

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE AGRONOMÍA

CUANTIFICACIÓN DE CLOMAZONE EN AIRE PARA DIFERENTES
SITUACIONES DE APLICACIÓN

por

Federico Miguel LLAMBIAS DOYENART

TESIS presentada como uno de
los requisitos para obtener el
título de Ingeniero Agrónomo.

MONTEVIDEO
URUGUAY
2019

Tesis aprobada por:

Director:

Ing. Agr. Juana Villalba

Ing. Agr. Grisel Fernández

Dra. Lucía Pareja

MSc. Marcos Colazzo

Fecha:

23 de setiembre de 2019

Autor:

Federico Miguel Llambias Doyenart

AGRADECIMIENTOS

A la directora de tesis Ing. Agr. (Dra.) Juana Villalba por la dirección de este trabajo y por su apoyo ante cualquier inquietud y resolución de problemas.

A la Ing. Agr. (Dra.) Grisel Fernández por estar disponibles ante cualquier consulta o duda generada.

Al equipo técnico y al personal de la Estación Experimental Dr. Mario A. Cassinoni por su disponibilidad, especialmente al Sr. Darío... por su ayuda en el armado de estructura experimental.

Al Ing. Agr. Oscar Bentancur del Departamento de Biometría, Estadística y Computación de la Facultad de Agronomía por su orientación en el análisis estadístico de los datos.

A Facultad de Agronomía por todo lo brindado y enseñado durante la carrera.

A mi familia y amistades por su apoyo durante todos estos años, sin dejarme bajar los brazos en ningún momento para poder seguir estudiando y aprendiendo hasta poder alcanzar mi meta y que este logro fuese posible.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
PÁGINA DE APROBACIÓN.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES.....	VI
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2. <u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u>	2
2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES	2
2.2 MODO DE ACCIÓN.....	3
2.3 ABSORCIÓN Y TRANSLOCACIÓN EN LAS PLANTAS.....	4
2.4. COMPORTAMIENTO EN SUELO	4
2.4.1 <u>Descomposición de clomazone en el suelo</u>	4
2.4.2. <u>Movilidad en suelo</u>	5
2.4.3. <u>Mecanismos de degradación</u>	7
2.5 VOLATILIZACIÓN	8
2.6 SINTOMATOLOGÍA	11
2.7 SELECTIVIDAD EN ARROZ	12
2.8 CONTROL DE MALEZAS	12
3. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	15
3.1 LOCALIZACIÓN	15
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL y TRATAMIENTOS.....	15
3.3 METODOLOGÍA Y CONDUCCIÓN DEL EXPERIMENTO	15
3.4 DETERMINACIONES.....	17
3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	17
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	19

5.	<u>CONCLUSIONES</u>	29
6.	<u>RESUMEN</u>	30
7.	<u>SUMMARY</u>	32
8.	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	33

LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES

Cuadro No.	Página
1. Características de clomazone para su volatilización.....	9
2. Análisis de suelo según textura y materia orgánica.....	16
3. Resumen del análisis de varianza de los principales efectos y sus interacciones para cada hora de evaluación	19
4. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) para la interacción humedad de suelo por formulación herbicida para la evaluación de la hora 8 y 24.....	19
5. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) según efecto de la humedad en suelo para la evaluación por hora	23
6. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) según efecto de la formulación para cada hora de evaluación	24
7. Resumen del análisis de varianza de los efectos principales y sus interacciones por hora transcurrida desde aplicación a la última evaluación.....	25
8. Ajustes de las curvas para los distintos niveles del factor humedad del suelo.....	25

Figura No.

1. Estructura de clomazone ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, [(2- clorofenil) metil) - 4,4 dimetil- 3- isoxasolidinona); 2- (2- Clorobencil)- 4,4- dimetil- 1,2 oxazolidin-3-ona	2
2. Disposición de los colectores sobre las macetas con	

aplicación de clomazone.....	17
3. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) a las 8 horas de evaluación según la interacción de variables formulación y humedad del suelo.....	21
4. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) a las 24 horas de evaluación según la interacción de variables formulación y riego.....	22
5. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) por tiempo de evaluación a partir de las 72 horas según efecto de humedad en suelo	24
6. Volatilización de clomazone (μg) ajustado para el tiempo de evaluación para las condiciones de suelo inundado siempre, húmedo y saturado a los 6 días y seco siempre.....	26
7. Volatilización de clomazone (μg) ajustado para el tiempo de evaluación para las condiciones de suelo saturado siempre	27

1. INTRODUCCIÓN

Clomazone es uno de los herbicidas más usados en el cultivo de arroz, su uso ha oscilado en los últimos años desde un 75 a un 60% del área de siembra. Su amplio uso se apoya en los buenos niveles de eficiencia en el control de malezas del complejo capin (*Echinochloa spp.*) y otras gramíneas.

La aplicación de este herbicida se realiza tanto en suelo en la preemergencia del cultivo como en la postemergencia.

Su uso está condicionado a distintas condiciones de humedad del suelo puesto que, puede ser aplicado en seco o en condiciones en las que se hace un riego, denominado “baño” solamente para uniformizar la emergencia e implantación del cultivo a los pocos días de siembra. Inclusive puede aplicarse con el suelo inundado, o que se inunde por lluvias, por las propias condiciones de infiltración de los suelos. Estos factores generan condiciones micro climáticas muy especiales para la actividad y para la volatilización del herbicida, ya que el mismo presenta una gran capacidad de volatilización.

Sus propiedades químicas en relación a su presión de vapor y las condiciones del mismo cultivo, intensifican las posibilidades de ocurrencia de volatilización que ocurre posteriormente, desde el cultivo y desde el agua lo cual se vuelve una problemática para el ambiente, provocando daños colaterales a cultivos cercanos, árboles y personas.

La volatilización es una condición inherente a la molécula del herbicida y es fuertemente afectada por las condiciones de temperatura y la humedad del suelo.

En la actualidad se ha desarrollado una nueva formulación basada en micro cápsulas con supuestos efectos menores de contaminación tanto para el ambiente como para la salud humana en comparación a la formulación de concentrado emulsionable, utilizada durante años.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar la cantidad de ingrediente activo clomazone en aire para las diferentes combinaciones de tratamientos, formulación del herbicida y manejo del riego particularmente en su metodología de aplicación a una temperatura constante.

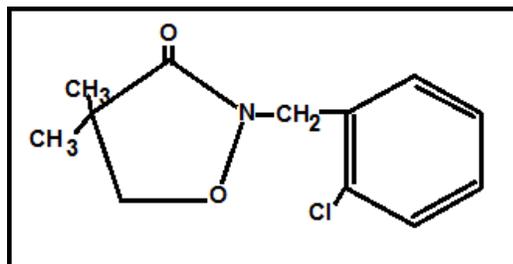
En este contexto y en el marco del proyecto FPTA “Cuantificación de la deriva y de la eficacia de medidas de mitigación de clomazone en el cultivo de arroz”, se presenta el presente trabajo.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

El clomazone es un herbicida clasificado como inhibidor de la biosíntesis de carotenoides (grupo F en clasificación de herbicidas por modo de acción), perteneciente a las isoxasolidinonas, el cual provoca un daño a las hojas por fotooxidación de la clorofila generando decoloración (Kogan y Pérez, 2003).

Worthing y Hance, citados por Noldin et al. (2001) señalan que el clomazone es un herbicida no iónico que presenta una solubilidad en agua de $1,1 \text{ gL}^{-1}$, un coeficiente de partición octanol – agua de 350 mLg^{-1} (K_{ow}), un coeficiente de adsorción igual a 300 mLg^{-1} (K_{oc}) y una presión de vapor de $19,2 \text{ mPa}$ a 25°C , su peso molecular es de $239,7 \text{ g/mol}$.



Fuente: Senseman (2007).

Figura 1. Estructura de clomazone ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, [(2-clorofenil) metil]-4,4-dimetil-3-isoxasolidinona); 2-(2-clorobencil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona.

Según Thomson, citado por Esqueda (2000), el clomazone es un herbicida pre-emergente, dado que muestra un excelente control de gramíneas y algunas especies de hoja ancha cuando es utilizado en pre emergencia o en presiembra incorporado.

Esta afirmación apoyada por Kogan y Pérez (2003), señalan que el mismo presenta un amplio espectro de control de malezas anuales mono y dicotiledóneas en pre emergencia.

En experimentos realizados en inia por Saldain et al. (2011), demostraron que el mismo también tiene efecto positivo en el control de *Echinochloa cruss galli*, en postemergencia combinado con otro ingrediente

activo, por ejemplo, propanil-2,4D, bispiribac-quinoclorac, propanil-quinoclorac, etc.

2.2 MODO DE ACCIÓN

La forma útil para clasificar los herbicidas, es por su modo de acción (Duke y Dayan, Schmidt, citados por Rosales Robles, 2006).

Según Gusolus y Curran, citados por Esqueda et al. (2006), indican que el modo de acción es la secuencia de eventos que ocurren desde la absorción del herbicida hasta la muerte de la planta. Herbicidas con el mismo modo de acción tienen el mismo comportamiento de absorción, transporte y producen síntomas similares en las plantas.

Por otro lado, Kruse, citado por Carvalho et al. (2014), señala que clomazone pertenece al Grupo F, clasificado como los inhibidores de la biosíntesis de caroteno que produce la inhibición de la síntesis de clorofila y carotenoides, con la consiguiente generación de estrés oxidativo, que destruye las membranas celulares, haciendo así que la planta muera. El caroteno es un pigmento en las plantas responsable, entre otras funciones, de la protección de la foto-oxidación de la clorofila; por lo tanto, las plantas sensibles a este herbicida tienen síntomas como el albinismo ("blanqueo") de los tejidos fotosintéticos.

Duke, Paul, Scott et al., citados por Lee et al. (2004) comentan como síntomas, un aspecto descolorido en plantas susceptibles, con color blanco, amarillento o verde claro, lo que indicaría una inhibición de la biosíntesis de clorofila y pigmentos carotenoides.

La activación de clomazone a 5- ketoclomazone requiere de la oxidación de este compuesto. El complejo enzimático de la citocromo p450 (oxigenasa), detoxifica el sustrato xenobiótico y convierte al clomazone en este metabolito tóxico, provocando daño en aquellas especies susceptibles, inhibiendo la formación de clorofila y carotenoides. Se podría utilizar inhibidores de la oxigenasa para proteger y bloquear la activación del clomazone en los cultivos protegiéndolos (TenBrook y Tjeerdema, 2006).

