



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA
MESTRADO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

**COMPORTAMENTO NO SOLO DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE
E SULFOMETURON- METHYL APLICADOS ISOLADAMENTE E EM
MISTURA**

MOSSORÓ

2020

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

**COMPORTAMENTO NO SOLO DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE
E SULFOMETURON- METHYL APLICADOS ISOLADAMENTE E EM
MISTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Impactos Ambientais pelo Uso do Solo e da Água.

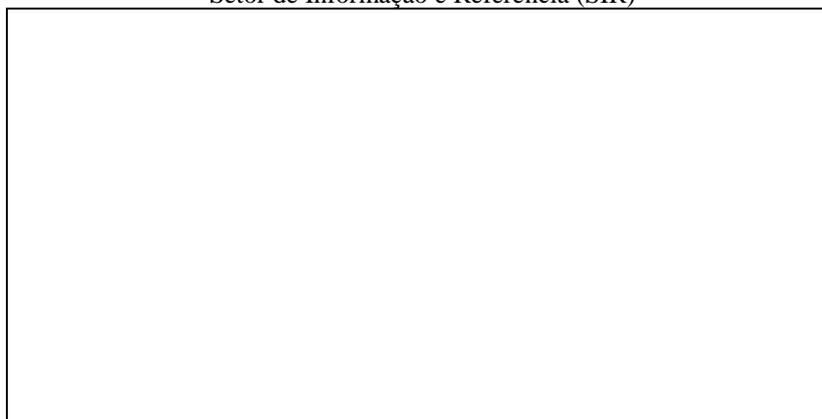
Orientador: Prof. DSc. Daniel Valadão Silva

MOSSORÓ

2020

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the entry of CIP (International Cataloguing in Publication) data.

Bibliotecário-Documentalista
Nome do profissional, Bib. Me. (CRB-15/10.000)

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

**COMPORTAMENTO NO SOLO DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE
E SULFOMETURON- METHYL APLICADOS ISOLADAMENTE E EM
MISTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Impactos Ambientais Pelo Uso do Solo e da Água.

Defendida em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente

Dra. Matheus de Freitas Souza (UFERSA)
Membro Examinador

Prof^ª. Dra. Carolina Malala Martins Souza (UFERSA)
Membro Examinador

Prof. Dr. Bruno França da Trindade Lessa (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força e sabedoria para continuar e me permitir concluir mais esta etapa em minha vida

Agradeço à Universidade Federal Rural do Semi-Árido e a o Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa e incentivo a pesquisa.

Agradeço aos meus familiares que me deram apoio para a realização deste sonho, em especial a minha mãe Antonia Araújo.

Agradeço ao Dr. Daniel Valadão Silva, pela confiança depositada, por todas as oportunidades de aprendizado (profissional e pessoal) e pela compreensão na reta final deste trabalho. Você possui uma forma valiosa e ímpar de orientação.

Agradeço ao professor Dr. Jeferson Dombroski pelo uso do laboratório pelo qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa.

Agradeço a Dra. Ana Beatriz Passos por esta sempre disposta a ajudar, pela orientação e apoio no decorrer desta pesquisa.

Agradeço a Paulo Sergio Fernandes pela ajuda essencial para a realização das análises, profissionais como você são admiráveis!

Agradeço a Matheus Freitas, Tatiane Severo e Taliane Teofilo pela ajuda indispensável para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a Quesia Sá Pavão pelo companheirismo durante as análises.

Agradeço a Hamurábi Lins, pelo auxílio durante a condução dos experimentos.

Agradeço a Bruno Dâmazo Leite pelo apoio, carinho e incentivo.

Agradeço aos companheiros do Grupo de Plantas Daninhas (NOMATO), pela ajuda para a realização deste trabalho, especialmente, Christiane Noronha, Maiara Borges, Matheus (Pará), Bruno, Alex Monteiro, Bisneto, Jesley Nogueira, Ruana Karoline, Cidyenne. Muito obrigada pela ajuda!

Agradeço a Usina Miriri Alimentos e Bioenergia S/A, pela doação do Curavial.

