c_0	k	R^2
Clomazone	Sem carvão	585,3	0,005	0,96
	Com carvão	751,19	0,008	0,86
Sulfentrazone	Sem carvão	931,03	0,007	0,97
	Com carvão	740,9	0,007	0,99

Para os ensaios com clomazone em solo sem carvão, a concentração no tempo de foi de $313 \mu\text{g kg}^{-1}$ no tempo final do experimento. Pelos cálculos pode-se dizer que o tempo na qual o herbicida clomazone no solo sem a adição de carvão chegou à metade da concentração inicial, foi estimado em 139 dias. Esse herbicida de acordo com o Ministério do Meio Ambiente é persistente no solo (IBAMA, 2010; FALONI, 1997). Quando se fez a adição de carvão ao solo a concentração do herbicida no tempo de 120 dias de incubação das amostras foi de $333 \mu\text{g kg}^{-1}$ e o tempo de meia vida foi estimado em 86,64 dias de acordo com a equação 2, sendo considerado ainda persistente (IBAMA, 2010; FALONI, 1997). Ao se adicionar o herbicida no solo, acredita-se que há uma perda da concentração inicial adicionada devido a volatilização desse herbicida, logo as concentrações encontradas no tempo zero foram muito inferiores a concentração aplicada. Pela figura 2.3, percebe-se que o decaimento do herbicida no solo sem carvão foi menos acentuado do que ao se considerar o herbicida no solo com carvão, logo isso pode explicar os valores de meia-vida do herbicida ser maior em solo sem carvão em relação ao solo com carvão. O clomazone pode ser considerado um produto mediamente persistente no meio ambiente de acordo com a classificação ambiental (MAPA, 2016). O tempo de meia-vida do clomazone segundo os dados da Pesticide Properties Data Base (PPDB, 2016) é considerado como de 83 dias.

A concentração do sulfentrazone sem carvão estabilizou-se em $404 \mu\text{g kg}^{-1}$. O tempo de meia-vida nesta condição foi estimado em 99 dias. Para os ensaios com o sulfentrazone com carvão a concentração estabilizou-se em $336 \mu\text{g kg}^{-1}$ e o tempo na qual a concentração foi reduzida à metade foi estimado

também em 99 dias. Logo, com ou sem a adição de carvão, segundo o estabelecido pelo Ministério da Agricultura esse herbicida é considerado persistente (IBAMA, 2009; FALONI, 1997). De acordo com Pesticide Properties Data Base (PPDB, 2016), o tempo de meia-vida para sulfentrazone é de 541 dias. Martinez *et al.* (2010) demonstraram em seus estudos que o tempo de meia-vida para o sulfentrazone foi estimado em 172,4 dias em latossolos vermelhos. No mesmo experimento, Martinez *et al.* perceberam que ainda havia resíduos desse herbicida no solo, mesmo após os 255 dias de incubação, podendo assim afirmar que a persistência desse herbicida é longa.

4. CONCLUSÃO

A adição do carvão de bagaço de cana-de-açúcar alterou algumas propriedades físico-químicas do solo, como a concentração de potássio que aumentou, e a concentração de fósforo que diminuiu.

A adição do carvão de bagaço de cana-de-açúcar ao Argissolo reduziu o tempo de meia vida do clomazone, quando comparado ao solo sem a adição de carvão. No entanto, para o sulfentrazone, a adição de carvão ao Argissolo, não alterou o tempo de meia-vida desse herbicida. As propriedades diferentes de ambos os herbicidas, podem ser responsáveis por esta diferença de comportamento dos herbicidas no solo condicionado com carvão. Novos estudos devem ser realizados para comprovar esta hipótese.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROLINK. Disponível em: <http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_potassio.aspx>. Acesso em: 20 de janeiro de 2016.

BELO, A.F., COELHO, A.T.C.P., FERREIRA, L.R., SILVA, A.A. E SANTOS, J.B.. Potencial de espécies vegetais na remediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Planta daninha**, v.29, 2011.

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDA, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de índio. In *As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: **Embrapa Amazônia Ocidental**, p. 285-296, 2009.

BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.5, p.558–564, 2013.

CAMPOS, L.H.F.; FRANCISCO, M.O.; CARVALHO, S.J.P.; NICOLAI, M. E CHRISTOFFOLETI, P.J. Suscetibilidade de ipomoea quamoclit, I. triloba e merremia cissoides aos herbicidas sulfentrazone e amicarbazone. **Planta Daninha**, v. 27, p. 831-840, 2009

CAYUELA, M.L. ; ZWIETEN, L. VAN, B.P. SINGH; JEFFERY, S.; ROIG, A.; SANCHEZ-MONDERO, M.A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: a review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, 191, pp. 5–16, 2014.

FOLONI, L. L. Avaliação da periculosidade ambiental segundo a nova proposta do IBAMA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu, MG. **Anais...** Viçosa, MG: SBCPD, p. 175-189, 1997.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**. V.88, nº1, p.37-41, 2001.

IBAMA. Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambient. **Ibama**, Brasília, p. 84, 2010.

JEFFERY, M. BEZEMER, G. CORNELISSEN, T.W. KUYPER, J. LEHMANN, L. MOMMER, S.P. SOHI, T.F.J. VAN DE VOORDE, D.A. WARDLE, J.W. VAN GROENIGEN. The way forward in biochar research: targeting trade-offs between the potential wins. **GCB Bioenergy**, v.7, pp. 1–13, 2015.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; MEGHARAJ, M.; VENKATESWARLU, K.; NAIDU, R. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. **Environment International**, v. 87, p. 1–12, 2016.

MARTINEZ, C.O.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E.F.; ABAKERLI, R. B. ; MAIA, A. H. N.; DURRANT, L.R.. Microbial degradation of sulfentrazone in a Brazilian rhodic hapludox soil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.41, 2010.

MARTINEZ, C. O. ; SILVA, C.M.M.S.; FAYA, E.F.; ABAKERLIC,R.B.; MAIA, A.H.N.; DURRANTB, L.R. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, v. 147, p.56–62, 2008.

MAPA. Disponível em <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 03 de fev. 2016.

NOLDIN, J.A.; HERMES, L.C.; FAY, E.F.; EBERHARDT, D.S.; ROSSI, M.A. Persistência do herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura do arroz irrigado, sistema pré-germinado. **Planta daninha**, v.19, 2001.

OECD, Test No. 307: **Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil**. OECD Publishing, 2002.

PEREIRA, F.A. R.; ALVARENGA, S. L. A.; OTUBO, S.; MORCELI, A.; BAZONI, R. Seletividade de sulfentrazone em cultivares de soja e efeitos residuais sobre culturas sucessivas em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Herbicas**, v. 1, p. 219-224, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências.**, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

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

SCHIAVETTO, A.R.; PERECIN, D; AZANIA, C.A.M; ZERA; F.S; AZANIA, A.A.P.M.; LORENZATO, C.M. Tolerância de cana-de-açúcar a herbicidas avaliada pela diferença dos tratamentos. **Planta daninha**, v.30, nº1, 2012.

SILVA, M.R.F.; AZEVEDO, M. M.; OLIVEIRA R. L. DE; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A.A.; SILVA, A. A.. Determinação de Clomazone e Sulfentrazone em solo e solo condicionado com carvão empregando ESL/PBT e CLAE-UV/Vis. XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- ERSBQ. **Resumo**. Belo Horizonte- MG, 2015.

STEINER C.; GLASER, B., TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN J.; BLUM W.E.H, ZECH, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.171, p.893–899, 2008.

PPDB: Pesticide Properties Data Base. Disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>>. Acesso em 02 de jan. 2016.

VAN ZWIETEN, L.; SINGH, B.P. ; KIMBER,S.W.L.; MURPHY, D.V.; MACDONALD, L.; RUST, J. ; MORRIS, S. An incubation study investigating mechanisms that impact N₂O flux from soil following biochar application. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.191, pp. 53–62, 2014.

VIVIAN, R.I; REIS, M.R.II; JAKELAITIS, A.III; SILVA, A.F.II; GUIMARÃES, A.A.IV; SANTOS, J.B.V; SILVA, A.A. Persistência de sulfentrazone em

Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta daninha**, v.24, 2006

YU, X.Y.; UM, C.L.; GU, C.; LIU, C.; LIU, X.J. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. **Chemosphere**, v.85, p.1284–1289, 2011.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E.G.; F.F., Golçalves; , A.F. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **Journal of Chromatography A**, v. 904, p. 257–262, 2000.