En lo que respecta al sitio de acción, el herbicida toma contacto con la planta en determinados lugares donde tendrá su efecto y también será metabolizado.

León et al., citados por Saldain y Deambrosi (2010), indicaron que la ruta metabólica que se inhibe es la vía 2C-metil- D- eritrol 4-fosfato que se localiza en el cloroplasto. Se demostró que el 5- ketocloromazone (activado), inhibe la acción de la enzima DXS (1 deoxi- D- xilulosa 5- fosfato sintetasa) bloqueando la síntesis de isoprenos que son los precursores en la biosíntesis de los β - carotenos.

Yasuor et al. (2008) encontraron clomazone y 5- ketocloromazone y una mayor inhibición de la clorofila A y carotenoides en las poblaciones susceptibles de *Echinochloa phyllopogon* que en las poblaciones resistentes.

2.3 ABSORCIÓN Y TRANSLOCACIÓN EN LAS PLANTAS

En lo que respecta a la absorción del herbicida, el mismo se absorbe por raíces principalmente y brotes emergentes, moviéndose por el xilema ascendentemente hacia las hojas de las plantas, donde producirán su acción, no siendo significativo su movimiento por el floema (Duke y Paul, citados por Lee et al., 2004).

Según Weimer et al. (1991), en un experimento observaron que clomazone fue translocado rápidamente desde las raíces hacia los brotes, resultando en bajas concentraciones en estas primeras.

2.4. COMPORTAMIENTO EN SUELO

2.4.1 Descomposición de clomazone en el suelo

Clomazone tiene una tasa moderada de degradación en el suelo (vida media 24 días) y es estable a la hidrólisis en un amplio rango de pH. El potencial de bioconcentración es bajo (BCF) de 27-40, con un log K_{ow} de 2.5. y un factor de bioconcentración

En otros estudios las estimaciones de persistencia determinaron una vida media desde 5 a 29 días, con un promedio de 19 días, dependiendo del tipo de suelo (Kirksey, citado por Noldin et al., 2001). A su vez, Gallaher y Mueller, citados por Noldin et al. (2001), en el trabajo llevado a cabo durante dos años bajo diferentes condiciones ambientales, indicaron una vida media de 55 días en el suelo para este herbicida.

Estudios de campo demostraron que el clomazone no percola significativamente debajo de los 15 cm en el suelo, y, por lo tanto, es improbable que alcance las napas subterráneas (Farm Quemicals Argentina, s.f.).

En trabajos realizados por Locke et al. (1996) y de acuerdo con los autores anteriores, indicaron que la degradación del clomazone es más rápida en condiciones anaerobias (suelo inundado) que en condiciones aeróbicas (suelo seco).

Santos et al. (2008), realizaron un estudio sobre dos suelos sin historia agrícola. Señalaron que la persistencia del clomazone es menor en los suelos arenosos en comparación con los suelos arcillosos por su mayor disponibilidad en la solución del mismo, es decir, menor retención por las partículas de arcilla y además estableció que la degradación del herbicida es más rápida en condiciones anaeróbicas que las aeróbicas.

Esto fue confirmado también por Senseman (2007), en cambio el autor dice que la baja sorción del herbicida al suelo puede haber facilitado su lixiviación, proporcionando su transporte para las capas más profundas, donde la degradación microbiana no es tan eficiente.

Por otra parte, la degradación biológica se ve favorecida en condiciones que estimulen una alta actividad bacteriana, como la alta temperatura, alta humedad del suelo y la materia orgánica (Santos et al., 2008).

2.4.2. Movilidad en suelo

Clomazone no se espera que se una a suelos fuertemente dado su relativamente bajo Kd (constante de disociación) y su naturaleza hidrófila. Sin embargo, la adsorción a diferentes tipos de suelo (con variaciones de temperatura y la humedad) se ha investigado. Aunque la adsorción general del suelo es baja, tiene una mayor afinidad por la unión a ácido húmico que al suelo en su conjunto. Además, parece que la presencia carbono o residuos quemados, en lugares afectados por los incendios, aumentan la absorción de este herbicida al suelo (Gunasekara, citado por Tjeermeda et al., 2001).

Loux et al., citados por Tjeerdema et al. (2001) determinaron que la adsorción fue dictada por la materia orgánica en lugar del contenido de arcilla; los valores de Kd para clomazone variaron de 0.47 en suelo franco limoso a 5.3 en suelo arenoso.

Como destacan Kirksey et al., citados por Noldin et al. (2001), los procesos sortivos de adsorción son la principal limitante del movimiento de los herbicidas en el suelo. El clomazone tiene una capacidad de adsorción moderada en la tierra, con $K_d = 1$, promedio de dos suelos (arcilloso y franco). Más precisamente, el autor demuestra en un trabajo realizado con este herbicida en un suelo franco arcilloso con un $K_d = 0.92$ y 0.99% de carbono orgánico, mientras que en un suelo franco determinó un $K_d = 1.12$ con 1.28% de carbono orgánico. Esto demuestra la hipótesis anteriormente mencionada de que clomazone demuestra más afinidad por el carbono orgánico.

En este mismo sentido Senseman (2007), ha demostrado en ensayos realizados, que la movilidad del herbicida es baja en la mayoría de los suelos pero presenta una moderada movilidad en suelos arenosos. En suelos con condiciones anaeróbicas el clomazone tiene mayor movilidad bajo forma degradada que sin degradar en cualquiera de los tipos de suelo.

Estudios de lixiviación indican que este proceso es la forma principal de transporte en el suelo de las moléculas no volátiles y solubles en agua. Estas moléculas se mueven en el perfil del suelo tras el flujo de agua, la diferencia de potencial de agua entre dos puntos. El movimiento hacia abajo del herbicida en el suelo se ve influenciada por el contenido y tipo de materia orgánica, la composición y distribución del tamaño de partículas, pH del suelo, la densidad del suelo, tamaño y distribución de los poros, además de la solubilidad en agua de las moléculas de herbicidas y las precipitaciones en la región (Prata et al., citados por Monquero et. al., 2008).

El contenido de la materia orgánica es un factor importante principalmente para herbicidas no iónicos como el clomazone, que tienen alta capacidad de sorción; cuanto mayor es la sorción, menos lixiviación. En suelos arenosos, la lixiviación será mayor que en limoso o arcilloso como se mencionó anteriormente (Rosii et al., citados por Monquero et al., 2008).

La misma tendencia del aumento de la lixiviación con el aumento de la precipitación se observó en el suelo de textura media y pesada en mayores profundidades; sin embargo, no hubo muchos resultados discrepantes en relación al de tipo arcilloso en los primeros centímetros de suelo (Monquero et al., 2008).

Hubo un mayor control de algunas especies usadas como bioindicadora de la lámina de 80 mm en el suelo arcilloso de 20 cm de profundidad; sin embargo, en el suelo de textura media había una concentración más alta del herbicida en las capas por debajo de 20 cm, en comparación con el suelo arcilloso. Los datos muestran que los suelos con mayor materia orgánica y

arcilla tienen una tendencia general inferior de lixiviar herbicidas, lo que representa un riesgo menor de contaminación de las aguas subterráneas (Cox et al., citados por Monquero et al., 2008).

Hay evidencias donde se detectaron residuos de clomazone un año después de la aplicación en diferentes tipos de terreno y suelos, en aquellos con una textura arenosa se produce más fácilmente desorción del herbicida que puede proporcionar la lixiviación, provocando una mayor contaminación (Cumming et al., 2002).

2.4.3. Mecanismos de degradación

La degradación de clomazone ha sido investigada en diferentes tipos de suelos, donde en condiciones aeróbicas la vida media de los herbicidas es de 90 a 276 días, y en el suelo anaerobio, su vida media es de 60 días (Senseman, 2007).

En un estudio realizado por Liu et al. (1996), han expuesto tanto *Aspergillus niger* (IU-X172) y *Cunninghamella echinulata* (NRRL-3655), un hongo del suelo y una bacteria respectivamente, donde el 95% del producto comercial de clomazone se metabolizó por la bacteria. Los procesos de transformación incluyen tanto la hidroxilación del anillo aromático y la hidroxilación bencílica con la posterior deshidrogenación, y metabolitos identificados incluyen 5-hidroxiclomazone, hydroxymetilclomazone, alcohol de 2-clorobencilo y 3'-hidroxiclomazone.

Mervosh et al. (1995), investigaron tanto la mineralización y la degradación microbiana de ¹⁴C-clomazone en suelo franco y franco arcilloso y encontraron que la mineralización es dependiente de la actividad microbiana del suelo. La mineralización fue más activa a temperaturas más bajas.

Según Mills et al. (1989), la degradación microbiana de clomazone se ve favorecida en condiciones de pH neutro del suelo, mientras que las poblaciones microbianas tienden a ser más abundantes bajo condiciones de siembra.

En varios estudios realizados por Tomco et al. (2010), y en acuerdo con lo mencionado anteriormente, clomazone tiende a degradarse más rápidamente bajo condiciones de inundación (anaeróbicas). Uno de estos estudios fue diseñado para simular condiciones de campo de arroz aeróbicas y anaeróbicas y para medir la velocidad de degradación anaeróbica para clomazone. Los resultados indicaron que el clomazone que estaba en condiciones anaerobias es degradado y se producen metabolitos dentro de los 3 días siguientes a su

aplicación. En contraste, bajo condiciones aeróbicas, los residuos de este herbicida se convirtieron a residuos del suelo siendo adsorbidos. El mismo autor indica que en condiciones anaerobias y aerobias, las vidas medias del mismo pueden ser 7.9 y 47.3 días, respectivamente. Sin embargo, se encontró clomazone marcado con ^{13}C mineralizado considerablemente en condiciones aeróbicas (18,6%) del compuesto aplicado, mientras que sólo el 3% fue mineralizada en condiciones anaeróbicas.

Por otra parte, otros autores sugieren que la degradación microbiana de clomazone puede ser objeto de mejora fotolítica, sin embargo, hasta la fecha este fenómeno no se ha demostrado experimentalmente (Tenbrook et al., 2006).