Agradeço aos membros da Banca Examinadora pelas contribuições dadas para melhoria deste trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*Aos meus avós maternos, **Mariano Araújo e**
Francisca Barbalho (In memoriam).*

OFEREÇO

Dedico

*À minha maior incentivadora,
minha mãe **Antônia Araújo**.*

RESUMO

O sistema atual de gestão da agricultura aumentou o uso de combinações de herbicidas e pesticidas, pois esta prática aumenta a eficiência e amplia o espectro de controle das plantas daninhas, sendo as misturas formuladas amplamente utilizadas nos campos de cana-de-açúcar. A utilização frequente, e muitas vezes incorreta, desses produtos pode oferecer ameaça de contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Esta pesquisa avaliou a influência da formulação comercial dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, nos processos de retenção, persistência e lixiviação, em solos de regiões canavieiras do Brasil. O estudo de sorção e dessorção foi realizado pelo método “*Batch Equilibrium*”. A degradação dos herbicidas foi avaliada durante 180 dias para determinação do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Os ensaios de lixiviação foram conduzidos em colunas. Os herbicidas isolados e em misturas foram quantificados por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). Os aditivos presentes nas formulações comerciais favorecem a lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura nos solos estudados comparados com a formulação padrão, evidenciando a importância de realizar testes que predizem o comportamento dessas moléculas no solo com os herbicidas usados em campo. Com isso, é possível determinar com maior precisão o efeito da formulação do comercial sobre o destino da substância ativa no solo, minimizando os riscos de contaminação de águas subterrâneas. O sulfometuron-methyl em mistura apresenta maior lixiviação comparada à aplicação isolada no LV, CX e RQ, com maior evidência para as misturas que contêm o hexazinone na formulação comercial. Os herbicidas comerciais usados em campos agrícolas apresentam maior mobilidade nos solos, por outro lado, devido a maior persistência no solo podem prejudicar culturas subsequentes sensíveis e aliado ao maior potencial de lixiviação indicam um aumento dos riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas

Palavras-chave: Processos de retenção, cana-de-açúcar, controle químico, contaminação ambiental.

ABSTRACT

The current agricultural management system has increased the use of herbicide and pesticide combinations, as this increases efficiency and broadens the spectrum of weed control, with formulated mixtures frequently used in sugarcane fields. The frequent, and often incorrect, use of these products can pose a threat of contamination of surface and groundwater. This research studied the influence of the commercial application of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl, in the retention, persistence and leaching processes, in the soils of the sugarcane regions of Brazil. The sorption and desorption study was carried out using the "Batch Equilibrium" method. Herbicide degradation was evaluated for 180 days to determine the half-life ($t_{1/2}$). The leaching tests were conducted in columns. The selected herbicides and mixtures were quantified by Ultra High Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS / MS). The additives present in commercial formulations favor leaching of herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl, and mix in studied soils, with standard variations, showing the importance of carrying out tests that predict or use the herbicides used in the field. With this, it is possible to determine with greater precision or effect the commercial application on the destination of the active substance in the soil, minimizing the risks of contamination of groundwater. Sulfometuron-methyl in the mixture shows greater leaching compared to the isolated application in LV, CX and RQ, with greater evidence for mixtures that use hexazinone in commercial application. The commercial herbicides used in agricultural fields have greater mobility in soils, on the other hand, due to greater persistence in the soil, which can harm subsequent crops and affected by the greater potential for leaching, causing an increase in the risks of surface water contamination and external

Keywords: Retention processes, sugarcane, chemical control, environmental contamination

LISTA DE FIGURAS

Influência da formulação comercial na lixiviação de três herbicidas em solos de texturas contrastantes.

Figura 1. Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho (Mossoró-RN) Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho-RN) e Cambissolo Háplico (Quixeré-CE). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2. Difractometria de raios X da fração argila dos horizontes A do Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montmorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Gb: Gibbsita e Qz: Quartzo. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 3. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Cambissolo. Letras minúsculas A comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6. Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 7. Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 8. Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 9. Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 10. Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 11. Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$). **59**

Retenção, persistência e lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas em um latossolo.

Figura 1. Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).....61

Figura 2. Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do diuron isolado e misturas binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um latossolo vermelho distrófico Argissólico (LVAd). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = Diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

Figura 3. Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um latossolo vermelho distrófico (LVd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.....73

Figura 4. Lixiviação do diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.....75

Figura 5. Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.....78

Figura 6. Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.....80

Figura 7. Lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.....82

Figura 8. Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do sulfometuron-methyl isolado em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.....84

Figura 9. Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.....86

Figura 10. Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.....88

LISTA DE TABELAS

Influência da formulação comercial na lixiviação de três herbicidas em solos de texturas contrastantes.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos solos utilizados nos experimentos, Mossoró-RN, Brasil.....26

Retenção, persistência e lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas em um latossolo.