CAPÍTULO 3: Efeitos do tempo de condicionamento de um Argissolo com carvão de bagaço de cana-de-açúcar sobre a sorção e dessorção do clomazone

RESUMO

A sorção é um dos parâmetros que permite estimar a movimentação de agrotóxicos no perfil do solo, bem como a sua eficiência no controle de plantas daninhas. Nessa pesquisa, foram avaliadas a sorção e a dessorção dos herbicidas clomazone em Argissolo condicionado ou não com carvão vegetal de cana-de-açúcar em diferentes tempos de incubação. Ensaio de sorção e dessorção foram realizados após 0, 30, 60, 90 e 120 dias de incubação. Nas amostras referentes ao tempo zero, o carvão foi adicionado ao Argissolo no momento em que os experimentos foram realizados. Com essas amostras, realizou-se o ensaio do tempo de equilíbrio (na concentração de 10 mg L^{-1}) e, posteriormente, os ensaios de sorção (com as concentrações do herbicida variando de 10 a 50 mg L^{-1}) e dessorção. As análises do clomazone foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que independente do tempo de incubação a adição do carvão de cana-de-açúcar ao Argissolo, aumentou a capacidade de sorção do herbicida clomazone no solo e diminuiu a possibilidade de dessorção. Quanto ao efeito do tempo de condicionamento do Argissolo com o carvão nos processos de sorção do clomazone, foram observados efeitos moderados sobre os valores das constantes de Freundlich de sorção e dessorção até o período de 90 dias. No período de 90 a 120 dias observou-se redução desses parâmetros, o que pode estar relacionado com alterações na capacidade sorptiva do carvão. A capacidade de dessorção do clomazone no Argissolo também foi aumentada com o condicionamento desse solo com carvão, independente do tempo de incubação das amostras com o carvão.

Chapter 3: The time effects of conditioning of a Argisol with coal sugarcane bagasse on the sorption and desorption of clomazone

ABSTRACT

Sorption is a parameter allows to estimate the pesticide movement in the soil profile as well as its efficiency in weed control. In this research, we evaluated the sorption and desorption of the clomazone herbicide in Argisol conditioning or not with charcoal sugarcane at different times of incubations. To ensure that all extractions and chromatographic analyzes were performed under the same conditions, the equilibrium time trials, sorption and desorption were carried out after the full incubation period was 120 days, in which during this period was incubated too, the soil with charcoal referring to 90, 60, 30 days to reach a zero time. In the samples related to zero time, the charcoal was added to Argisol in what time the experiment was performed. With these samples, there was the equilibration time of the assay (in concentration of 10 mg L⁻¹) and thus, it was made the sorption experiment (with the herbicide concentrations ranging from 10 to 50 mg L⁻¹) and desorption. The analyzes were conducted by high-performance liquid chromatography. Based on these results, it is concluded that regardless of incubation time the addition of the charcoal of sugarcane in the Argisol increased the sorption capacity and desorption of the herbicide clomazone. Regarding the effect of Hapludalf conditioning time with coal it was observed moderate effect on the sorption and desorption values of this herbicide up until the period of 90 days. In the period from 90 to 120 days was observed reduction of these variables, which may be on the loss of coal capacity in the soil. The desorption of the clomazone in the Argisol was also enhanced with this conditioning the coal, regardless of the time of incubation of samples with coal.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como grande produtor agrícola, em função da extensão do seu território. Para garantir a produtividade das culturas e também a qualidade do produto colhido, o uso de agrotóxicos na agricultura é essencial para controle de pragas, doenças e plantas daninhas. Em razão da dimensão territorial do Brasil, é possível identificar diversos tipos de solos que são diferenciados pelas suas características físicas e químicas, como pH, capacidade de troca iônica, teor de matéria orgânica, areia, argila, silte, grau de intemperismo, etc. Em função dessas diferenças, as interações, bem como a movimentação dos agrotóxicos no solo são diferentes, podendo causar sérios danos às culturas e ao ambiente (YADAV *et al.*, 2015; ALI *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2014). Quando esses produtos são aplicados em solos que têm baixa capacidade sortiva, existe um potencial de risco elevado de contaminação do ambiente.

A sorção é um dos parâmetros que permite estimar a movimentação de agrotóxicos no perfil do solo, bem como a sua eficiência no controle de plantas daninhas. Pelos dados de sorção e lixiviação é possível avaliar a disponibilidade de um herbicida indicando se o mesmo será sorvido pelos colóides do solo ou se ficará na solução do solo, podendo ser sorvido pelas plantas ou lixiviado para camadas sub superficiais do solo, podendo atingir águas subterrâneas (PRATA e LAVORENTI, 2000; BELO *et al.*, 2011).

Alguns estudos têm mostrado que a incorporação de pequenas quantidades de carvão ao solo, pode ser uma prática eficaz para reduzir o impacto ambiental decorrente do uso de agrotóxicos, uma vez que com o uso de carvão pode-se aumentar a capacidade sortiva do solo, garantindo assim, a sustentabilidade do sistema (DELWICHE *et al.*, 2014; XU, *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2008). Entretanto, estudos que permitam inferir sobre o comportamento de herbicidas nos solos condicionados com carvão e o efeito dessa adição nas características desses solos em função do tempo ainda são escassos.

Clomazone é um herbicida que pode ser aplicado tanto em pré como em pós-emergência para controle de plantas daninhas em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (MAPA, 2015). Algumas

propriedades do clomazone indicam que o mesmo apresenta potencial de deslocamento no ambiente por volatilização ou junto à lâmina de água durante a irrigação e drenagem, podendo ocasionar toxicidade às plantas sensíveis. O clomazone apresenta capacidade de sorção ao solo moderada e a sua mobilidade é reduzida em solos com teor de matéria orgânica mais elevado (NOLDIN *et al.*, 2001; KIRKSEY *et al.*, 1996). O movimento desse herbicida nos solo pode ser minimizado alterando a capacidade sorção do solo pela adição de carvão.

Nesse trabalho foi avaliado as características físico-químicas e a sorção/dessorção do clomazone em um Argissolo condicionado com carvão e incubado por 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta do solo

Amostras do Argissolo foram coletadas, na camada de 0,0 a 20,0 cm de profundidade, no Vale da Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. O solo foi seco ao ar e peneirado em malha de 2 mm.

2.2. Condicionamento do solo com carvão de cana-de-açúcar

O carvão utilizado neste trabalho foi produzido pela pirólise de bagaço de cana-de-açúcar obtido no comércio local de Viçosa. O material foi triturado e seco a uma temperatura de 75 °C, em estufa, por aproximadamente 24 h. O processo de pirólise do bagaço foi realizado, em mufla a 400 °C, em atmosfera de CO₂, por um período de 6 horas. Posteriormente, a amostra de carvão foi triturada e peneirada, em peneiras de malha de 106 µm. Este carvão foi adicionado ao Argissolo na proporção de 1%, obtendo o solo condicionado com carvão empregado nos ensaios de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção.

A sorção e dessorção do clomazone foram avaliadas em amostras de Argissolo e Argissolo condicionado com 1% de carvão e incubado por 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

2.3. Caracterização do solo

Amostras do Argissolo puro e do Argissolo condicionado com carvão por diferentes tempos de incubação foram submetidos às análises físico-químicas nas quais foram determinados: pH, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, argila, fósforo, fósforo remanescente, potássio, cálcio, magnésio e alumínio. As análises foram realizadas em laboratório certificado de Viçosa-MG.

2.4. Reagentes e soluções

Preparou-se uma solução padrão estoque do clomazone (Sigma-Aldrich) em acetonitrila (grau gradiente para CLAE da Sigma-Aldrich), na concentração de 976 mg L⁻¹. Essa solução foi adequadamente diluída em solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ contendo azida de sódio (Vetec) a 250 mg L⁻¹ para obtenção das soluções padrão de trabalho. Foi preparada também uma solução de clomazone a 10 mg L⁻¹ em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ contendo NaN₃ a 250 mg L⁻¹ para fazer os ensaios de tempo de equilíbrio.

Para os ensaios de sorção foram preparadas soluções do herbicida clomazone em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ contendo azida de sódio a 250 mg L⁻¹ nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, a partir do extrato do produto comercial GAMIT 500 (FMC Química do Brasil LTDA, que contém 500 g L⁻¹ de clomazone). Como foi utilizado o produto comercial e no mesmo havia outros excipientes, foi necessária a realização de uma extração para a obtenção do clomazone com maior pureza. A extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura foi empregada para extração do princípio ativo do produto comercial. Nesta extração, a 1,0 mL do produto comercial que foram adicionados 9 mL de acetonitrila. Essa mistura foi agitada em vórtex por 1 min e deixada em freezer (-20 °C), por 24 horas. Após separação das fases, recuperou-se o sobrenadante contendo os princípios ativos em acetonitrila. Essa solução foi filtrada e diluída 160 vezes em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo NaN₃ a 250 mg L⁻¹. A determinação da concentração do composto de interesse (clomazone) no produto comercial foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE/DAD). A concentração de clomazone encontrada no extrato do produto comercial foi de 8.076 mg L⁻¹.