La falta de asistencia fotolítica fue confirmado por Tomco y Tjeerdema (2012) quienes encontraron que la degradación microbiana del suelo es más relevante que la fotólisis, y, por lo tanto, parece ser la principal vía de degradación de clomazone como fue mencionado anteriormente.

2.5 VOLATILIZACIÓN

La deriva es definida como el movimiento del producto en el aire durante y después de la aplicación, sin implicar necesariamente cambios de estado, en consecuencia, el agroquímico no alcanza el objetivo y contamina el aire. La volatilización por deriva secundaria es el movimiento del producto hacia el aire durante y después de su aplicación, desde la superficie del suelo, el agua o el cultivo, que implica un cambio de estado. El proceso de deriva es diferente al proceso de volatilización por ser un proceso meramente físico, aunque en el campo es difícil distinguirlos porque ocurren en forma simultánea.

La volatilización es un parámetro muy importante en la generación de deriva particularmente en caso de pulverización con gotas finas y muy finas. Las pérdidas al ambiente pueden continuar desde la superficie de las hojas y de los cultivos por volatilización (Magdalena et al., 2010).

Según estos mismos autores algunos de los factores relacionados a la ocurrencia de deriva son, características de pulverización: equipos y técnicas de pulverización, boquillas, presión y volumen; condiciones ambientales: temperatura, humedad relativa y viento y cuidados en la operativa de pulverización.

La temperatura y humedad relativa tienen un marcado efecto sobre la evaporación de las gotas asperjadas, mientras que la velocidad y dirección del viento afectan mayormente la deriva aerotransportada.

La volatilización representa el resultado global de todos los procesos físicos y químicos por los que el compuesto se transfiere de la solución del suelo y/o de la superficie de la planta a la atmósfera (Bedos et al., 2002). Por lo tanto, la molécula de pesticida que pasa desde su estado original a la fase de vapor se puede transportar fácilmente a la atmósfera y fuera de la zona tratada por corrientes de aire.

Una vez en la atmósfera, el pesticida puede ser transportado a través de largas distancias y volver a depositarse en la superficie (suelo, agua y plantas) por el viento (deposición seca) y/o por deposición húmeda (lluvia, rocío, nieve y niebla) y este herbicida puede, en la fase de vapor, contaminar el medio ambiente y alcanzar los organismos no objetivo (Gavrilescu, citado por Fanun, 2014).

Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiental. La presión de vapor es una propiedad característica de cualquier compuesto químico y se utiliza como un índice de la tendencia de una sustancia a evaporarse. Cuando aumenta la temperatura la presión de vapor también aumenta y con ello la velocidad de vaporización. La relación entre la presión y la solubilidad de un gas se expresa con una sencilla ecuación llamada ley de Henry, donde $H = [\text{presión vapor (mPa)} \times \text{peso molecular} \times 10^{-3} / \text{solubilidad en agua (ppm)}]$. En el cuadro 1, se presentan las características de clomazone según Senseman (2007) y su capacidad de volatilizarse.

Cuadro No.1. Características de clomazone para su volatilización.

Herbicida	peso molecular(g/mol)	presión de vapor (Pa)	temp. (C°)	H (atm.m ³ / mol)
clomazone	239,7	1,92 x10 ⁻²	25	4,03x10 ⁻⁸

Fuente: Senseman (2007).

Clomazone tiene una baja constante de la ley de Henry y la presión de vapor moderada, y por lo tanto puede volatilizarse desde suelos secos a húmedos.

Debido a su alta solubilidad en agua ($1,102 \text{ mg/L}^{-1}$) y su valor de K_{ow} relativamente bajo, se espera que clomazone se concentre dentro de la fase acuosa; por lo tanto, existen preocupaciones por los posibles impactos en los sistemas de agua potable y a partir de ellos, su volatilización (Byers et al., 1995).

La alta volatilidad del clomazone así como las particulares condiciones microclimáticas del sistema hacen que la deriva al momento de la aplicación así como la deriva secundaria por volatilización, que ocurre posteriormente desde el cultivo y desde el agua se constituyan en una problemática seria. Se conoce que la deriva de clomazone es responsable de daños a otros cultivos aledaños y al propio cultivo de arroz por deriva y/o volatilización en estados sensibles (Schreiber et al., 2015).

La volatilidad de diversas formulaciones de clomazone en suelo franco limoso se estudió tanto bajo el suelo húmedo y condiciones de lluvia simulada.

Mervosh et al., citados por Van Scoy et al. (2006), informaron de que cada formulación granular tienen diferente volatilización, por ejemplo, gránulos más pequeños de 20 a 30 mesh (medida granulométrica) producen una mayor volatilización que aquellos de 14 a 20 mesh ya que las primeras son más finas las gotas (menor medida milimétrica) y por tanto tienen mayor deriva en comparación a los gránulos de menor mesh (14 a 20) que tienen mayor medida milimétrica. Además, encontraron que el contenido de agua del suelo, afecta el flujo de volatilización en gran medida; suelos altamente saturados tienen como consecuencia un aumento de las velocidades de volatilización.

Otros resultados indicaron volatilización hasta 2 semanas después de la aplicación, tanto en la superficie o tratamientos aplicados incorporados al suelo, donde la aplicación superficial resultó en mayor volatilización. La presencia de precipitaciones aumentó la tendencia general del clomazone a volatilizarse (Thelen et al., citados por Van Scoy. et al., 2006).

Cao et al. (2013) mencionan que las reacciones de fotorreacción pueden ser la principal vía de disipación del clomazone desde las fuentes de agua, aunque alertan que los metabolitos formados son más polares que el principio activo y por tanto pueden lixiviarse más, con otro impacto en el compartimento agua.

A su vez el movimiento fuera del sitio de aplicación por vapores desde el suelo extremadamente húmedo se observó por Halstead y Harvey (1988). Tales vapores viajaron hasta 32 metros de la zona de aplicación según lo medido por la fitotoxicidad de girasol y trigo mediante la clorosis de las plantas

de estos cultivos. La tasa de aplicación fue un factor importante en la producción de efectos fitotóxicos a esta distancia. Sin embargo, la humedad del suelo y la velocidad del viento pueden haber contribuido al transporte de clomazone.

Mervosh et al. (1995) observaron el aumento de la volatilización con el aumento de la temperatura, pero no por aumento de la humedad del suelo.

Formulaciones tipo microencapsulado, como Gamit 360 CS®, puede proporcionar una nueva alternativa, más favorable para el medio ambiente que las formulaciones de herbicidas convencionales (concentrado emulsionable) como Gamit Star® y Gamit 500 EC®, disminuyendo la contaminación del medio ambiente (Kumbar y Aminabhavi, 2002).

Según Suave et al. (2006), las formulaciones encapsuladas son partículas que comprenden un núcleo interno que contiene el ingrediente activo y una membrana de recubrimiento, generalmente de naturaleza polimérica con un espesor variable. La mayor parte del ingrediente activo se mantiene en la formulación de manera inerte en la matriz o cerca de la superficie del suelo, siendo menos sujeto a la lixiviación, la degradación, la escorrentía y la volatilización (Vasilakoglou et al., 1997).

2.6 SINTOMATOLOGÍA

Los síntomas observados por clomazone en plantas tratadas, es la producción de nuevos tejidos completamente blancos (albino), rosa, violeta o amarillos por falta de pigmentos verdes (clorofila) (Rizzardì et al., citados por Severino, s.f.).

Otros estudios sobre el algodón susceptible (*Gossypium hirsutum* L.) mostraron la ralentización de clorofilia y la completa inhibición de la síntesis de carotenoides (Duke et al., citados por Van Scoy y Tjeerdema, 2014). Estos hallazgos indican que clomazone inhibe la síntesis de terpenos. En acuerdo con este autor, Soltani et al. (2004), observaron que las hojas con albinismo se deben especialmente a las parcelas tratadas con clomazone. En aquellas especies susceptibles, el clomazone disminuye la acumulación de pigmentos plastídios, produciendo plantas con decoloración.

2.7 SELECTIVIDAD EN ARROZ

Varios estudios han documentado daño al cultivo en forma de blanqueo de clomazone (Loux et al. 1989, Mervosh et al. 1995, Kirksey et al. 1996, Jordan et al. 1998, Cumming et al. 2002).

Esta lesión se debe a las características químicas únicas de clomazone incluyendo una relativamente alta solubilidad en agua (1100 mg/L^{-1}), alta presión de vapor ($19,2 \text{ mPa}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y sintomatología distintiva (Vencill, 2002).

Webster et al. (1999) informaron de una lesión 18% a los 7 días después de la emergencia de arroz con clomazone aplicada pre-emergente hasta un 15%, con una aplicación de $0,56 \text{ kg ha}^{-1}$ donde no hubo reducciones significativas en el rendimiento.

Talbert et al. (1999) documentaron blanqueo 7 días después del tratamiento (DAT) de hasta 60% cuando se aplicó clomazone pre-emergente de $0,45 \text{ kg ha}^{-1}$ con una reducción significativa en el rendimiento.

Si bien es nombrado que cuando se aplica clomazone según dosis de la etiqueta, el arroz se recupera de las lesiones causadas sin efecto en el rendimiento. Resultados de un experimento dieron un blanqueo del 35% dos semanas después del tratamiento pre emergente con clomazone a razón de $0,56 \text{ kg ha}^{-1}$ con retardo de la madurez y reducciones en el rendimiento observado a tasas más altas (Zhang et al., 2004).

En un experimento realizado por Acevedo (2006) no se observaron síntomas de toxicidad en las parcelas evaluadas. Al siguiente año, la mezcla de bispiribac-sodio + clomazone no ocasionó toxicidad al arroz en ninguna de las parcelas.

En otras ocasiones, autores han demostrado que clomazone puede causar "blanqueamiento" temporal al follaje del arroz, pero estos síntomas son temporales y no afectan el rendimiento de grano (Esqueda 2000b, Zhang et al. 2005). Por lo anterior, se podría asumir que las plantas susceptibles a este herbicida, o éste en conjunto con otros, se recuperan con el tiempo. Por ejemplo, en el cultivo de arroz puede manifestar un suave color blanquecino, que es reversible al poco tiempo y no altera el rendimiento del cultivo.