Tabela 1. Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) utilizado no estudo. 58

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. 59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$t_{1/2}$	Meia-vida do herbicida no solo (dias)
LV	Latossolo amarelo
RQ	Neossolo quartzarenico
CX	Cambissolo háplico
C lábil	Carbono lábil
CO	Carbono orgânico
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca de catiônica
C18	Coluna de fase reversa
CX	Cambissolo Háplico
DAD	Arranjo de dipolo de diodo
DA	Densidade aparente
GUS	Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas
Log	Logaritmo
LVAd	Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico
MM	Massa molecular
MO	Matéria orgânica
MOS	Matéria orgânica do solo
pH	Potencial hidrogeniônico
PV	Argissolo Vermelho
PVA	Argissolo Vermelho-Amarelo
PVAd	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico
PV	Pressão de vapor
RQ	Neossolo Quartzarênico
RMSE	Erro relativo absoluto médio
RN	Rio Grande do Norte
UHPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência

LISTA DE SÍMBOLOS

1/n	Fator de linearização
Al ⁺³	Cátion de alumínio
C4	Metabolismo
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
Ca ⁺²	Cátion de cálcio
Cs	Concentração do herbicida sorvido ao solo
°C	Graus Celsius
Ce	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
Cm	Centímetro
D1	Proteína
G	Gramas
G	Gravidade
g. ha ⁻¹	Gramas por hectare
g L ⁻¹	Gramas por litro
g kg ⁻¹	Gramas por quilograma
H	Hidrogênio
H+Al	Acidez potencial
K	Potássio
Kfs	Constante de sorção
Kfd	Constante de dessorção
KH	Constante de Henry
Kow	Constante de partição octanol-água
Koc	Constante de sorção normatizada
M	Saturação por alumínio
Mg ⁺²	Cátion de magnésio
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
mL	Mililitro
Mm	Milímetro
ml.min ⁻¹	Mililitro por minuto
mM	Milimolar

Mpa	MegaPascal
Na ⁺²	Cátion de sódio
Nm	Nanômetro
P	Fósforo
pKa	Constante de dissociação ácido/base
(SolH ₂ O)	Solubilidade em água
Mm	Micrômetro
QA	Plastoquinona A
QB	Plastoquinona B
R ²	Coefficiente de determinação
®	Marca registrada
V	Saturação por base
%	Porcentagem

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	16
REFERENCIAS	Erro! Indicador não definido.8
INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO COMERCIAL NA LIXIVIAÇÃO DE TRÊS HERBICIDAS EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES.	
1 INTRODUÇÃO	22
2 MATERIAL E MÉTODOS	24
2.1 Delineamento.....	24
2.2 caracterização dos solos.....	24
2.3 Montagem e preparo da colunas	27
2.4 Aplicação dos herbicidas.....	27
2.5 Extração dos herbicidas	28
2.6 Condições cromatográficas	28
2.7 Análises estatísticas	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1 Lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias	30
3.2 Lixiviação do hexazinone isolado e em mituras binárias e ternárias.....	36
3.3 Lixiviação do sulfometuron-methy isolado e em misturas binárias e ternárias.....	40
4 CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS	48
RETENÇÃO, PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DO DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL APLICADOS ISOLADOS E EM MISTURA EM UM LATOSSOLO	
1 INTRODUÇÃO	56
2 MATERIAL E MÉTODOS	57
2.1 Caracterização dos solos	57
2.2 Produtos quimocos.....	59
2.3 Condições dos experimentos	60
2.4 Condições cromatográficas e de expectrofotometria	65
2.5 Validação do método de extração.....	65
2.6 Análise estatística.....	66
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67

3.1 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias	67
3.2 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária	73
3.3 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do sulfometuron-mthyl isolado e em misturas binárias e ternária.....	79
4 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICES	92

1 INTRODUÇÃO

O manejo de plantas daninhas tem sido uma das atividades mais importantes do cultivo de cana-de-açúcar no Brasil, visto que quando manejadas incorretamente podem causar reduções de produtividade que podem variar entre 30 a 70% (MILHOLLON et al., 1995; LEON et al., 2018). Essa redução é resultado da interferência direta e indireta das plantas daninhas, principalmente na fase inicial de desenvolvimento da cultura, quando a cana-de-açúcar é mais sensível a interferência da comunidade infestante (KUVA et al., 2003; PAULA et al., 2018). Desta maneira, torna-se necessário o uso de medidas de controle para minimizar os efeitos negativos da interferência (BASINGER et al., 2019).

Devido ao menor custo e praticidade, o controle químico de plantas daninhas é a prática mais utilizada (KUKA; SALGADO, 2014). Diversos herbicidas são registrados para o controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar, sendo que a cultura é responsável por cerca de 10% dos herbicidas comercializados no Brasil (SINDIVEG, 2017).