2.5. Condições cromatográficas

Para realizar as análises cromatográficas foi empregado um Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência (modelo Shimadzu LC - 20AT), equipado com injetor automático (Shimadzu SIL 10AF), forno (Shimadzu CTO 10ASVP) e detector de arranjo de diodos (Shimadzu SPD 20 A). A separação do clomazone nos extratos das amostras foram otimizadas em fase reversa utilizando uma coluna C-18 de 25 cm com diâmetro interno de 4,6 mm, empacotada com partículas

de $4,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de diâmetro (Shimadzu VP - ODS). As condições cromatográficas otimizadas, que permitiram a separação adequada do clomazone dos demais compostos da matriz, foram: eluição no modo isocrático com uma fase móvel composta de uma solução de ácido fosfórico 0,1 % e acetonitrila (50:50), com uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A coluna foi mantida na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de corrida foi de 15 minutos. As análises foram realizadas, em triplicata, em comprimento de onda de 205 nm, injetando-se um volume de $20 \mu\text{L}$ de amostra.

O clomazone foi identificado pela comparação do tempo de retenção do do analito presente nos extratos das amostras com o tempo de retenção do analito obtido pela injeção de soluções padrão de clomazone em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 a 250 mg L^{-1} . Para quantificação foram preparadas soluções padrão do clomazone de 0,1 a 50 mg L^{-1} em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} , as quais foram injetadas nas condições otimizadas. Foi construída uma curva analítica relacionando as áreas dos picos com as concentrações das soluções padrão.

2.6. Ensaios de Sorção

2.6.1 Preparo das amostras

Para garantir que todas as extrações e análises cromatográficas fossem feitas sob as mesmas condições, os ensaios de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção foram realizados inicialmente com as amostras incubadas por 120 dias. Posteriormente foram feitos os ensaios com as amostras incubadas por 90 dias e assim sucessivamente, até o tempo zero. Nas amostras referentes ao tempo zero o carvão foi adicionado ao Argissolo no momento em que os experimentos foram realizados. Neste tempo também foram realizados os ensaios com o Argissolo sem carvão. Os ensaios foram realizados em triplicata e as amostras obtidas foram congeladas em freezer em temperatura de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento da análise.

2.6.2. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio foi determinado de acordo com o Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD 2000). Para a determinação do tempo de equilíbrio de sorção entre o herbicida e as amostras de solo puro e de solo condicionado com carvão, foram preparadas soluções do herbicida clomazone na concentração de 10 mg L^{-1} , diluindo a solução estoque, em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaN_3 250 mg L^{-1} . Aliquotas de 10 mL dessa solução foram adicionadas a tubos de centrifuga de plástico, de capacidade de 50 mL, contendo 2,00 g de amostra de solo puro ou 2,00 g de amostras de solo condicionadas com carvão e incubadas por diferentes tempos. Os tubos contendo as amostras e a solução foram mantidos sob agitação com rotação de 180 rpm em uma mesa agitadora e temperatura constante de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, por diferentes intervalos de tempo de agitação (1; 2; 4; 8; 12; 24 e 32 horas). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por um período de 5 minutos. Uma alíquota de aproximadamente 1,5 mL do sobrenadante de cada amostra foi coletada e filtrada em filtro Milipore, com membrana de PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, e analisada por CLAE/DAD. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.6.3. Isotermas de sorção

Nos ensaios de sorção foram utilizadas cinco soluções do herbicida clomazone nas concentrações de 10; 20; 30; 40 e 50 mg L^{-1} . Estas soluções foram obtidas pela diluição do extrato do produto comercial do clomazone (GAMIT 500) em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaN_3 a 250 mg L^{-1} . Foram adicionados 10 mL dessas soluções, em tubos de vidro (50 mL) contendo 2,00 g da amostra de solo puro ou de amostras de solo condicionadas com 1% de carvão e incubadas pelo tempo de 0, 30, 60, 90 e 120 dias. Essas amostras foram agitadas em mesa agitadora, a 180 rpm a temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, pelo tempo determinado no experimento de tempo de equilíbrio. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm pelo período de 5 minutos. Posteriormente, uma alíquota do sobrenadante de cada amostra foi coletada, filtrada em filtro Milipore com membrana de PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e analisada por CLAE/DAD.

Os resultados obtidos nas análises foram utilizados para obtenção das isotermas de Freundlich. Empregou-se para construir as isotermas de Freundlich, o programa software Origin®.

O modelo de Freundlich ajustado aos dados obtidos é apresentado na equação 1:

$$C_s = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que C_s é a concentração do analito sorvida pelo solo (mg kg^{-1}), C_{eq} é a concentração do analito na solução de equilíbrio (mg kg^{-1}), K_f é o coeficiente de sorção de Freundlich e $1/n$ é um fator de linearização que determina a intensidade da adsorção do herbicida ao solo.

2.6.4. Ensaio de dessorção

Para os ensaios de dessorção foram adicionados 10 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaN_3 a 250 mg L^{-1} (isenta de herbicida) nas mesmas amostras do ensaio de sorção, após retirada de todo o sobrenadante restante no tubo de centrifuga. Em seguida, as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos de agitação, centrifugação e filtração, do ensaio de sorção. As alíquotas do sobrenadante foram submetidas à análise por CLAE/DAD.

Com esses resultados foram obtidos gráficos das isotermas de dessorção de Freundlich e determinados os valores de K_f^{des} (mesma equação da sorção). A avaliação da quantidade de clomazone dessorvida foi realizada pela diferença entre a concentração dos clomazone adsorvida no solo no ensaio de sorção e a concentração do herbicida no sobrenadante obtida ao final da etapa de dessorção.

O índice de histerese (H) foi calculado dividindo-se os valores de $1/n$ obtidos no processo de sorção pelos valores de $1/n$ do processo de dessorção (Peruchi *et al.*, 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Características físico-químicas dos solos

As características químicas e físicas das amostras de solos e solos incubados com carvão por diferentes tempos estão apresentadas nas tabelas 3.1 e 3.2.

Diversos estudos (JOSEPH *et al*, 2010; MARTIN *et al*, 2012) mostram que devido à natureza altamente reativa das superfícies dos carvões vegetais, ocorre uma série de interações bioquímicas ao longo do tempo, e com isso, também acredita-se que essas interações possam ser inibidas após um período muito extenso. Logo, ao se adicionar o carvão ao solo e incubá-lo por certo tempo, as propriedades físico-químicas dessa mistura são alteradas, sendo muito diferentes de quando há a aplicação imediata nos solos. Com isso, acredita-se que seu potencial em relação à retenção de um determinado agrotóxico possa mudar com o tempo também (JOSEPH *et al*, 2010; MARTIN *et al*, 2012). As alterações físico-químicas do envelhecimento do carvão no solo são observadas nas tabelas 3.1 e 3.2.

Percebe-se uma pequena variação dos valores de pH, quando se compara o solo sem a adição do carvão com o solo com adição de carvão, ainda que se leve em consideração as incubações ao longo do tempo. Pelas análises químicas realizadas nesse trabalho, percebe-se que a adição de carvão e o tempo de incubação afetaram principalmente a concentração de fósforo e potássio. Nota-se uma diminuição, sem nenhuma tendência, da quantidade de fósforo, quando o carvão foi adicionado ao solo nos diferentes tempos de incubação, com exceção do tempo de incubação de 90 dias em que a concentração de fósforo foi maior do que a do solo sem carvão. Sabe-se que a presença de fósforo nos solos, contribui para o crescimento prematuro das raízes, qualidade de frutas, verduras, grãos e formação das sementes (AGROLINK,2016).