2.8 CONTROL DE MALEZAS

Según informes realizados por INIA (2010, 2011, 2012, 2013) las malezas son capaces de reducir el rendimiento del cultivo en alrededor de un

30%. La razón de esta pérdida es la competencia que se establece entre las poblaciones de malezas y las plantas de arroz por el espacio, al momento de la siembra, y por factores tales como luz, agua y nutrientes durante el ciclo de desarrollo.

Las malezas que crecen junto a las plantas de arroz son, en su mayoría, específicas de este cultivo, ya que normalmente proliferan en cultivos inundados durante la primavera y el verano. Son la excepción algunas especies del género *Echinochloa* que pueden crecer sin inundación y que, por lo tanto, pueden prevalecer en los sistemas de siembra en seco.

Entre las malezas más importantes, bajo el sistema de cultivo del arroz inundado del país, se destacan *Echinochloa crusgalli* y *E. oryzoides* (Poaceae), *Scirpus mucronatus* y *Cyperus difformis* (Cyperaceae), *Alisma plantago* y *Sagittaria montevidensis* (Alismataceae).

A estas malezas se debe agregar también el arroz rojo (*Oryza sativa*) que reduce la calidad industrial del grano, afectando la comercialización del producto y la producción de semillas.

Por otro lado, Smith, citado por Ottis y Talbert (2007), determinó que capín (*Echinochloa crusgalli*) es la maleza más competitiva con el arroz, a excepción del arroz rojo (*Oryza sativa* L.) que también es un gran competidor.

Clomazone, uno de los herbicidas más usados, con buenos niveles de eficiencia en el control de malezas del complejo capín (*Echinochloa spp.*) y otras gramíneas. Controla principalmente gramíneas anuales, y su acción es más limitada con malezas de hoja ancha y ciperáceas.

Es un herbicida que se aplica en pre emergencia o puede ser aplicado en postemergencia temprana mezclado con propanil, bispiribac o cyhalofop-butil, lo cual proporciona un control de malezas semejante al que se obtiene con dos aplicaciones de propanil. Se recomienda una dosis de 0.72 a 0.96 kg i.a./ha (Esqueda et al., 2013).

En INIA (2009, 2010, 2011, 2012), durante las evaluaciones de este herbicida sobre el control de capín, se generó información que demostró que la aplicación de clomazone utilizado en pre emergencia permite reducir de gran manera la población de esta maleza.

En el Uruguay el control de capín se realiza con aplicaciones de diferentes herbicidas, solo o en mezcla y en distintos momentos. Las aplicaciones se hacen desde preemergencia a postemergencia temprana,

siendo los herbicidas más utilizados, el clomazone, bispiribac, quinclorac, propanil y cyhalofop-butil (Saldain y Deambrosi, 2010).

Senseman et al., citados por Saldain et al. (2011), mostraron que la disponibilidad total de clomazone para el control de las plantas (arroz, capín y otras malezas) se incrementa con el aumento en la humedad del suelo independientemente del tipo de suelo estudiado. A su vez, Andrés y Machado, citados por Agostinetto et al. (2007), afirman que un suelo inundado con una lámina de agua es un método complementario al control químico de estas. No solo activa varios herbicidas pre emergentes sino que también actúa como barrera física para la emergencia de ciertas malezas en el cultivo. En la misma publicación, Carlesso et al. (1998) mencionan que el riego inmediatamente luego de la aplicación del herbicida al cultivo, mejoró el control de malezas, beneficiando el rendimiento del cultivo.

Estudios realizados anteriormente en Facultad de Agronomía sobre el efecto del herbicida sobre el control de *Echinochloa spp.* a cosecha, han demostrado que existen diferencias significativas para el factor dosis de clomazone ($p < 0,0001$), pero no existen diferencias para los diferentes manejos del baño ni la interacción entre ambos factores (Del Barrio y Techera, 2012). Estos autores demostraron que a medida que aumenta la dosis de clomazone, el control de capín fue superior. El máximo control fue de 4,5 puntos en una escala de 0 a 5, que se logró con una dosis de $0,83 \text{ kg/ha}^{-1}$ de clomazone.

En otros estudios de tesis realizados por Huber y Rodríguez (2011) también llegaron a las mismas conclusiones del efecto sólo de la dosis de clomazone en el control de capín sin efecto del factor momento del baño ni de su interacción con la dosis del herbicida. Los mismos llegaron a resultados similares, pero con un promedio relativamente menor de control comparado con los anteriores autores, donde se llega a un control con 3.8 puntos en la escala del 0 a 5 en apariencia visual.

También estimaron la dosis en la cual se alcanza el máximo valor para esta variable la cual fue de 674 g/ha^{-1} para ese año. Sin embargo, para años con condiciones ambientales similares a las presentadas para el mes de siembra del cultivo en ese experimento, una dosis de 480 g ha^{-1} de clomazone pre emergente fue suficiente para obtener un control completo del capín. La misma concentración fue utilizada en este trabajo, por lo cual se puede asumir que, si las condiciones son similares, se podría llegar a un control óptimo de la maleza.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 LOCALIZACIÓN

El trabajo fue realizado en invernadero de la Estación Experimental Mario A. Cassinoni (EEMAC, Facultad de Agronomía- Paysandú) durante el período setiembre a diciembre de 2015.

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTOS

El experimento se dispuso en diseño completo al azar, se estudió un factorial, siendo los factores de estudio, las condiciones de humedad del suelo (seco, saturado a los 6 días, saturado continuamente e inundado) y dos formulaciones del herbicida clomazone (concentrado emulsionable (CE) y micro cápsulas (ME)).

3.3 METODOLOGÍA Y CONDUCCIÓN DEL EXPERIMENTO

El experimento se realizó en invernadero en diferentes box de tamaño similar, 11 m³ aproximadamente, construidos con nylon grueso transparente y que eran mantenidos cerrados. La temperatura fue constante, de 28°C, durante todo el periodo experimental.

El suelo utilizado en el experimento fue calificado como franco arcillo limoso correspondiente a la unidad de suelos de la Estación Experimental Mario A. Cassinoni. El mismo fue caracterizado desde el punto de vista textural y materia orgánica (cuadro 2), el cual tiene como materiales generadores sedimentos limo-arcilloso según los resultados analíticos, perteneciente a la formación Fray Bentos.

Cuadro No. 2. Análisis de suelo según textura y materia orgánica.

No. muestra	identificación	Resultados		
121675-1			Textura	
	m.o. (%)	arcilla(%)	arena (%)	limo (%)
sin identificar	4.0	33	9	58

Fuente: LAAL (2016).

Se utilizó una concentración de herbicida equivalente de 480 g.ia.ha^{-1} , correspondiendo para la formulación CE a una dosis comercial de 1 L/ha y a la formulación ME (360 g/l) a 1.33 L/ha de producto comercial.

El herbicida fue aplicado sobre 2 macetas completas con tierra, las mismas tenían una superficie de 43,4 cm x 53,5cm, es decir, $0,233\text{m}^2$ y 10 cm de altura cada una, con 5,8 kg aproximadamente de suelo limpio de malezas. Luego de hacer la solución con la dosis correspondiente, se aplicó el herbicida con pulverizador manual sobre toda la superficie de tierra de cada maceta asperjando en forma homogénea cada una de las formulaciones en sus respectivos box.

En el caso de los tratamientos con riego, se mantuvieron en iguales condiciones desde el día de la aplicación hasta el final del experimento. En el caso de los tratamientos inundados se mantuvieron con lámina de agua en superficie.

La colecta del herbicida se realizó mediante muestreadores pasivos, esponjas de poliuretano, metodología previamente validada. Las esponjas tenían 10cm de diámetro aproximadamente. Estas fueron colocadas sobre dos aros de alambre de 62cm de diámetro con las esponjas, a 70 cm de altura dispuestos por encima de dos macetas en cada tratamiento (figura 2).

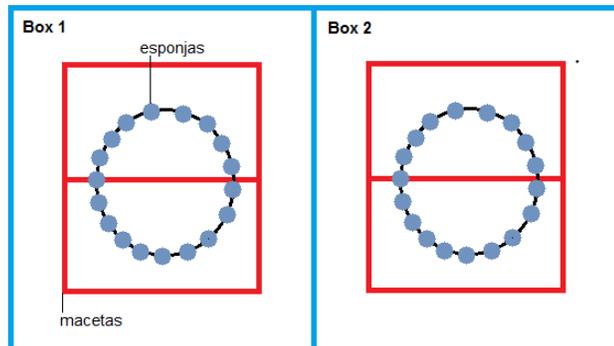


Figura 2. Disposición de los colectores sobre las macetas con aplicación de clomazone.

3.4 DETERMINACIONES

La evaluación de clomazone en aire se hizo mediante el método continuo de recolección donde se colocaron todos los colectores en el tiempo cero desde la aplicación. Las esponjas fueron retiradas a las 8, 24, 72, 144, 168 y 336 horas post- aplicación, por cada tiempo de evaluación se tomaron 3 esponjas, consideradas repeticiones.

Luego de retirados los muestreadores, se colocaron en placas de petri de vidrio envueltas en papel film para evitar la pérdida de producto, ya que fueron colocados en freezer a -20°C hasta su determinación analítica. La determinación analítica de clomazone se realizó en HPLC-MS/MS, a partir de una muestra del colector, luego de extracción con metanol y de la concentración y re dilución con acetonitrilo. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de análisis de contaminantes traza del Departamento de Química del Litoral.

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico en aire de clomazone en las esponjas de poliuretano, se hizo para cada tiempo de evaluación considerando la factorial riego y tipo de formulación herbicida. Se efectuó la prueba de comparación de medias a través del test de Tukey (0.05).

El modelo usado fue:

$$Y_{ij} = \mu + T_i + H_j + TH_{ij} + \varepsilon_{ij}$$

Donde:

Y = variable de respuesta (efecto de deriva de clomazone)

μ = media poblacional

i = condición de humedad de suelo

j = formulación herbicida

TH = efecto interacción humedad suelo y formulación

ε_{ij} = error experimental

Se analizaron las curvas para las distintas combinaciones de interés siguiendo un modelo de regresión lineal y cuadrática, modelizando la heterogeneidad de pendientes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta en el cuadro 3 el resumen del análisis de varianza de los principales efectos de humedad del suelo y tipo de formulación del herbicida y sus interacciones para todas las horas de evaluación.