Herbicidas podem ser comercializados isolados na formulação juntamente com ingredientes inertes, porém há também opções de misturas formuladas dupla e tripla (KUKA; SALDADO, 2014). Entre os produtos registrados o produto comercial de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl é recomendado para controle de corda-de-viola e gramíneas (*Brachiaria decumbens*, *b. plantaginea*, *panicum maximum* e *digitaria* sp), entre outras espécies. É apresentado na forma de grânulo dispersível em água e sua aplicação é recomendada em pré-emergência, em época seca (“DUPONT Front” 2017).

Um dos componentes da mistura, o herbicida diuron, pertence ao grupo das uréias substituídas (feniluréias). Tem baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a 25°C) e seu coeficiente de partição octanol/água é de 2,77. É um herbicida neutro, não ionizável (pKa não aplicável) e sua principal via de degradação é por microorganismos apresentando meia vida de degradação de 90-180 dias. A média para o coeficiente de sorção normalizado K_{oc} é 480 mL g^{-1} e é sorvido pela matéria orgânica e argila. É considerado moderadamente lixiviável (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011; SHANER 2014).

O Hexazinone é uma base fraca (pKa 2,2) (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2017). Apresenta alta solubilidade em água ($33\,000 \text{ mg L}^{-1}$), média de K_{oc} de 54 mL g^{-1} e em condições naturais está na sua forma molecular ou neutra e se espera baixa sorção. Quando o pH do meio é menor que seu pKa , a molécula estará protonada, sendo sorvida fortemente aos solos (SILVA et al.; 2014). A volatilização de hexazinone é insignificante, porém apresenta alguma suscetibilidade à fotodegradação. É degradado por microorganismos

do solo e a apresenta meia-vida típica de campo de 90 dias (RODRIGUES; ALMEIDA,2011 SHANER, 2014).

O herbicida sulfometuron-methyl possui solubilidade moderada em água (300 mg L⁻¹ a pH 7, 25° C), apresenta meia-vida de dissipação de 20-28 dias quando o pH do meio é entre 6 e 7. A persistência é aumentada por condições de baixa temperatura, baixos teores de água no solo e alto pH. A mobilidade, em geral, apresenta-se ser alta em solos com alto pH e baixo teor de matéria orgânica. Sulfometuron-methyl pertence ao grupo químico das sulfonilureias, é um herbicida ácido fraco com constante de dissociação (pKa) de 5,2. Possui coeficiente de partição octanol/água (LogKow) de 1,04 (pH 5), -0,46 a -0,51 (pH 7) e -1,87 (pH 9), considerado baixo (SHANER, 2014).

Diversos estudos foram realizados avaliando o comportamento nos solos destes herbicidas isolados em relação a lixiviação (DOUSSET et al.; 2004; LANDRY; DOUSSET, ANDREUX, 2006), sorção (GIORI et al., 2014; OLIVEIRA JR; KOSKINEN; PEREIRA-JUNIOR et al., 2015) ou degradação dos herbicidas (DIAS, 2012).

Inoue et al. (2015) avaliaram a persistência de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl, realizando bioensaios. Em solo de textura arenosa, obtiveram a meia-vida de dissipação de 52 dias, independente da dose aplicada. Em solo argiloso, foram obtidos os valores de meia-vida de 100 e 80 dias, para a maior e menor doses aplicadas da mistura, respectivamente. Contudo, por ter realizados bioensaios, os autores não avaliaram a contribuição de cada molécula na degradação da mistura.

Mendes et al. (2016) avaliaram a lixiviação de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl em condições de laboratórios por cromatografia, utilizando colunas de solos. Maior porcentagem de diuron foi recuperada na camada de 0-5cm das colunas de solo argilo-arenoso e franco arenoso. Sulfometuron-methyl foi lixiviado até a camada de 15-20 cm em solo argilo arenoso e alta lixiviação de hexazinone foi observada em solo franco-arenoso. Contudo, não foi avaliada a aplicação das moléculas isoladas nestes mesmos solos, o que permitiria a comparação com a aplicação em mistura.

Em estudo realizado por Garcia et al. (2012), quando simulada a chuva de 40 mm, hexazinone isolado e a mistura dos três herbicidas (diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl) foram lixiviados até 13 e 17 cm de profundidade, respectivamente, causando 80% de controle do bioindicador (*Iponoea triloba*), em solo arenoso. Sulfometuron-methyl e diuron foram lixiviados até 10 cm, com 60% de controle do bioindicador, no mesmo solo. Estes resultados indicam maior mobilidade da mistura dos herbicidas em relação as moléculas aplicadas individualmente, aparentemente devido a mobilidade de hexazinone.