Tabela 3.1. – Análise química das amostras de Argissolo e Argissolo condicionado com carvão incubado por diferentes dias. Argissolo sem carvão (SCC t=0); Argissolo com carvão incubado por 0 dia (SCC t=0); Argissolo com carvão incubado por 30 dias (SSC t=30); Argissolo com carvão incubado por 60 dias (SSC t=60); Argissolo com carvão incubado por 90 dias (SSC t=90); Argissolo com carvão incubado por 120 dias (SSC t=120)

Solo	Código	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	H+Al	SB	t ^a	T ^b	V ^c	MO ^d	P-rem
(tempo / dias)		H ₂ O	mg dm ⁻³			cmol dm ⁻³						%	%	mg dm ⁻³
Solo (0)	SSC t=0	5,5	54,2	133	3,5	0,8	0,0	3,30	4,64	4,64	7,94	58	3,60	34,5
Solo/carvão (0)	SCC t=0	5,7	31,9	240	3,4	0,9	0,0	3,14	4,91	4,91	8,05	61	3,60	34,5
Solo/carvão (30)	SSC t=30	5,6	43,6	290	3,4	1,0	0,0	3,47	5,14	5,14	8,61	60	3,47	34,3
Solo/carvão (60)	SSC t=60	5,6	31,8	270	3,3	1,0	0,0	2,97	4,99	4,99	7,96	65	3,60	34,3
Solo/carvão (90)	SSC t=90	5,5	64	330	3,2	1,0	0,0	2,64	5,04	5,04	7,68	66	3,35	35,7
Solo/carvão (120)	SSC t=120	5,7	10,2	430	3,2	0,9	0,0	3,47	5,20	5,20	8,67	60	3,22	34,5

(SB): Soma de Bases; (t)^a : Capacidade de Troca Catiônica efetiva; (T)^b - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; (V)^c: Saturação por Bases; MO: Matéria Orgânica e P-rem: fósforo remanescente. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Tabela 3.2 – Análises físicas das amostras de Argissolo com carvão 120 dias incubado (Solo 1), Argissolo com carvão no tempo 0 (Solo 5), Solo sem carvão (Solo 6).

Solo	Argila	Silte	Areia		Classe Textural
			Grossa	Fina	
		dag kg ⁻¹			
SSC t=0	19	26	42	19	Franco-arenosa
SCC t=0	25	19	42	14	Franco-argilo-arenosa
SCC t=120	26	18	43	13	Franco-argilo-arenosa

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997)

Com isso, pode-se dizer que a adição de carvão poderia ser prejudicial à qualidade dos solos devido à essa diminuição da concentração de fósforo. Por outro lado, observou-se também que a concentração de potássio aumentou com a adição de carvão ao Argissolo, tornando-se mais disponível com o tempo de incubação. A quantidade de potássio no solo está ligada à fertilidade do mesmo, a qual é essencial para o crescimento das plantas (AGROLINK, 2016). Logo, aumentar a disponibilidade desse nutriente seria benéfico para a agricultura.

A concentração de cálcio, magnésio e alumínio foram semelhantes para todos os tempos de incubação avaliados.

Foi avaliada a correlação entre alguns atributos dos solos empregando-se regressões lineares entre eles. A tabela 3.3 mostra as correlações de alguns parâmetros físico-químicos obtidos, na qual esses fatores podem estar atrelados à sorção do herbicida clomazone no solo. Alguns pontos discrepantes foram retirados com o objetivo de fazer essa avaliação, como por exemplo, SCC t=60; SCC t=30, pois foi observada melhor correlação.

Tabela 3.3 – Avaliação das correlações entre alguns atributos do solo

Correlação	Equação da reta	R ²
MO vs K ⁺	$y = - 2,2 \cdot 10^{-3}x + 4,16$	0,97*
MO vs t _i	$y = - 3 \cdot 10^{-3}x + 3,61$	0,93*
t vs t _i	$y = 2,3 \cdot 10^{-3}x + 4,88$	0,87**
K ⁺ vs t _i	$y = 1,4107x + 227,08$	0,82
t vs K ⁺	$y = 1,4 \cdot 10^{-3}x + 4,58$	0,98**

Ponto retirado durante a avaliação * (SCC t=60); ** (SCC t=30). MO= matéria orgânica; K⁺ = concentração de potássio; t_i= tempo de incubação e t = capacidade de troca catiônica efetiva.

Ao se correlacionar a matéria orgânica com a quantidade de potássio e com o tempo de incubação, percebe-se uma correlação negativa. Isto é, há um aumento da concentração de potássio de mais 223%, enquanto o teor de matéria orgânica diminuiu em 10,5%, comparando o tempo de incubação zero sem a adição de carvão com o tempo de incubação de 120 dias com carvão. Pode-se inferir então que a matéria orgânica diminuiu com o tempo de incubação, o que pode ter corroborado para o aumento do teor de K⁺.

Observa-se uma tendência de aumento da capacidade de troca efetiva do solo em função do tempo de incubação e da quantidade de potássio disponível, o que foi demonstrado por uma correlação positiva entre esses fatores quando correlacionados. Essas alterações contribuem de modo geral para melhorar as propriedades físico-químicas do Argissolo.

3.2. Análises Cromatográficas

A determinação do clomazone nas amostras foi realizada por CLAE/DAD.

Na Figura 3.1 são apresentados cromatogramas característicos de sobrenadantes (solução de CaCl₂ e NaN₃ contendo clomazone em equilíbrio com o solo - C_{eq}), obtidos no estudo do tempo de equilíbrio de um solo condicionado com carvão, bem como extratos desses solos sem clomazone obtidos durante a etapa de determinação do tempo de equilíbrio. Como pode-se observar, no tempo de retenção do clomazone, o branco não apresenta

nenhum pico de possíveis interferentes confirmando a seletividade das análises cromatográficas.

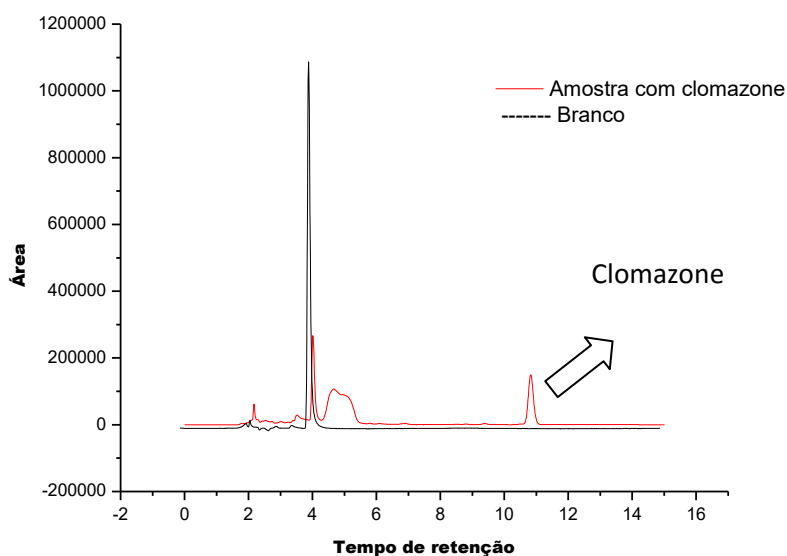


Figura 3.1- Cromatogramas do Argissolo condicionado com 1% de carvão foi colocado em contato com uma solução preparada em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} : linha vermelha – sobrenadante de 40 mg L^{-1} do clomazone; linha preta – amostra isenta de herbicida.

Nas condições cromatográficas otimizadas foi preparada a curva analítica do clomazone pelo método de padronização externa, em que soluções padrão do herbicida preparadas em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} , na faixa de concentração entre $0,1$ e 50 mg L^{-1} foram analisadas por CLAE/DAD (Figura 3.2). Os parâmetros da equação de regressão linear são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros da equação de regressão linear da curva preparada em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} .

a (intercepto)	b (inclinação)	R^2	r
2270,5	6569,5	0,99	0,99

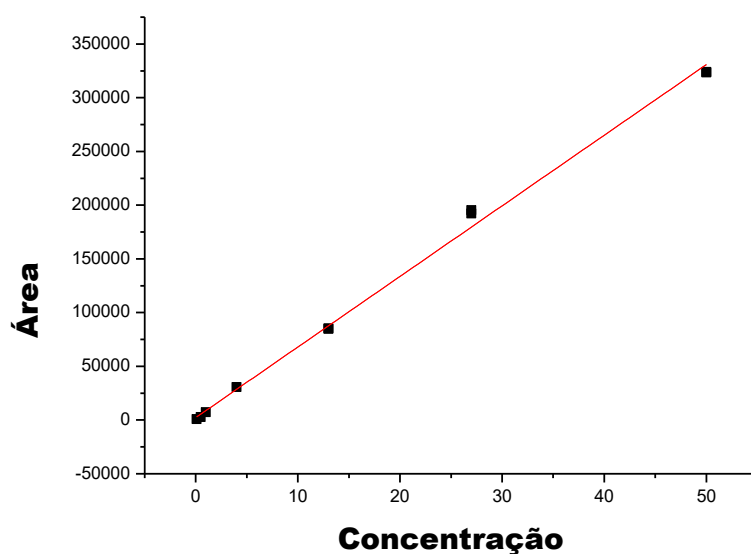


Figura 3.2. - Curva analítica do clomazone preparada em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaN₃ 250 mg L⁻¹ nas concentrações de 0,1 a 50 mg L⁻¹.