Cuadro No. 3. Resumen del análisis de varianza de los principales efectos y sus interacciones para cada hora de evaluación

Hora	8	24	72	144	168	336
Formulación	0,0037	0,3513	0,1011	0,6631	0,4675	0,904
Humedad de suelo	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,001
Formulación x humedad de suelo	< 0,0001	0,0005	0,4352	0,9869	0,9816	0,9846

Inicialmente, a las 8 y 24 hs, la cantidad de clomazone en aire presentó variación con las variables formulación y humedad de suelo (cuadro 4).

Cuadro No. 4. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) para la interacción humedad de suelo por formulación herbicida para la evaluación de la hora 8 y 24

	hora 8		hora 24	
	CE	ME	CE	ME
Seco	297,63 cd	146,7 d	381,87 d	204,27 d
Saturado	1274,24 b	2183,63 a	1655,73 b	2156,46 a
saturado a los 6 días	346,05 cd	264,26 cd	358,8 d	365,41 d
Inundado	464,03 cd	677,15 c	1107,45 c	536,2 cd

Letras minúsculas compara medias dentro de cada hora de evaluación (Tukey 0.05). Letras iguales indican que no hay diferencias significativas en ambos factores.

En ambas evaluaciones, a las 8 y 24 horas de aplicado el producto, para ambos tipos de formulación el comportamiento de deriva de suelo saturado con respecto a las demás condiciones de humedad fue relativamente similar.

Por otra parte, en ambos tiempos desde la aplicación con respecto a la formulación para el suelo saturado siempre, la formulación ME presentó diferencias significativas respecto a CE, siendo mayor la volatilización.

Este resultado no era el esperado, ya que en anteriores trabajos de investigación se demostró que la formulación CE presentó mayores valores de volatilización que ME, presentando resultados contradictorios. Esto podría estar explicado por el efecto de temperatura, ya que en los anteriores experimentos se evaluaron en temperaturas menores (17°C y 21°C) comparado a 28°C en este trabajo.

En las otras condiciones de humedad de suelo (seco, saturado a los 6 días e inundado) no se constataron diferencias entre formulaciones.

Como se aprecia en las figuras 3 y 4, para cada formulación la volatilización fue mayor y diferente significativamente para el suelo saturado (a 8 y 24 hs).

En el caso de la evaluación a las 8 horas, la formulación ME volatilizó en suelo saturado 15 veces más que en seco, 8 veces más que en saturado a los 6 días y 3 veces más que en inundado.

En el caso de la formulación CE se repite el mismo resultado, donde el suelo saturado es donde se observa mayor volatilización. A diferencia del resultado anterior, para esta formulación se puede ver que hay menos diferencias entre los valores de concentración clomazone en aire. La volatilización fue 4,5 veces menor comparado al suelo saturado, 3,5 veces para suelo saturado a 6 días y 2,5 veces para suelo inundado.

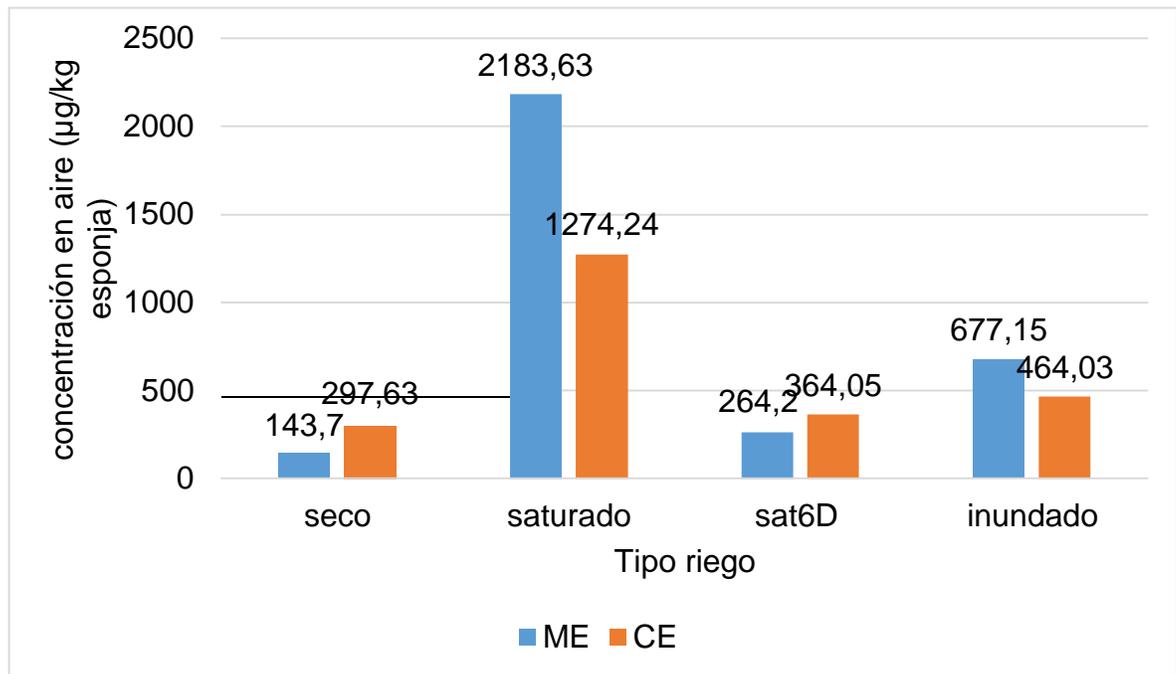


Figura 3. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) a las 8 horas de evaluación según la interacción de variables formulación y humedad del suelo

A las 24 horas (figura 4), la volatilización de ME en suelo saturado fue 11, 6 y 4 veces mayor que suelo seco, saturado a los 6 días e inundado respectivamente. Con respecto a la formulación CE fueron 4,5; 4 y 1,5 veces mayor la concentración de clomazone en aire en suelo saturado que suelo seco, saturado a los 6 días e inundado respectivamente.

Esto indica que la presencia de agua en suelo acelera la volatilización de clomazone al ambiente, siendo esta liberación superior por hora, un 87% y 82% para ME y CE respectivamente en las primeras 8 horas. Para las 24 horas como puede verse en el gráfico, la concentración de clomazone en aire en suelo saturado comparado a suelo seco es de 90% y 76% mayor respectivamente.

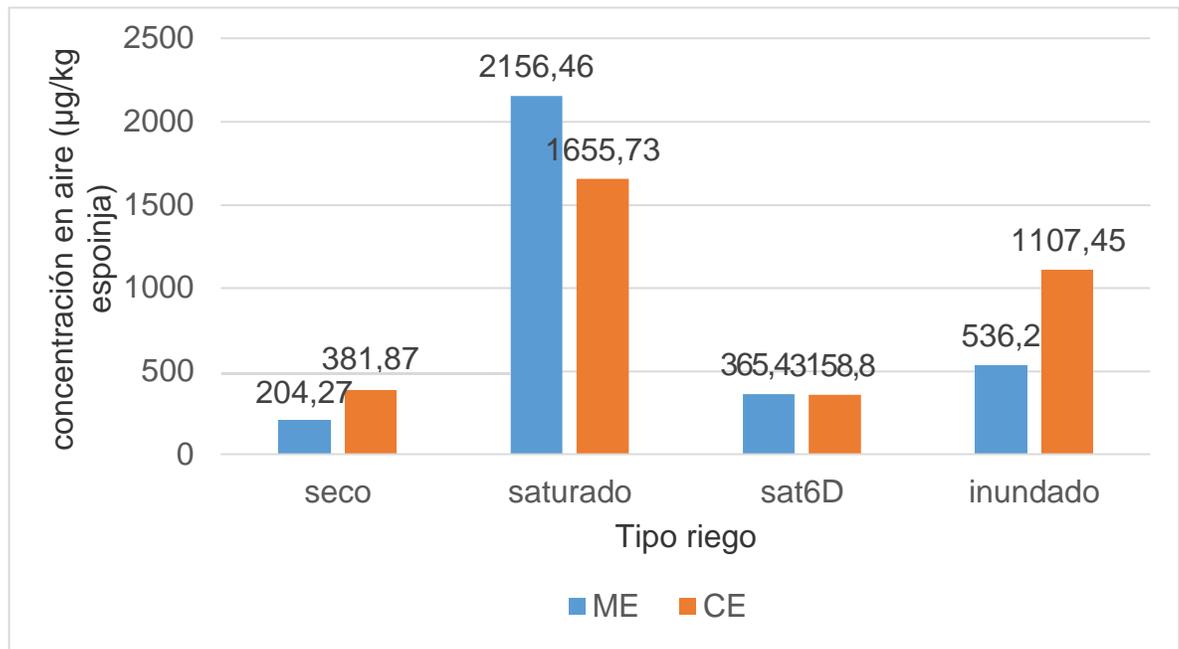


Figura 4. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) a las 24 horas de evaluación según la interacción de variables formulación y riego

Para los demás horarios de evaluación a partir de las 24 horas, la concentración de clomazone colectada en aire no presentó diferencias significativas ni interacción para las variables de estudio en suelo seco, saturado a los 6 días e inundado. La humedad de suelo fue la única variable que dio diferencias significativas de concentración del producto en aire en todos los horarios, indicando la ausencia de efecto de la formulación en la volatilización para estas condiciones. Las medias se presentan en el cuadro 5 y figura 5. Para todos los horarios la volatilización fue mayor en el tratamiento de suelo saturado, por tanto, la aplicación del herbicida en esas condiciones favorecería las pérdidas desde el compartimento suelo al aire. Este efecto no se pudo comprobar para la última evaluación porque el dato fue perdido.

Aun cuando no se puede comparar entre horarios, el comportamiento entre condiciones de humedad fue similar. Mayor volatilización en suelo saturado, seguido de suelo inundado. Cuando el suelo presentaba una lámina de agua, la volatilización cuantificada en las esponjas fue sensiblemente menor y en algunos horarios (144 y 336 horas post aplicación) sin diferencias con la obtenida en suelo seco. Es importante destacar que la bibliografía menciona que la vida media del clomazone en agua es 50% menor que en suelo (Quayle et al., 2006). Por lo tanto, la explicación de que la volatilización en suelo

inundado fuera menor que en suelo saturado e igual significativamente a saturado a los seis días y seco es probablemente por causa de la vida media del herbicida.