Durante a safra agrícola, herbicidas e outros defensivos são aplicados simultaneamente ou após a aplicação de outros defensivos. Isto permite que ocorra a combinação de diferentes resíduos no solo, o que pode levar a interações que afetariam a população de microorganismos, a taxa de degradação de compostos, entre outros processos (SINGH; WALKER; WRIGHT, 2002). A aplicação em mistura tem sido relacionada com aumento na persistência de defensivos agrícolas no solo (FOGG;BOXALL;WALKER, 2003; SWARCEWICZ; GREGORCZYK, 2012).

Diante disto, com o objetivo de investigar se a aplicação em mistura pode influenciar o destino final no meio ambiente de diuron, hexazinone e sulfometuron-methy foram avaliadas a sorção, dessorção, lixiviação e biodegradação destes herbicidas aplicados isolados e em misturas em diferentes classes de solos de regiões canavieiras do Brasil.

REFERÊNCIAS

- BASINGER, Nicholas et al. Interspecific and intraspecific interference of Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*) and large crabgrass (*Digitaria sanguinalis*) in sweetpotato. **Weed Science**, p. 1-7, 2019
- MILLHOLLON, Rex. Growth and yield of sugarcane as affected by johnsongrass (*Sorghum halepense*) interference. **J. Am. Sugar Cane Technol**, v. 15, p. 32-40, 1995.
- LEON, Ramon et al. Weed Management in Sugarcane. **Weed Control: Sustainability, Hazards, and Risks in Cropping Systems Worldwide**, p. 455, 2018.
- KUVA, Marcos et al. Interference periods of weeds in the sugarcane crop: III-*Brachiaria decumbens* and *Panicum maximum*. **Planta Daninha**, v. 21, n. 1, p. 37-44, 2003.
- PAULA, Ricardo et al. Weed interference in the initial growth of meristem-grown sugarcane plantlets. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 9, p. 634-639, 2018.
- DIAS, A. C. R. **Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos**. 2012. 121p. Tese (doutorando em Ciências – Área concentração Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, universidade de São Paulo, 2012.
- DOUSSET, S. et al. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 265-272, 2004.
- FOGG, P.; BOXALL, A.B.A.; WALKER, A. Degradation of pesticides in biobeds: The effect of concentration and pesticide mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p 5344-5349, 2003.

INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO COMERCIAL NA LIXIVIAÇÃO DE TRÊS HERBICIDAS EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES

Resumo: A mobilidade de herbicidas nos solos desempenha um importante papel no destino de contaminantes no meio ambiente. Experimentos avaliando a lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias utilizando duas formulações (comercial e padrão) foram realizados em colunas de PVC em três solos com texturas contrastantes. Os herbicidas isolados e em misturas foram analisados por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). O diuron isolado e em misturas binárias e ternária ficou concentrado em sua maioria na camada superficial (0 – 5 cm), com efeito mais intenso observado na formulação comercial para o Latossolo Vermelho (LV), Cambissolo Háplico (CX) e Neossolo Quartzarênico (RQ). O hexazinone isolado lixiviou menos comparado as misturas binárias e ternária, que foram detectadas até 30 – 35 cm de profundidade, com concentrações maiores para a formulação comercial comparada a formulação padrão para o LV, CX e RQ. O sulfometuron-methyl em mistura apresenta maior lixiviação comparada à aplicação isolada no LV, CX e RQ nas formulações comercial e padrão, com concentração mais acentuada nas misturas que contêm o hexazinone na formulação comercial. Os aditivos presentes na formulação comercial favoreceram a lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura nos solos estudados comparado com a formulação padrão, evidenciando a importância de realizar testes que predizem o comportamento dessas moléculas no solo com os herbicidas usados em campo. Com isso, é possível determinar com maior precisão o efeito da formulação do comercial sobre o destino da substância ativa no solo, minimizando os riscos de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Mobilidade. Mistura de herbicidas. Destino no ambiente.

INFLUENCE OF COMMERCIAL FORMULATION ON THE LEACHING OF THREE HERBICIDES IN CONTRASTANT TEXTURE SOILS.