A linearidade foi avaliada por meio da análise dos coeficientes de determinação ($r^2 = 0,99$) e de correlação ($r = 0,99$) e pelo gráfico de resíduos. Foi plotado o gráfico de resíduos do clomazone, confirmando assim, a qualidade das curvas, como o mostrado na Figura 3.3. Pode-se observar que os resíduos apresentaram distribuição aleatória, indicando o bom ajuste do modelo aos dados obtidos.

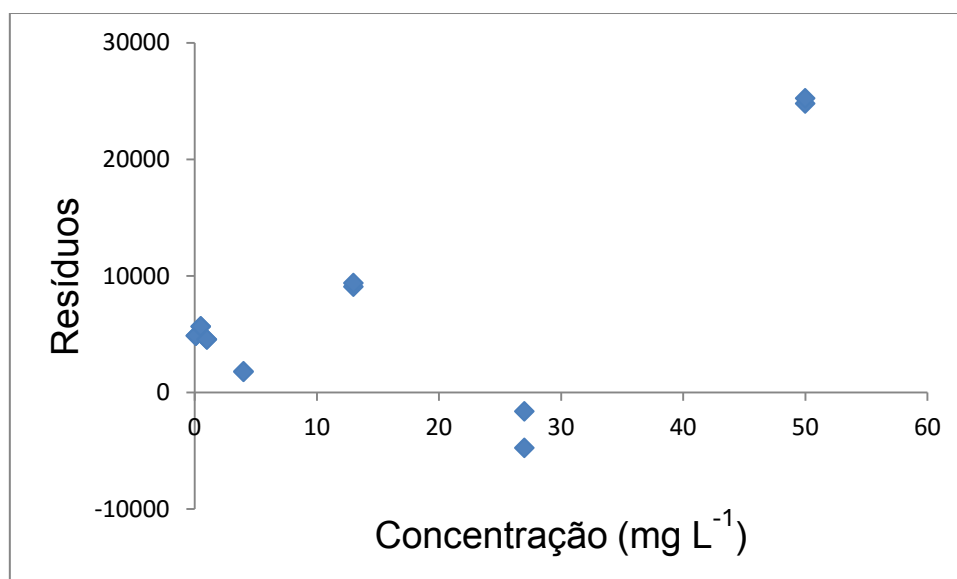


Figura 3.3. Resíduos da curva analítica obtida com os padrões de clomazone preparados em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 250 mg L^{-1} nas concentrações de $0,1$ a 50 mg L^{-1} .

3.3. Tempo de equilíbrio

Os resultados do tempo de equilíbrio das cinco amostras de solo com carvão em diferentes tempos de incubação e do solo com carvão estão apresentados na Figura 3.4.

Nos ensaios de tempo de equilíbrio das seis amostras de argissolo incubados e sem a adição carvão obteve-se os seguintes tempos: 1 hora no solo de 120 dias de incubação; 4 horas no solo de 60 dias e 12 horas nos solos de 90 dias, 30 dias, solo com carvão no tempo zero e solo sem carvão no tempo zero. A partir desses tempos não se observou mais variações nas concentrações do herbicida nos solos. No entanto, optou-se em deixar as amostras em contato com a soluções do herbicida na concentração de 10 mg L^{-1} em $\text{CaCl}_2 + \text{NaN}_3$ por 16 horas em todas as amostras.

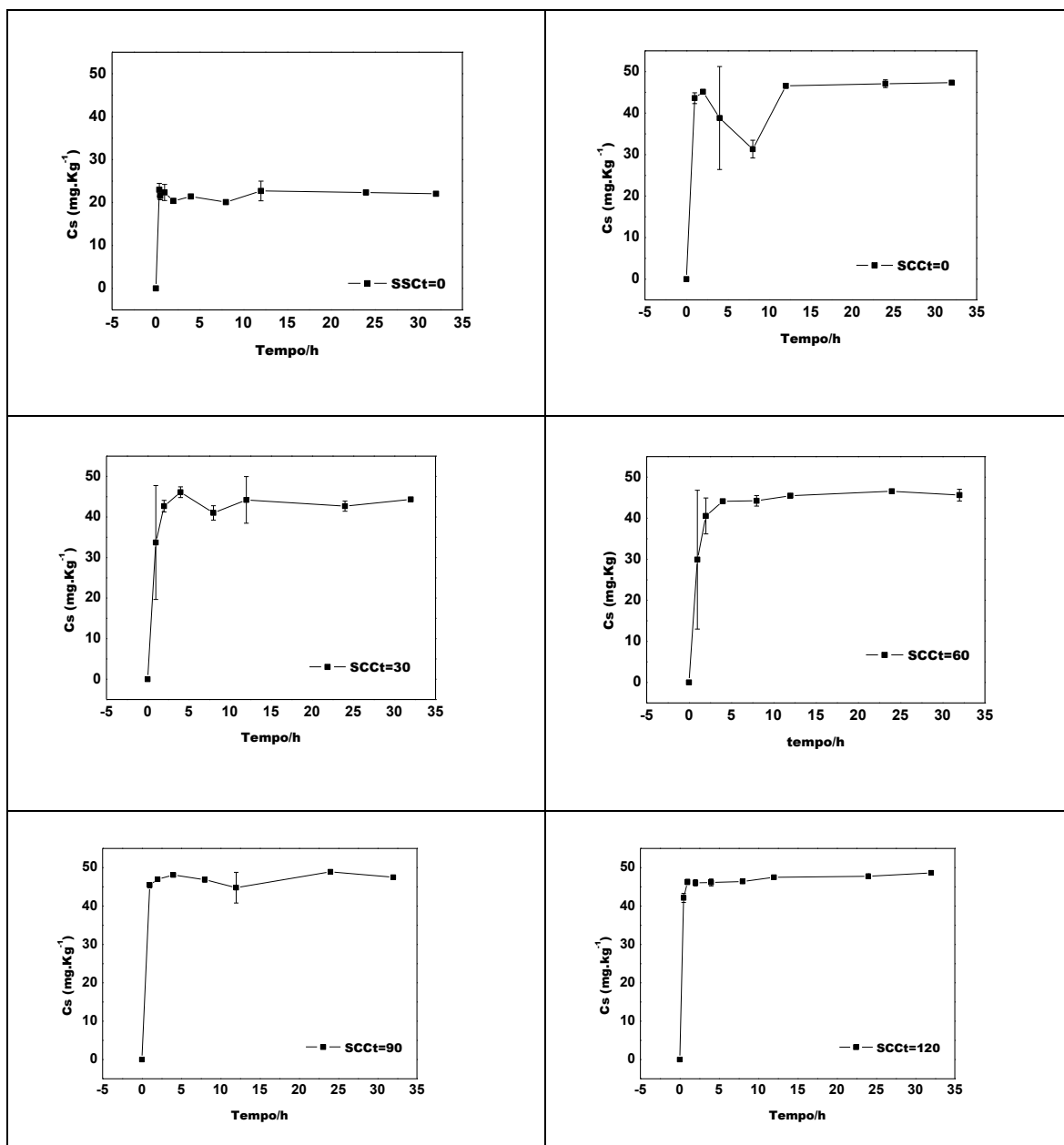


Figura 3.4. Ensaios dos Tempos de equilíbrio para clomazone identificados como Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

Pode-se observar na Figura 3.4 que a capacidade de sorção do solo aumentou com a adição do carvão do bagaço de cana-de-açúcar comparando-se os solos com carvão e o solo sem carvão. Pode-se observar também que o

solo incubado por mais tempo, ou seja, 120 dias, teve o menor tempo de equilíbrio.

3.4. Isotermas de sorção

Para maior compreensão dos mecanismos de sorção do clomazone, foram obtidas as isotermas de sorção e dessorção para todos os experimentos estudados nos diferentes solos incubados com carvão e para o solo sem adição de carvão. A faixa de concentração do clomazone estudada variou entre 10 a 50 mg L⁻¹.

As isotermas são apresentadas na Figura 3.5, juntamente com modelos matemáticos que apresentaram os melhores ajustes para os dados.

De acordo com os parâmetros estabelecidos por Giles e colaboradores, 1960, essas isotermas têm as seguintes classificações: SCCt=0 dia, SCCt=30 dia, SCCt=60 dias, SCCt=90 dias e SCCt=120 dias são isotermas do tipo L. Essas isotermas se caracterizam por não serem lineares, mas côncavas em relação à abscissa, ocorrendo diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção/dessorção quando a concentração do analito na solução aumenta. Já a SSCt=0 dia é do tipo S. Este tipo de isoterma tem inclinação não-linear e convexa em relação à abscissa, indicando que a sorção inicial é baixa e aumentando à medida que o número de moléculas sorvidas aumenta (GILES *et al.*, 1960).