Cuadro No. 5. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) por hora según efecto de la humedad en suelo

	hora 72	hora 144	hora 168	hora 336
seco	197,63 c (163,68)	468,90 b (424,71)	174,53 c (161,07)	146,78 a (381,14)
saturado	3966,14 a (146,40)	6168,56 a (300,32)	5768,46 a (144,07)	s/d
saturado 6 días	514,41 bc (146,40)	s/d	513,30 c (144,07)	1149,73 a (340,90)
inundado	1052,75 b (163,68)	1107,12 b (300,32)	1424,03 b (144,07)	1220,67 a (340,90)

Letras compara medias para cada hora de evaluación (Tukey 0.05). s/d= sin dato. Números entre paréntesis indican desvío estándar.

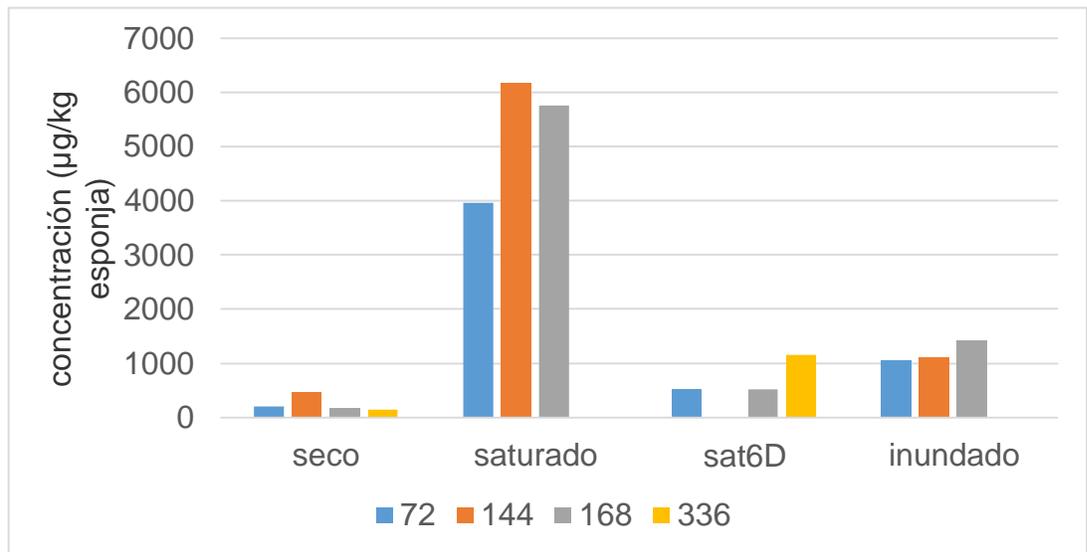


Figura 5. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) por tiempo de evaluación a partir de las 72 horas según efecto de humedad en suelo

En lo que respecta a la variable formulación, no se encontraron diferencias en las fechas de evaluación posteriores a las de 24 horas (cuadro 6). A pesar de los datos faltantes, los resultados indican rango de volatilización muy similar en valores absolutos.

Cuadro No. 6. Clomazone en aire ($\mu\text{g}/\text{kg}$ esponja) según efecto de la formulación para cada hora de evaluación

	hora 72	hora 144	hora 168	hora 336
CE	1296.46 a (109.80)	s/d	2025.44 a (108.05)	s/d
ME	1569.01 a (109.80)	2517.99 a (245.21)	1914.73 a (101.87)	1695.57 a (269.51)

Letras minúsculas compara medias dentro de cada hora de evaluación (Tukey 0.05). s/d= sin dato. Números entre paréntesis indican desvío estándar.

Analizando los datos de la evolución de la liberación de clomazone al aire en el tiempo, desde la aplicación y hasta la última evaluación y en respuesta a los factores principales, el análisis estadístico (cuadro 7) determinó que el riego ocasionaba una liberación diferente en el tiempo ($p = < 0.05$) con efecto cuadrático, no habiendo ajuste para el tipo de formulación ni para la interacción de ambas variables.

Cuadro No. 7. Resumen del análisis de varianza de los efectos principales y sus interacciones por hora transcurrida desde aplicación a la última evaluación

variable	p- valor
formulación x hora	0.64
formulación x hora ²	0.98
humedad x hora	0.0001
humedad x hora ²	0.0007
formulación x humedad x hora	0.90
formulación x humedad x hora ²	0.99
componente cuadrático inundado siempre	0.05
componente cuadrático saturado siempre	0.0001
componente cuadrático saturado solo a los 6 días	0.48
componente cuadrático seco siempre	0.87

A partir de los efectos significativos se calcularon los interceptos y las pendientes de cada curva de acumulación de clomazone en aire, para el factor riego, que fue el único significativo (cuadro 8).

Cuadro No. 8. Ajustes de las curvas para los distintos niveles del factor humedad del suelo

	inundado	saturado siempre	saturado solo día 6	seco siempre
Intercepto	600.34	1113.86	351.43	264.92
pendiente lineal	6.7146	48.0592	0.3735	-0.8276
pendiente cuadrático	-0.01449	-0.1098	0.005856	0.001412

A partir de estos valores se confeccionaron las curvas de volatilización de clomazone en el tiempo (figuras 6 y 7).

Usando la derivada del modelo se calculó para cada nivel de humedad de suelo, la hora en el que se da el máximo de volatilización, en el caso de suelo inundado, el máximo ocurrió a las 231 horas siendo el máximo volatilizado 1378 unidades como concentración de clomazone en aire, mientras que en el suelo saturado siempre el máximo ocurrió a las 220 horas, con un valor de 6372 unidades de concentración del ingrediente activo en aire (figura 7). En ambos casos a partir de ese momento no hay más acumulación de clomazone porque

comenzó a degradarse el herbicida, en el caso del suelo saturado a una tasa más acelerada.

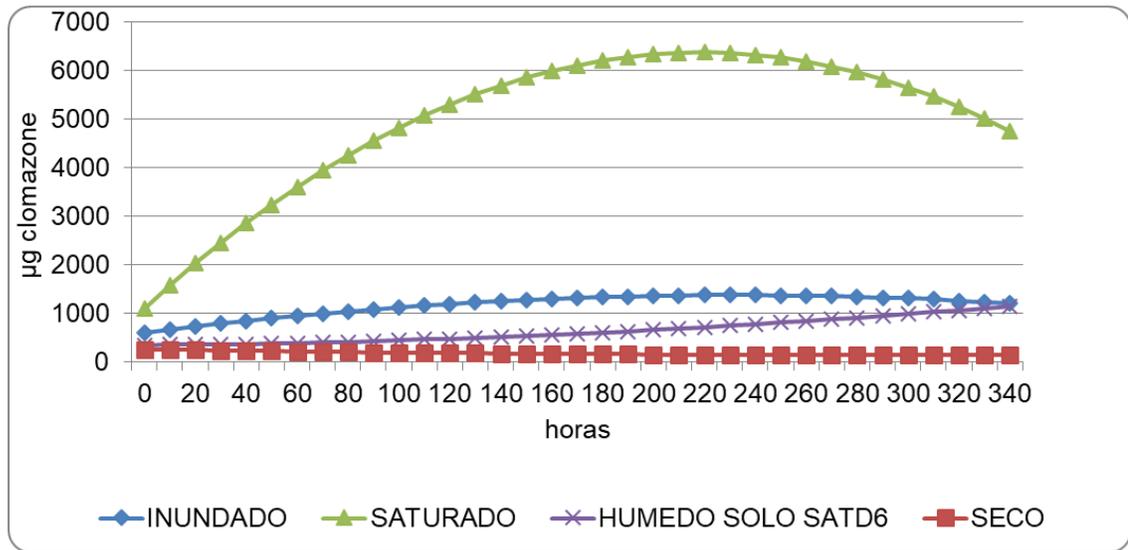


Figura 6. Volatilización de clomazone (μg) ajustado para el tiempo de evaluación para las condiciones de suelo inundado siempre, húmedo y saturado a los 6 días y seco siempre

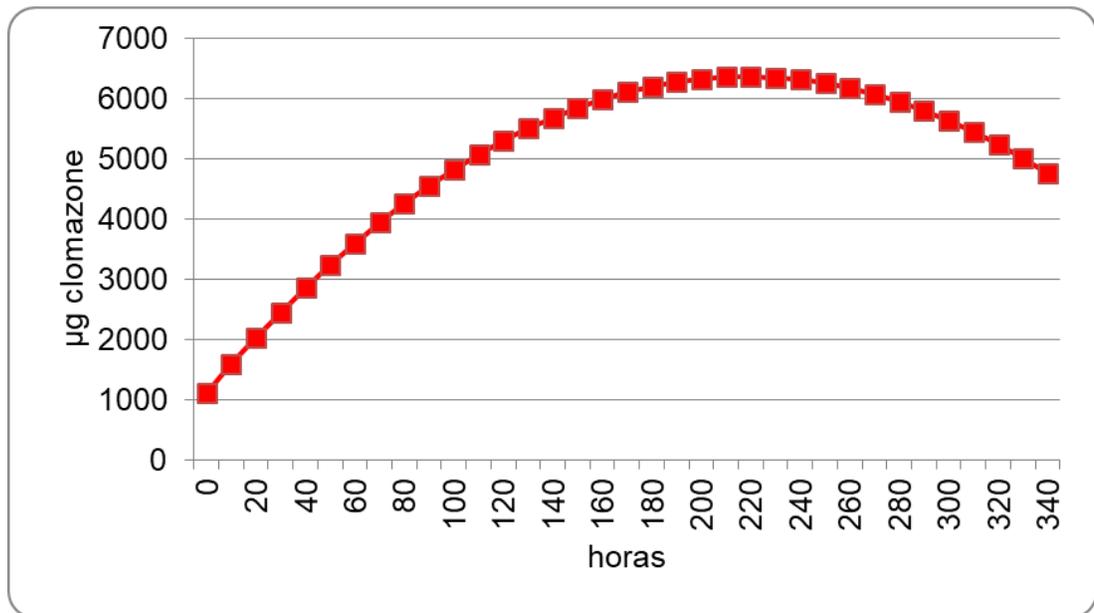


Figura 7. Volatilización de clomazone (μg) ajustado para el tiempo de evaluación para las condiciones de suelo saturado siempre

La presencia de agua en suelo aceleró la volatilización de clomazone al ambiente, siendo esta liberación 8 veces superior por hora, con respecto al suelo seco, concordando con datos de la bibliografía anteriormente mencionados según Halstead y Harvey (1988), Byers et al. (1995), Thelen et al., citados por Van Scoy et al. (2006), Schreiber et al. (2015).