Abstract: The mobility of herbicides in soils plays an important role in the destination of contaminants in the environment. Experiments evaluating the leaching of diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl alone and in binary and ternary mixtures using two formulations (commercial and standard) were carried out on PVC columns in three soils with contrasting textures. The herbicides isolated and in mixtures were analyzed by Ultra High Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS / MS). The diuron alone and in binary and ternary mixtures was mostly concentrated in the superficial layer (0 - 5 cm), with a more intense effect observed in the commercial formulation for the Red Latosol (LV), Cambisol Háplico (CX) and Neossolo Quartzarênico (RQ). The isolated hexazinone leached less compared to binary and ternary mixtures, which were detected up to 30 - 35 cm deep, with higher concentrations for the commercial formulation compared to the standard formulation for LV, CX and RQ. Sulfometuron-methyl in a mixture presents greater leaching compared to the isolated application in LV, CX and RQ in commercial and standard formulations, with a greater concentration in mixtures containing hexazinone in the commercial formulation. The additives present in the commercial formulation favor the leaching of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl isolated and in mixture in the studied soils compared to the standard formulation, showing the importance of carrying out tests that predict the behavior of these molecules in the soil with the herbicides used in field. With this, it is possible to more accurately determine the effect of the commercial formulation on the destination of the active substance in the soil, minimizing the risks of groundwater contamination.

Keywords: Mobility. Mixture of herbicides. Destination in the environment.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o principal produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma produção de 746 milhões de toneladas no ano de 2018 (FAO, 2020). Na cana-de-açúcar, o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl são amplamente utilizados para o controle de plantas daninhas, sendo essenciais para evitar reduções na produtividade da cultura. O diuron é um herbicida neutro (constante de dissociação não aplicável), apresenta baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a 25°C) e meia vida de dissipação média no campo de 90 dias. O hexazinone é uma base fraca (pK_a 2,2), apresenta solubilidade elevada em água (33000 mg L^{-1} a 25°C) e meia-vida de degradação de campo de 90 dias. O herbicida sulfometuron-methyl é classificado como ácido fraco, apresenta constante de dissociação $\text{pK}_a = 5,5$, moderada solubilidade em água (300 mg. L^{-1} a $\text{pH } 7$; 25°C) e meia-vida de dissipação entre 20-28 dias (PPDB, 2020).

Várias formulações comerciais de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura estão disponíveis para proteção de culturas no Brasil (AGROFIT, 2020). Aplicação de herbicidas, em misturas ou sequenciais, é prática comum em áreas agrícolas (REIS et al., 2019). Existem vários fatores que afetam o destino de herbicidas no ambiente. Esses fatores podem estar relacionados diretamente à produção agrícola (como tempo, tipo e modo de aplicação, dose), fatores ambientais (condições atmosféricas, terreno, tipo de solo), propriedades físico-químicas de uma substância ativa ou uma formulação pesticida (WŁODARCZYK; SIWEK, 2016).

O diuron é um herbicida altamente tóxico e classificado como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (SARKER et al., 2017; PRETE et al., 2017). Uma avaliação de risco aquático estimou o risco potencial de herbicidas individuais e em ação conjunta de misturas de herbicidas em ecossistemas de água doce do sul da Flórida, identificando que misturas de herbicidas (principalmente com diuron) apresentam alto risco ecológico agregado para os condados de Lee, Martin e St. Lucie, no sul da Flórida (SCHULER; RAND, 2008). Outros pesquisadores detectaram concentrações de diuron acima dos padrões internacionais para água destinada ao consumo humano no Rio Poxim-Mirim na captação para abastecimento público. Isto evidencia um grande alerta a população, visto que os tratamentos convencionais de água não são capazes de retirar essa substância da água (BRITTO et al., 2012).

Os efeitos diretos e indiretos do uso das misturas de herbicidas podem ser agravados no que diz respeito à contaminação ambiental. Avaliando o risco ecológico de misturas de diuron e hexazinone e os efeitos a longo prazo de múltiplas aplicações em concentrações normalmente

encontradas no ambiente, alguns autores verificaram que a exposição crônica ao diuron e hexazinone resultou em uma mudança na comunidade fitoplanctônica, levando a distúrbios (geralmente diminuições) das espécies de zooplâncton e macroinvertebrados (HASENBEIN; LAWLER; CONNON, 2017). Outro levantamento realizado no delta Sacramento-San Joaquin na Califórnia, detectou concentrações dos herbicidas hexazinone (984 ng/L) e diuron (695 ng/L) em 100% e 72% das amostras de águas superficiais analisadas, respectivamente (ORLANDO et al., 2014).