Outra forma de se prever o comportamento sortivo de compostos orgânicos polifuncionais em sólidos ambientais é avaliando o tipo de interações existentes entre os compostos e os sítios presentes nas superfícies dos sólidos (MACKAY e VASUDEVAN, 2012). Considerando que o clomazone é um composto polifuncional não iônico (permanecendo em sua forma molecular na solução do solo) e que apresenta em sua estrutura regiões com alta densidade eletrônica, como a sua parte aromática e seu grupo isoxazolidinona, existe a possibilidade de interações elétron doador-receptor com sítios neutros de baixa densidade eletrônica como os óxidos metálicos e grupos alumino silicatos superficiais. Ligações de hidrogênio também podem ser formadas com grupos hidroxil presentes na matéria orgânica e ligados a átomos de alumínio e ferro

superficiais, devido à presença de átomos de nitrogênio e oxigênio no grupo isoxazolidinona (MACKAY e VASUDEVAN, 2012).

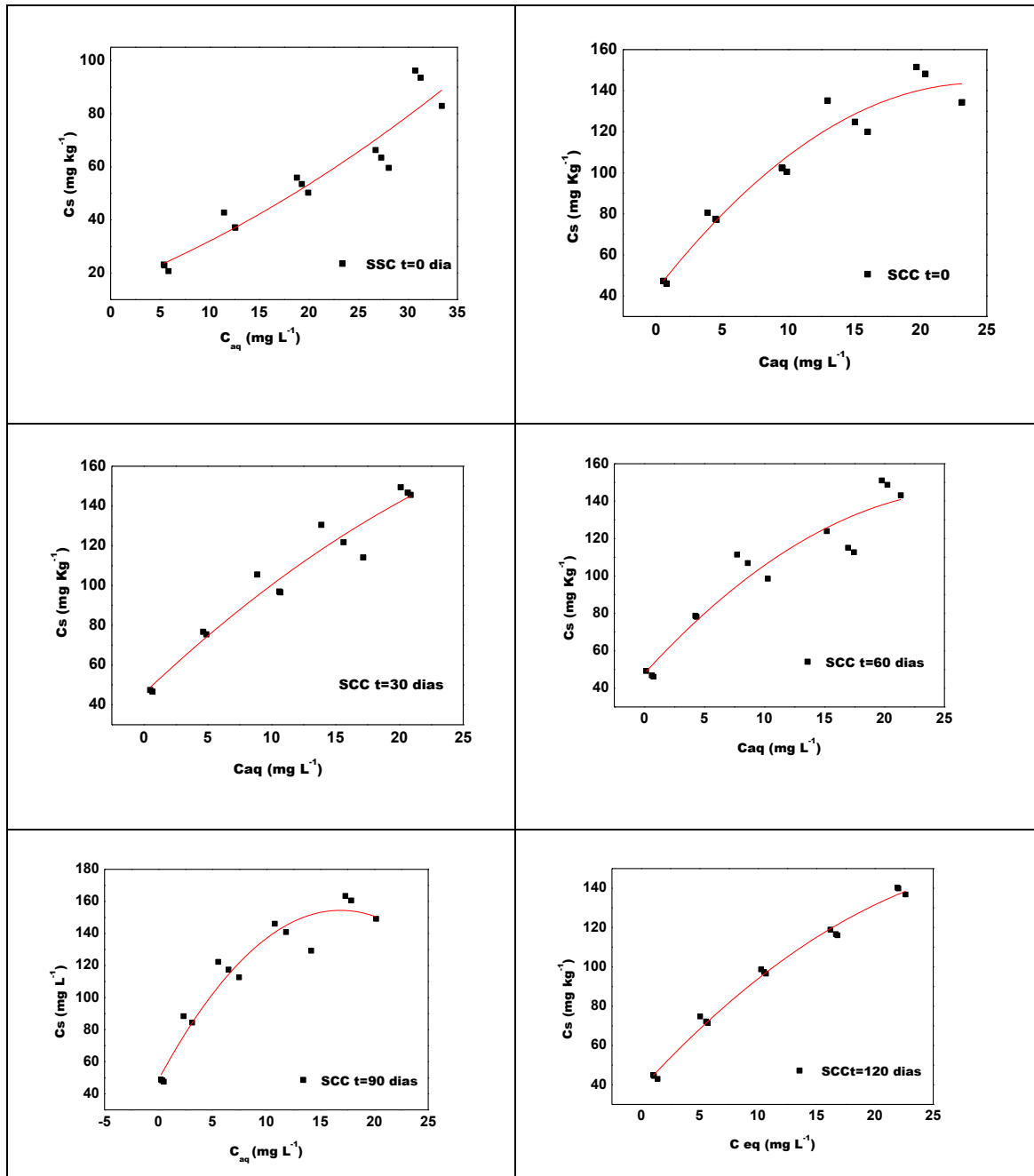


Figura 3.5 - Isotermas de sorção do clomazone em argissolo em diferentes tempos de incubação com carvão: Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

Na Tabela 3.5, são apresentados os parâmetros das isotermas de sorção do clomazone em argissolo condicionado com carvão em função do tempo de incubação (Figura 3.5).

Tabela 3.5- Valores dos parâmetros adquiridos através dos modelos matemáticos ajustados aos dados dos ensaios de sorção

Amostra	Parâmetros*			
	A	b1	b2	R ²
SSCt=0 dia	0,022	1,471	15,150	0,904
SCCt=0 dia	0,168	8,229	42,828	0,958
SCCt=30 dias	-0,064	6,096	45,711	0,949
SCCt=60 dias	0,125	7,037	47,803	0,919
SCCt=90 dias	-0,371	12,520	48,835	0,944
SCCt=120 dias	-0,091	6,481	38,145	0,991

* Polinomial ($y = a + b_1x + b_2x^2$)

Ao avaliar a interação do carvão com o solo, percebe-se que os carvões, possuem em sua estrutura folhas poliaromáticas empilhadas de forma desorganizada, que formam sistemas- π aromáticos fortemente sortivos. Dependendo dos grupos substituintes ligados aos anéis aromáticos dos compostos a serem sorvidos, estas estruturas aromáticas tem a capacidade de fazer interações π -doadoras e π -aceptoras. No caso de compostos π -doadores (apresentam grupos ativadores no anel aromático), como o clomazone, as interações de Van der Waals e π - π , são as possíveis responsáveis pelas suas adsorções, tendo suas intensidades aumentadas com o aumento do número de anéis aromáticos presentes na molécula e por sua planaridade (KEILUWEIT e KLEBER, 2009).

Posteriormente, os resultados dos ensaios de sorção e dessorção foram ajustados pelo modelo de Freundlich, em sua forma linear (Figura 3.6 e Figura 3.7). Os valores dos parâmetros $1/n$ e K_f da equação de Freundlich juntamente com os coeficientes de determinação de cada experimento são apresentados na Tabela 3.6.