Mientras que la presencia de una lámina de agua sobre la superficie disminuyó la pérdida del clomazone por volatilización, esto podría estar explicado por la mayor degradación del herbicida en agua que en suelo, porque es mediada por rayos ultravioletas y la incidencia de estos en lámina, es mayor que en solución de suelo.

Los ajustes de la evolución de la volatilización del herbicida por hora transcurrida, hasta las 336 horas para el factor humedad de suelo, indican que cada hora transcurrida cuando el suelo está seco no hubo incremento en la concentración de clomazone en aire ($-0.83 \mu\text{g}$), sino que fue absorbido por el suelo, mientras que con suelo saturado a capacidad de campo el incremento fue de $48.06 \mu\text{g}$ de concentrado. Cuando la aplicación se realizó sobre suelo saturado, la volatilización de clomazone al aire fue superior que cuando se realiza sobre suelo seco. Cuando el suelo sólo se regó a los 6 días y fue inundado, la volatilización máxima de clomazone respecto a suelo saturado fue

menor. Por ende, no es conveniente la aplicación de clomazone luego de intensas lluvias o cuando el suelo esté saturado de agua.

El contenido de humedad en suelo no es pasible de manejo, considerando que pueden ocurrir precipitaciones antes o después de la aplicación del herbicida y que por el tipo de suelo y de drenaje que tiene, quede saturado parcialmente. Incluso si estuviera seco el suelo, un riego (baño) al cultivo que se utiliza como medida de manejo para asegurar la actividad del herbicida y la uniformidad en la emergencia e implantación del cultivo colocaría el herbicida en condiciones de máxima volatilización.

5. CONCLUSIONES

La volatilización de clomazone en condiciones de ambiente controlado, cerrado y a 28°C, fue acumulativo en el tiempo hasta los 7 días aproximadamente, llegando a un máximo de concentración en aire que luego disminuye. Por lo tanto, temperaturas más elevadas que su presión de vapor a 25°C posiblemente podrían acelerar los procesos de pérdidas por volatilización.

La liberación de clomazone por hora hasta los 7 días fue dependiente del contenido de humedad del suelo como factor principal en este trabajo. Por lo tanto, se puede afirmar que la humedad del suelo es el factor principal que produce una mayor liberación del principio activo al ambiente luego de ser aplicado.

La variable formulación no presentó un ajuste en la liberación por hora, por lo cual no resultó un factor determinante de la volatilización en estas condiciones.

6. RESUMEN

Este trabajo de tesis fue realizado en la Estación Experimental Mario A. Cassinoni en la ciudad de Paysandú en el período 2015-2016. El objetivo fue evaluar la cantidad de ingrediente activo clomazone en aire para las diferentes combinaciones de tratamientos según formulación y humedad del suelo en diferentes momentos de evaluación, a una temperatura constante de 28°C. Los tratamientos fueron constituidos por dos factores, humedad en suelo (seco, riego el día de aplicación, riego a los 6 días de aplicado e inundado el día de aplicación) y formulaciones de herbicida (concentrado emulsionable y micro cápsulas), aplicados a una dosis equivalente a 480 g.i.a/ha. Los tratamientos fueron aplicados sobre suelo descubierto en recipientes que se mantuvieron en condiciones cerradas y controladas. La colecta de clomazone se realizó en esponjas de poliuretano colocadas en soporte sobre los recipientes aplicados, las que fueron todas colocadas inmediato a la aplicación y retiradas a los diferentes tiempos de colecta, 8, 24, 72, 144, 168 y 336 horas luego de la aplicación. La determinación analítica de clomazone se realizó en HPLC-MS/MS, a partir de una muestra del colector, luego de extracción con metanol y de la concentración y re dilución con acetonitrilo. Dichos análisis fueron realizados en el Laboratorio de análisis de contaminantes traza del Departamento de Química del Litoral. El análisis estadístico del clomazone en las esponjas de poliuretano, se hizo para cada tiempo de evaluación considerando el factorial riego y el tipo de formulación del herbicida, realizándose pruebas de comparación de medias a través del test de Tukey (0.05). Por otra parte, se analizó la volatilización en el tiempo, a través de un modelo de regresión simple ajustándose a un modelo cuadrático. Los resultados demostraron que no hubo efectos de la variable formulación en todos los momentos evaluados, mientras que para la variable humedad del suelo si se detectaron diferencias significativas. Con respecto a la interacción de humedad del suelo y tipo de formulación, únicamente se observaron efectos en los dos primeros momentos de evaluación, 8 y 24 horas, no siendo significativo para los restantes momentos. La humedad del suelo fue el factor principal que produjo la mayor liberación del principio activo al ambiente luego de ser aplicado. Por otro lado, la variable formulación no presentó un ajuste en la liberación por hora, por lo cual no se considera un factor determinante de la volatilización en estas condiciones. Se detectaron los máximos valores de volatilización de clomazone en aire en suelo saturado siempre entre las 200 y 240 horas con un máximo aproximadamente de 6300 unidades de concentración en aire, donde luego desciende paulatinamente su concentración hasta las 336 horas.

Palabras clave: *Oryza sativa*; Arroz; Clomazone; Volatilización; Deriva secundaria; Formulación; Humedad suelo; Momento del baño; control de capín; *Echinochloa spp.*

7. SUMMARY

This thesis work was carried out at the Mario A. Cassinoni Experimental Station in the city of Paysandú in the 2015-2016 period. The objective is to evaluate the amount of active ingredient clomazone in air for the different combinations of treatments according to formulation and soil moisture at different times of evaluation, at a constant temperature of 28 ° C. The treatments were constituted by two factors, soil moisture (dry, irrigation on the day of application, irrigation at 6 days after application and flooded on the day of application) and two formulations of herbicide, emulsifiable concentrate and micro capsules, applied at a dose equivalent to 480 g / ha. The treatments were applied on bare soil in containers that were kept in closed and controlled conditions. Clomazone collection was carried out in polyurethane sponges placed in support on the applied containers, which were all placed immediately to the application and removed at different collection times, 8, 24, 72, 144, 168 and 336 hours after the application. The analytical determination of clomazone was performed in HPLC-MS / MS, from a sample of the collector, after extraction with methanol and the concentration and re-dilution with acetonitrile. These analyzes were performed in the Trace Contaminant Analysis Laboratory of the Department of Chemistry of the Coast. The statistical analysis of clomazone in polyurethane sponges was done for each evaluation time considering the irrigation factor and type of herbicidal formulation, comparing means tests using the Tukey test (0.05). On the other hand, the volatilization in time was analyzed, through a simple regression model adjusting to a quadratic model. The results showed that there were no effects of the formulation variable at all times evaluated, while for the variable soil moisture if significant differences were detected. With respect to the interaction of soil moisture and type of formulation, only observed effects in the first two evaluation moments, 8 and 24 hours, not being significant for the remaining moments. Soil moisture was the main factor that produced the greatest release of the active ingredient to the environment after being applied. On the other hand, the formulation variable did not show an adjustment in the release per hour, so it is not considered a determining factor of Volatilization under these conditions. The maximum volatilization values of clomazone in air were detected in saturated soil always between 200 and 240 hours with a maximum of approximately 6300 µg in air, where its concentration gradually decreases until 336 hours.

Keywords: *Oryza sativa*; Rice; Clomazone; Volatilization; Secondary drift; Formulation; soil moisture; Bath time; Bonnet control; *Echinochloa spp* .

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Acevedo, Q.; H. 2000. Tolerancia de especies cucurbitáceas a herbicidas suelo-activos aplicados en PSI (presembrado incorporados) y en PREE (preemergencia del cultivo). (en línea). Santiago de Chile, Universidad Católica de Chile. Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal. s.p. Consultado 22 jul. 2016. Disponible en http://agris.fao.org/agris-search/search.do?request_locale=es&recordID=CL2001000595&sourceQuery=&query=&sortField=&sortOrder=&agrovocString=&advQuery=¢erString=&enableField
2. Agostinetto, D.; Galon, L.; Moraes, P. V. D.; Tironi, S. P.; Dal magro, T.; Vignolo, G. K. 2007. Interferência de capim-arroz (*Echinochloa* spp.) na cultura do arroz irrigado (*Oryza sativa*) em função da época de irrigação. *Planta Daninha*. 25 (4):689-696.
3. Alfaro, P. R. 2013. Herbicidas asociados a la caña de azúcar y su potencial de contaminación del medio ambiente. (en línea). San José, Costa Rica. Departamento de Investigación y Extensión DIECA. Programa de Agronomía. pp.13-63. Consultado 3 ago. 2016. Disponible en <https://es.scribd.com/document/266442832/Herbicidas-Asociados-Al-Cana-de-Azucar-y-Su-Potencial-de-Contaminacion-en-El-Medio-Ambiente-1501114922>
4. Barrio Bachino, P. J.; Techera Méndez, L. C. 2012. Efecto del momento del baño y la aplicación de clomazone en preemergencia en el control del capín (*Echinochloa* spp.). Tesis. Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Agronomía. 99 p.
5. Byers, M. E.; Tyess, D.; Antonious, G. F.; Hilborn, D.; Jarret, L. 1995. Monitoring herbicide leaching in sustainable vegetable culture using tension lysimeters. *Bull Environmental Contamination Toxicology*. 54:848-854.
6. Cao, J.; Diao, X. P.; Hu, H. Y. 2013. Hidrolysis and Photolysis of herbicide Clomazone in aqueous solutions and natural water under abiotic conditions. *Journal of Integrative Agriculture*. 12 (11):2074-2082.