Vários estudos avaliam a influência das propriedades físicas e químicas dos herbicidas e do solo sobre a lixiviação e comportamento no ambiente. No entanto, poucas pesquisas avaliam o efeito da formulação do herbicida em produtos comerciais sobre o destino da substância ativa no solo.

Ao alterar o microambiente em torno de uma molécula herbicida hidrofóbico na solução do solo, pode-se esperar que os aditivos afetem a lixiviação em solos de texturas contrastantes, e pode-se esperar ainda que a extensão desse efeito seja diferente para produtos químicos com solubilidade diferente na água. Com isso, objetivou-se com essa pesquisa determinar a influência da formulação (comercial ou padrão) na mobilidade do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas binárias e ternárias em três solos de texturas contrastantes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Delineamento Experimental

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, Brasil. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial (2 x 4). O primeiro fator consiste das formulações herbicidas (comercial e padrão) e o segundo fator corresponde ao herbicida isolado e suas misturas binárias e ternária. O estudo foi realizado em três solos (Latosolo Vermelho – LV, Neossolo Quartzarênico – RQ e Cambissolo Háplico – CX) e sete profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 e 30-35 cm). Os ensaios de lixiviação foram realizados em colunas de policloreto de vinila (PVC) e as avaliações foram realizadas em triplicata pela técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS) de acordo com as orientações da OECD – 312 *Leaching in Soil Columns* (OECD, 2004).

2.2 Caracterização dos Solos

Amostras de solo com características contrastantes foram coletadas de três locais diferentes: LV (Mossoró/RN, 5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4 O); RQ (Pedro Velho/RN, 6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O) e CX (Quixeré/CE, 5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O) (Figura 1). Os solos foram coletados na camada superficial de 0-20 cm, em locais sem histórico de aplicação de herbicidas. Para confirmação da ausência de herbicidas nos solos coletados, amostras de solo foram fortificadas com uma concentração conhecida do herbicida e comparados com amostras não fortificadas, demonstrando por meio de cromatogramas a ausência dos herbicidas nos solos (Apêndice II). Os solos foram secos ao ar, peneirados em malhas de 2mm e classificados química e fisicamente, conforme Tabela 1 (EMBRAPA,2013).



Figura 1. Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho (Mossoró-RN), Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho-RN) e Cambissolo Háplico (Quixeré-CE).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos solos utilizados nos experimentos, Mossoró-RN, Brasil.

Atributos	Solos		
	LV	RQ	CX
Textura	Franco arenosa	Areia franca	Argila arenosa
Areia (g/kg)	810	840	500
Silte (g/kg)	50	100	150
Argila (g/kg)	140	60	350
pH (água)	4,70	4,9	7,60
MO (g/kg)	9,24	12,05	14,06
P (mg dm ⁻³)	5,10	4,30	4,50
K (mg dm ⁻³)	55,50	95,20	574,50
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,10	1,40	11,70
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,20	0,50	1,00
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,10	0,15	0,00

H+Al (cmol _c dm ⁻³)	1,65	1,65	0,00
CTC (cmol _c dm ⁻³)	3,16	3,99	14,29
V (%)	48,00	50,00	100,00
m (%)	6,00	6,00	0,00

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ). Potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (M.O), fósforo (P), sódio (Na⁺), potássio (K), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), CTC efetiva (t), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m). As análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa a Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análises de Solo da UFRSA.

A caracterização mineralógica dos solos foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) – UFRSA (Figura 2). A identificação dos minerais foi realizada na fração argila, pela dispersão química com hexametáfosfato de sódio 0,025 mol L⁻¹ e mecânica com agitador tipo “Wagner” por 16 h (TEIXEIRA et al., 2017). O ensaio de DRX foi realizado utilizando-se um difratômetro (Shimadzu®, modelo XRD – 6000), com emissão α_1 do cobre, nas seguintes condições de operação: potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA; velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada segundo; e faixa de varredura de 5 a 65° (escala 2 θ). As interpretações qualitativas do espectro e identificação dos picos dos minerais foi realizada com o auxílio do programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases identificadas seguindo metodologia de Chen (1977).