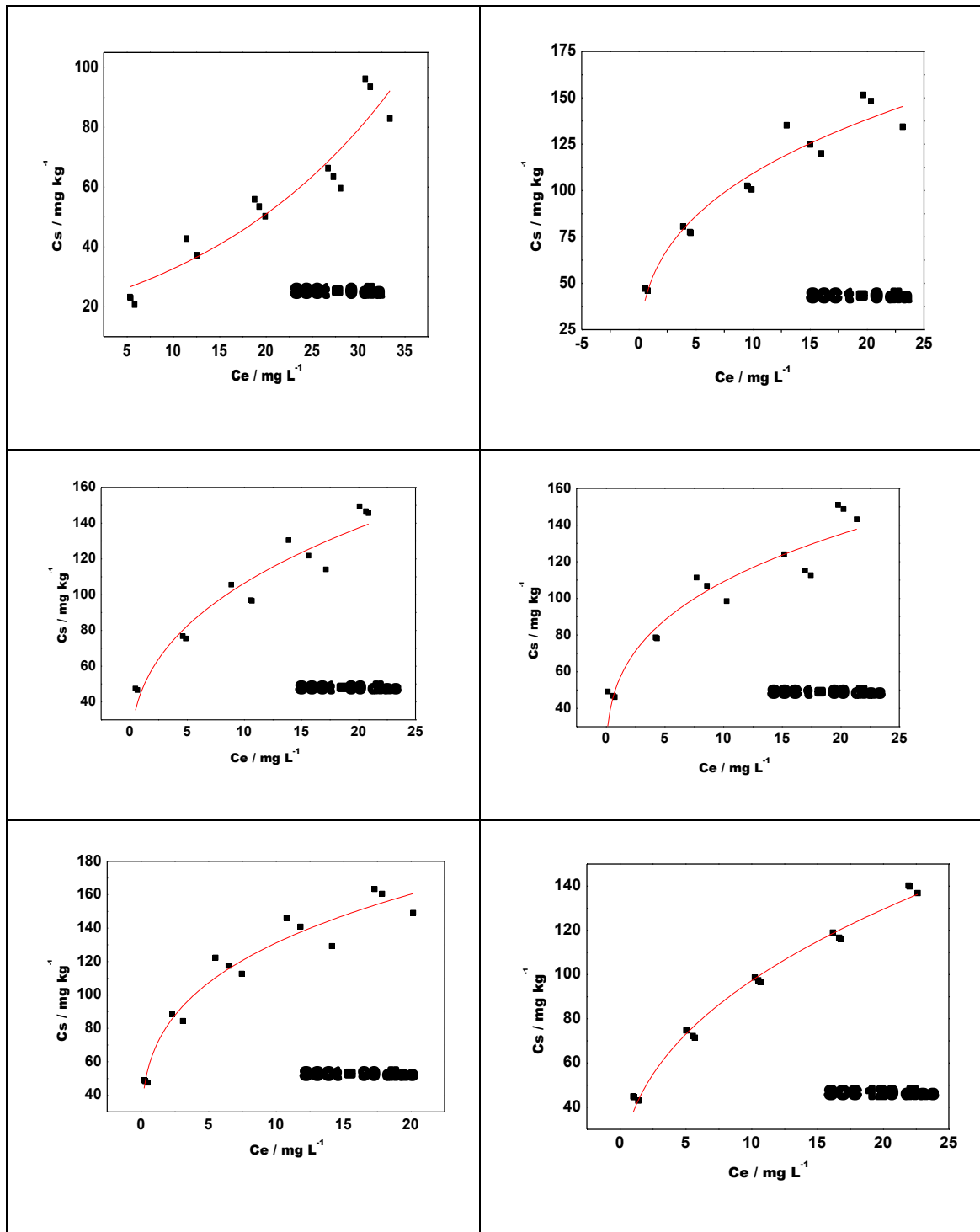


Figura 3.6 Isothermas de sorção do clomazone em Argissolo condicionados com carvão nos diferentes tempos de incubação. Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCCt=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCCt=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCCt=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCCt=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCCt=120).

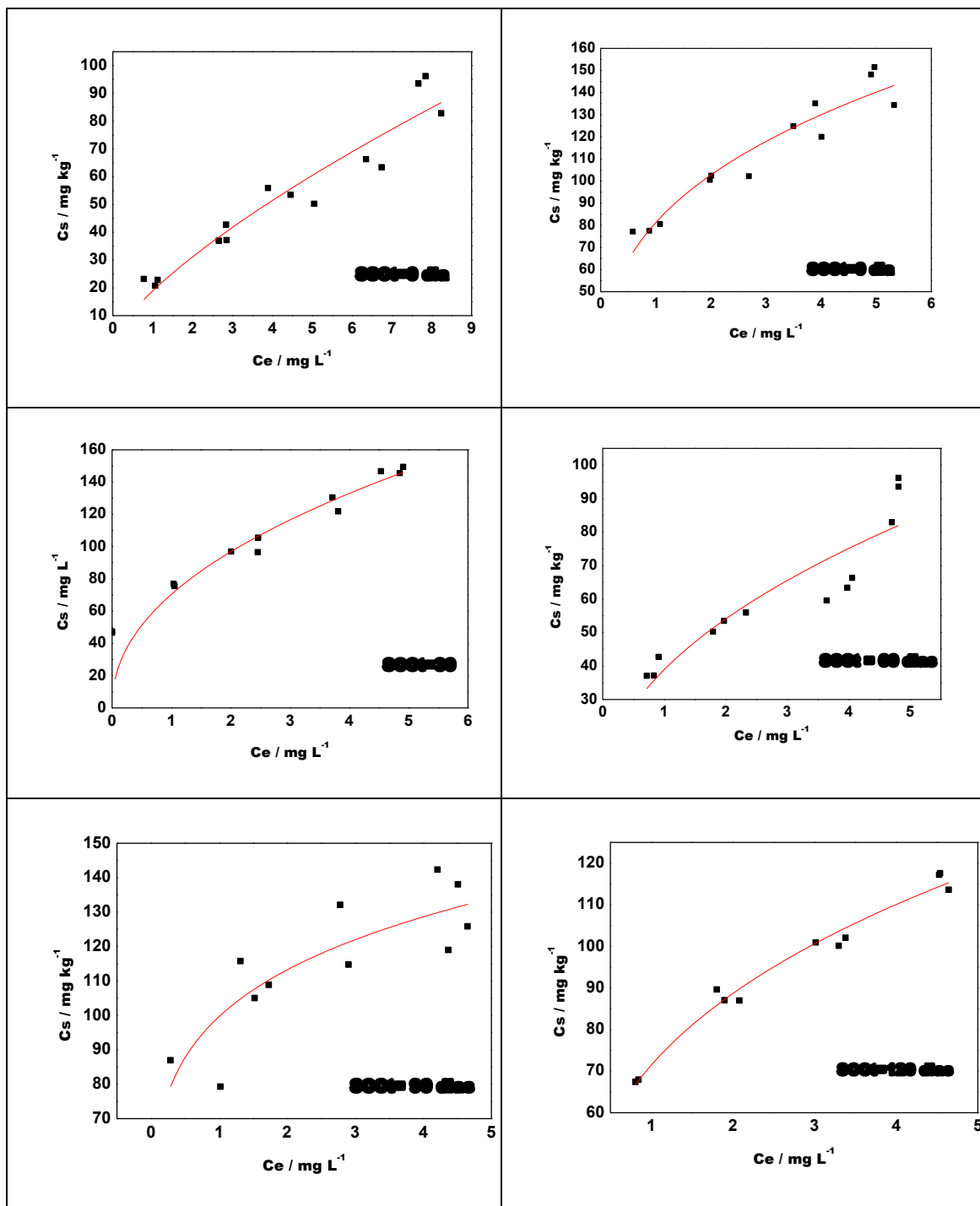


Figura 3.7 Isotermas de dessorção do clomazone em Argissolo condicionados com carvão nos diferentes tempos de incubação. Solo sem carvão na incubação de tempo=0 (SSCt=0); Solo com carvão na incubação tempo=0 (SCct=0); Solo com carvão na incubação t=30 (SCct=30); Solo com carvão na incubação t=60 (SCct=60); Solo com carvão na incubação t=90 (SCct=90) e Solo com carvão na incubação t=120 (SCct=120).

Tabela 3.6.- Valores obtidos para os parâmetros das isotermas de sorção e de dessorção de Freundlich (K_f e $1/n$), os coeficientes de determinação e índice de histerese.

Amostra	K_f	R^2	$1/n$ S	K_{fd}	R^2	$1/n$ D	H
Solo s/ carvão t=0	21,01	0,89	1,045±0,005	21,879	0,9379	0,723 ± 0,081	1,45
Solo c/ carvão t=0	49,77	0,94	0,341±0,029	82,881	0,9237	0,338±0,036	1,01
Solo c/ carvão t=30	45,50	0,91	0,360±0,048	72,381	0,9657	0,458±0,034	0,78
Solo c/ carvão t=60	53,57	0,90	0,308±0,035	40,963	0,8779	0,470±0,078	0,65
Solo c/ carvão t=90	67,13	0,95	0,290±0,024	99,819	0,6804	0,184±0,043	1,57
Solo c/ carvão t=120	37,40	0,98	0,414±0,017	71,684	0,984	0,308± 0,016	1,34

Percebe-se que em quase todos os ensaios, tanto na sorção quanto na dessorção, os valores de $1/n$ foram menores que 1. Se o expoente de Freundlich ($1/n$) for menor que 1, isto indica que as concentrações do sorbato no solo aumentaram, logo a sorção de moléculas adicionais sobre a superfície sólida se torna mais difícil (SHAFQAT E PIERZYNSKI, 2014).

Pelos valores de K_f obtidos, pode-se dizer que as amostras de solo quando incubadas com carvão, mesmo que ao longo do tempo, possuem grande capacidade de sorção. Martin *et al* (2012) avaliando a sorção dos herbicidas atrazine e diuron em latossolo condicionado com carvão verificou um aumento de 515% e de 448%, respectivamente, nos valores de K_f quando o solo foi condicionado. O aumento da capacidade de sorção, quando há a adição do carvão, pode estar relacionado com o aumento da quantidade de argila (tabela 3.2), uma vez que comprando o solo com carvão ao solo sem a adição do mesmo, a quantidade de matéria orgânica não variou (Tabela 3.1).