7. Carlomagno, M. 2013. Desarrollo de inmunoensayos para el monitoreo de clomazone y quinoclorac en el cultivo de arroz. Tesis Doctorado. Montevideo, Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Química. 67 p.
8. Cumming, J. P.; Doyle, R. B.; Brown, P. H. 2002. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. *Weed Science*. 50:405-409.
9. Esqueda Esquivel, V.; Tosquy Valle, O. 2000. Control de malezas en arroz de temporal con clomazone, solo y en mezcla con propanil y 2-4 D. (en línea). *Agronomía Mesoamericana*. 11 (1):51-56. Consultado 3 ago. 2016. Disponible en <http://revistas.ucr.ac.cr/index.php/agromeso/article/view/17343/16825>
10. 2013. Control de *Echinochloa colona* (L) link, resistente a propanil y *Cyperus iria* L. link en arroz (*Oryza sativa* L.). (en línea). *Universidad y Ciencia*. 29 (2):113-121. Consultado 4 ago. 2016. Disponible en http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0186-29792013000200002
11. Halstead, S. J.; Harvey, R. G.; 1988. Effect of rate and carrier on clomazone movement off-site. *Weed Technology*. 2 (2):179-182.
12. Huber García, H.; Rodríguez Suárez, P. 2011. Efecto del momento del baño y la aplicación de clomazone en preemergencia en el control del capín (*Echinochloa* spp.) Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Agronomía. pp. 35-60.
13. Kana, R.; Spundova, M.; Ilik, P.; Lazar, D.; Klem, K.; Tomek, P.; Naus, J.; Prasil, O.; 2004. Effect of herbicide clomazone on photosynthetic processes in primary barley (*Hordeum vulgare* L.) leaves. *Pest Biochemical Physiology*. 78 (3):161-170.
14. Laboratorio Analítico Agro Industrial, UY. 2016. Análisis de suelo según textura y material orgánica. Paysandú, Uruguay. s.p.
15. Liu, S.Y.; Shocken, M.; Rosazza, J. 1996. Microbial transformations of clomazone. *Agriculture Food Chemistry*. 44: 313-319.

16. Magdalena, J. C.; Castillo, H. B.; Di Prinzio, A.; Hommer, B. I.; Villalba, J. 2010. Tecnología de aplicación de agroquímicos. Buenos Aires, Argentina, INTA. 196 p.
17. Mendes Pereira, G. 2016. Comportamento do clomazone en solos tropicais. Tesis Ing. Agr. Viçosa Minas Gerais, Brasil. Universidade Federal de Viçosa . 84 p.
18. Mervosh, T. L.; Sims, G. K.; Ellsworth, T. R. 1995. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *Agriculture Food Chemistry*. 43: 537-543.
19. Mills, J. A.; Witt, W. W.; Barrett, M. 1989. Effects of tillage on the efficacy and persistence of clomazone in soybean (*Glycine max*). *Weed Science*. 37 (2):217-222.
20. Monquero, P. A.; Binha, D. P.; Amaral, L. R.; Silva, P. V.; Silva, A. C.; Ignacio, E. N.; 2008. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. *Planta Daninha*. 26 (3):685-691.
21. Noldin, J. A.; Hermes, L. C.; Fay, E. F.; Eberhardt, D. S.; Rossi, M. A. 2001. Persistência do herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura do arroz irrigado, sistema pré-germinado. *Planta Daninha*. 19 (3):401-408.
22. O'Barr, J.; McCauley, G.; Bovey, R.; Senseman, S.; Chandler, J. 2007. Rice Response to Clomazone as Influenced by Application Rate, Soil Type, and Planting Date. *Weed Technology*. 21 (1):199-205.
23. Ottis, B. V.; Talbert, R. E. 2007. Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) control and rice density effects on rice yield components. *Weed Technology*. 21 (1):110-118.
24. Quayle, W. C.; Oliver, D. P.; Zrna, S. 2006. Field Dissipation and Environmental Hazard Assessment of clomazone, molinate and thiobencarb in Australian rice culture. *Agriculture Food Chemistry*. 54 (19): 7213-7220.
25. Rizzardi, M. A.; Vargas, L.; Roman, E. S.; Kissman, K. 2004. Aspectos gerais do controle de plantas. In: Vargas, L.; Roman, E. S. eds

Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves, EMBRAPA, Pelotas, Brasil. Uva e Vinho. pp. 105-144.

26. Roel Dellazopa, A.; Flores, C. A.; Hiroo Saito, C.; Hellnvig Zarnott, D.; Musitelli Andreasen, D.; Amorim Da Costa, F.; Evia Piccioli, G.; Rodriguez De Almeida, I. 2010. Sustentabilidade socioambiental da Bacia Lagoa Mirim. (en línea). Pelotas, Brasil, EMBRAPA. Clima Temperado. pp.170-179. Consultado 2 ago. 2016. Disponible en <https://www.embrapa.br/clima-temperado/busca-de-publicacoes/-/publicacao/912638/sustentabilidade-socioambiental-da-bacia-da-lagoa-mirim>
27. Saldain, N.; Deambrosi, E. 2010. Manejo de malezas. In: Arroz: resultados experimentales 2010-2011. Montevideo, INIA. cap. 5, pp. 3-16 (Actividades de Difusión no. 611).
28. Saldain, N.; Sosa, B.; Barrio, P.; Techera, L. 2011. Manejo de malezas. In: Arroz: resultados experimentales 2010-2011. Treinta y tres, INIA. cap. 5, pp. 7-19 (Actividades de Difusión no. 651).
29. Santos, F. M.; Marchesan, E.; Machado, S. L. O.; Avila, L. A.; Zanella, R.; Gonçalves, F. F. 2008. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado1. Planta Daninha. 26 (4):875-881.
30. _____.; Sosa, B.; Huber, H.; Rodríguez, P. 2010. Manejo de malezas. In: Arroz: resultados experimentales 2009-2010. Montevideo, INIA. cap. 5, pp. 30-40 (Actividades de Difusión no. 611).
31. _____.; _____.; _____.; _____.; 2011. Manejo de malezas. In: Arroz: resultados experimentales 2010-2011. Montevideo, INIA. cap. 5, pp. 23-26 (Actividades de Difusión no. 651).
32. _____.; _____.; _____.; _____.; 2012. Manejo de malezas. In: Arroz, evaluación de clomazone microencapsulado aplicado en preemergencia y postemergencia temprana para control de capín: resultados experimentales 2010-2011. Montevideo, INIA. cap. 5, pp. 3-8 (Actividades de Difusión no. 686).

33. _____.; _____.; _____.; _____.; 2013. Manejo de malezas. In: Arroz: resultados experimentales 2012-2013. cap. 5, pp. 15-20 (Actividades de Difusión no. 713).
34. Schreiber, E. F.; Avila. L. A.; Scherner, A.; Gehrke, V. R.; Agostinetto, D. 2015. Volatilidade de diferentes formulações do herbicida clomazone. (en línea). Planta Daninha. 33 (2):315-321. Consultado 3 oct. 2016. Disponible en http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582015000200315
35. Senseman, S. A. 2007. Herbicide handbook. 9th. ed. Lawrence, Weed Science Society of América. 458 p.
36. Soltani, N.; Shropshire, C.; Cowan, T.; Sikkema, P. 2004. White bean sensitivity to preemergence herbicides. Weed Science Technology. 18 (3):675-679.
37. Suave, J.; Dall'agnol, E. C.; Pezzin, A. P.; Silva, D. A.; Meier, M. M.; Soldi, V. 2006. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. Health Environmental. 7 (2):12-20.
38. Taurino Mattos, M. 1996. Degradação do herbicida clomazone por uma especie de pseudomonas isolada de um planosolo cultivado com arroz irrigado. Tesis Posgrado Ing. Agr. Río Grande do Sul, Brasil. Universidade Federal Do Río Grande Do Sul. Faculdade de Agronomía. 155 p.
39. Tenbrook, P. L.; Tjeerdema, R. S. 2006. Biotransformation of clomazone in rice (*Oryza sativa*) and early watergrass (*Echinochloa oryzoides*). Pesticide Biochemical Physiology. 85 (1):38-45.
40. Thelen, K. D.; Kells, J. J.; Penner, D. 1988. Comparison of application methods and tillage practices on volatilization of clomazone. Weed Technology. 2: 323-326.
41. Tomco, P. L.; Holstege, D. M.; Zou, W.; tjeerdema, R. S. 2010. Microbial degradation of clomazone under simulated California rice field conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 58 (6):3674-3680.

42. _____.; _____.; 2012. Photolytic versus microbial degradation of clomazone in a flooded California rice field soil. *Pesticide Management Science*. 68 (8):1141-1147.
43. Van Scoy, A. R.; Tjeerdema, R. S. 2014. Environmental Fate and Toxicology of Clomazone. *In*: Whitacre, D. ed. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. V. 229. Cham, Springer. pp. 36-48.
44. Vasilakoglou, I. B.; Eleftherohorinos, I. G. 1997. Activity, adsorption, mobility, efficacy, and persistence alachlor as influenced by formulation. *Weed Science*. 45(4):579-585.
45. Villalba, J.; Collazo, M.; Besil, N.; Rezende, S.; Cesio, V. 2018. *In*: Arroz, deposición de clomazone en cultivo de arroz y la volatilización posterior a la aplicación: resultados experimentales 2015- 2016. Montevideo, INIA. pp. 78-80 (Actividades de Difusión no. 246). Consultado 12 set. 2016. Disponible en <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/11223/1/ST-246-Agosto2018.pdf>
46. Webster, E. P.; Baldwin, F. L.; Dillon, T. L. 1999. The potential for clomazone use in rice (*Oryza sativa*). (en línea). *Weed Technology*. 13 (2):390-393. Consultado 10 oct. 2016. Disponible en <https://www.cambridge.org/core/journals/weed-technology/article/potential-for-clomazone-use-in-rice-oryza-sativa/5A05261746672DC9C333818C4E045F69>.
47. Worthing, C. R.; Hance, R. H. 2008. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. (en línea). *Planta Daninha*. 26 (3):1991-1781. Consultado 18 jul. 2016. Disponible en http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582008000300025&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
48. Yasuor, H.; Tenbrook, P. L.; Tjeerdema, R. S.; Fischer, A. J. 2008. Responses to clomazone and 5-ketoclomazone by *Echinochloa phyllopogon* resistant to multiple herbicides in Californian rice fields. *Pesticide Management Science*. 64 (10):1031-1039.

49. Zhang, W.; Webster, E. P.; Blouin, D. C.; Linscombe, S. D. 2004.
Differential tolerance of rice (*Oryza sativa*) varieties to clomazone.
Weed Technology.18 (1):73-76.