Percebe-se que o valor de K_f tanto da sorção quanto da dessorção foi aumentando ao longo do tempo de incubação, no entanto, quando se chega o tempo de incubação de 120 dias, percebe-se que esses valores de K_f diminuíram, ou seja, há a diminuição da capacidade de sorção. Essa perda da capacidade pode ser explicada pelas alterações das propriedades que o carvão sofre com o passar do tempo. Acredita-se que quando chega no tempo de 120 dias o solo com carvão tem a sua capacidade de retenção reduzida, fato esse

que foi comprovado por outros estudos e pode estar relacionado com a ação microbiana com a decomposição do carvão, na qual microrganismos utilizam o carbono do mesmo como fonte de energia (HAMER *et al*, 2004; NGUYEN E LEHMANN, 2008). Tais processos de decomposição podem conduzir a uma superfície do biocarvão mais oxidada, formando grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxil ou carbonilos (LAU *et al.*, 1986; CHENG *et al*, 2006). Segundo trabalhos propostos por Glaser *et al.*, 2002; Liang *et al.*, 2006 e Steinbeiss *et al*, 2009, essa oxidação pode estar ligada a formação de cargas negativas que começam a ser formadas devido ao aumento da área superficial dos carvões, o que provoca um aumento da capacidade de troca catiônica e uma perda de nutriente. Nesse trabalho a capacidade de troca catiônica passou de 4,91 para 5,20 e percebe-se uma diminuição da concentração de fósforo, cálcio e matéria orgânica (Tabela 3.1).O índice H de histerese pode ser obtido pela equação $H = \frac{1/n_s}{1/n_d}$ em que $1/n_s$ e $1/n_d$ representam os fatores de linearização obtidos nas equações de Freundlich dos ensaios de sorção e dessorção, respectivamente. O índice H está ligado à capacidade da sorção do herbicida ser reversível ou não (MARTIN *et al*, 2012). Segundo Silva, 2007, elevados índices de histerese indicam maior dificuldade do herbicida sorvido retornar para a solução do solo, possibilitando maior permanência deste no ambiente. No presente trabalho os argissolos com carvão nos tempos de 120 e 90 dias e o solo sem carvão possuíram índice de histerese acima de 1, ou seja, possuíram um alto índice de histerese.

4. CONCLUSÃO

Independente do tempo de incubação, a adição do carvão de cana-de-açúcar ao Argissolo aumentou a capacidade de sorção do herbicida clomazone. Quanto ao efeito do tempo de condicionamento do Argissolo com o carvão sobre a sorção e dessorção do clomazone, observou-se efeitos não significativos sobre estas variáveis até o período de 90 dias. No período de 120 dias observou-se redução da sorção e aumento da dessorção, o que pode ser explicado pelas alterações das propriedades físico-químicas do solo com a incubação do carvão. Com isso, há a necessidade de outros estudos estabelecendo maiores períodos de incubação para saber se efetivamente ocorre essa perda da capacidade de sorção com o passar do tempo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROLINK. Disponível em: <http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_potassio.aspx>. Acesso em: 20 de janeiro de 2016.

ALI, U.; SYED, J. H.; MALIK, R. N.; KATSOYIANNIS, A.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K.C.. Organochlorine pesticides in South Asian Region: a review. **Science of The Total Environment**, v.476–447, p. 705–717, 2014.

BELO, A.F., COELHO, A.T.C.P., FERREIRA, L.R., SILVA, A.A. E SANTOS, J.B.. Potencial De Espécies Vegetais Na Remediação De Solo Contaminado Com Sulfentrazone. **Planta daninha**, Viçosa, v.29 n.4, 2011.

CHENG, C.; LEHMANN, J. ; THIES, J. E.; BURTON, S. D.; ENGELHARD, M H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry**, v. 37, p.1477–1488, 2006.

DELWICHE, K. B.; LEHMANN, J.; WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar amended soils. **Chemosphere**, v. 95, n. 0, p. 346-352, 2014

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; J. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973,1960.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W.. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils**, v.35, p.219–230, 2002.

HAMER, U.; MARSCHNER, B.; BRODOWSKI, S.; AMELUNG, W. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. **Organic Geochemistry**, v.35, p. 823–830, 2004.

JOSEPH, S.D. ; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C.H.; HOOK, J.; VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B.P.; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; SMERNIK, R.J.; AMONETTE, J.E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, p. 501–515, 2010.

KEILUWEIT e KLEBER. Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 43; n. 10, pp 3421–3429, 2009.

KIRKSEY, K.B.; HAYES, R.M.; KRUGER, W.A.; MULLINS, C. A.; MUELLER, T.C. Clomazone dissipation in two Tennessee soils. **Weed Science Society of America**, v.44, p.959-963, 1996.

LAU, A.C.; FURLONG, D.N.; HEALY, T.W.; F. GRIESER. The electrokinetic properties of carbon black and graphitized carbon black aqueous colloids. **Colloids and Surfaces**, v.18, p. 93–104,1986.

LI , R.; WEN, B.; ZHANG, S.; PEI, Z.; SHAN, X. Influence of organic amendments on the sorption of pentachlorophenol on soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 4, p. 474–480, 2009.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES, E. G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Science Society of American Journal**, p. 1719–1730, 2006.

MACKAY, A. A.; VASUDEVAN, D. Polyfunctional Ionogenic Compound Sorption: Challenges and New Approaches To Advance Predictive Models. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 9209-9223, 2012.

MAPA. Disponível em
<http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 03 de dez. 2015.

MARTIN, S. M.; KOOKANA, R. S.; ZWIETENB, L. V.; KRULLA, E.. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.231–232, p.70–78, 2012.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.. Black carbon decomposition under varying water regimes. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 846–853, 2009.

NOLDIN, J.A.; HERMES, L.C.; FAY, E.F.; EBERHARDT, D.S.; ROSSI, M.A. Persistência do herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura do arroz irrigado, sistema pré-germinado. **Planta daninha**, Viçosa, v.19, n.3, 2001.

OECD, *Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. OECD Publishing, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

SHAFQAT, M. N.; PIERZYNSKI, G.M. The Freundlich adsorption isotherm constants and prediction of phosphorus bioavailability as affected by different phosphorus sources in two Kansas soils. **Chemosphere**, V. 99, Pages 72–80, 2014.

SHARMA, B.M.; BHARAT, G.K.; TAYAL, S.; NIZZETTO, L.; CUPR, P.; LARSEN, T. Environment and human exposure to persistent organic pollutants (POPs) in India: a systematic review of recent and historical data. **Environment International**, v.66, 2014, p. 48–64.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; SANTOS, J. B. **Tópicos em Manejo Integrado de Plantas Daninhas**. Editora UFV, v.1. p. 367, 2007.

STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p.1301–1310, 2009.

XU, T.; LOU, L.; LUO, L.; CAO, R.; DUAN, D.; CHEN, Y. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. **Science of The Total Environment**. v.414, p. 727–731, 2012.

XU,C.; LIU,W.; SHENG, G.D. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. **Science of The Total Environment**, v. 392, p. 284–289, 2008.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L.; SYED, J. H.; CHENG, Z.; LI,J.; ZHANG, G.; JONES, K.C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of The Total Environment**,v.511, p.123–137, 2015.

YU, X.Y.; UM, C.L.; GU, C.; LIU, C.; LIU, X.J.. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils.**Chemosphere**, v.85, p.1284–1289, 2011.

CONCLUSÃO GERAL

Conclui-se com esse trabalho não houve alteração nas propriedades físico-químicas do Argissolo ao condicionar o mesmo com o carvão. Nos estudos com o clomazone percebe-se também que foi possível diminuir o tempo de meia-vida desse herbicida ao se condicionar o carvão ao referido solo, o que não ocorreu com o herbicida sulfentrazone. No entanto, mesmo depois dos 120 dias de incubação do Argissolo com e sem a adição de carvão havia ainda resíduos dos herbicidas clomazone e sulfentrazone no solo.

Percebe-se também que as alterações físico-químicas das condições estudadas, influenciaram na sorção/ dessorção do clomazone. Pode-se dizer que pelo estudo da sorção realizado não seria possível uma lixiviação, pois o mesmo ficaria sorvido no solo, devido à alta capacidade de sorção e baixa dessorção observadas. Mesmo nos diferentes tempos de incubação o Argissolo condicionado com carvão apresentou alta capacidade de sorção e baixa dessorção, comprovado pela constante de Freundlich. No entanto, isso não poderia ser concluído em relação ao solo sem carvão que possuiu baixa capacidade de sorção e dessorção. Entretanto, percebe-se também que houve uma perda da capacidade da sorção/ dessorção no tempo de 120 dias, o que pode estar relacionado com alterações das propriedades físico-químicas ao se condicionar o solo com carvão.