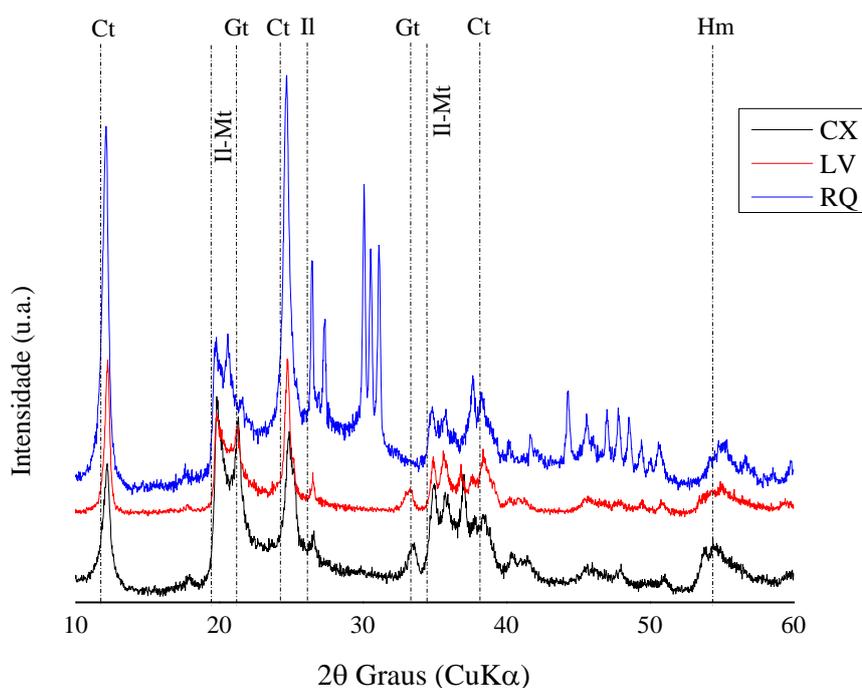


Figura 2. Difractometria de raios X da fração argila dos horizontes A do Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montimorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Gb: Gibbsita e Qz: Quartzo

2.2 . Produtos químicos

Os padrões dos herbicidas diuron [3- (3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia], hexazinone [3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4 (1H, 3H) -dione] foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (Saint Louis, MO, EUA) com pureza química de 99,6 e 99,5%, respectivamente. O sulfometuron-methyl {metil 2 - [(4,6-dimetilpirimidin-2-il) carbamoil sulfamoil] benzoato} foi obtido da empresa Supelco (Bellefonte, PA, USA) com pureza de 99,5%. Soluções-estoque de cada herbicida foram preparadas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções padrão de trabalho foram feitas a partir da solução estoque de cada herbicida em água destilada. Os herbicidas com formulações comerciais utilizados foram Diox® (500 g/L⁻¹ i.a.) (Ouro Fino Química LTDA); Hexazinona® (250 g/L⁻¹ i.a.) (Nortox S/A); Curavial® (750 g/L⁻¹ i.a.) e Front® (603+170+14,5 g/L⁻¹ i.a.) (Du Pont do Brasil S/A). Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico e HPLC.

2.3 Montagem e preparo das colunas

As unidades experimentais consistiram em colunas feitas de material inerte a base de PVC (10 cm de diâmetro x 35 cm de comprimento), preenchidas com os três solos (4 kg) individualmente. Para evitar o escoamento lateral da água, as colunas foram previamente impermeabilizadas com parafina garantindo assim a uniformidade no fluxo de água. Um disco de lã de vidro (2 cm) foi colocado na base de cada coluna para reter o solo e permitir a drenagem. As bases das colunas foram vedadas com um tampão de PVC, com furos na parte inferior que permitiam a drenagem da água e coleta do lixiviado. As colunas foram colocadas verticalmente em uma caixa d'água até completa saturação por capilaridade. Em seguida, foram acondicionadas em um suporte, permitindo o escoamento da água durante 24 horas, para que a umidade dos solos ficasse próxima da capacidade de campo.

2.4 Aplicação dos herbicidas

As soluções de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foram preparadas de acordo com a maior dose comercial recomendada (0,73, 0,45 e 0,8 mg L⁻¹, respectivamente), para a

cultura da cana-de-açúcar. Cada coluna de solo foi tratada individualmente, recebendo 10 mL de solução herbicida em sua superfície. A solução foi distribuída uniformemente com auxílio de uma proveta. Após um período de 24 horas de aplicação, uma chuva de 60 mm foi então simulada durante 4 horas e aplicada às colunas de solo. O lixiviado das colunas foi coletado em intervalos de 1 hora após a simulação da chuva em cada coluna de solo e armazenado a -20 °C até a quantificação.

Após o processo de lixiviação, as colunas ficaram em repouso por 72 horas, em seguida foram colocadas na horizontal para remoção e secção do solo a cada 5 cm de profundidade (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25; 25-30; 30-35 cm). As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm e armazenadas a -20 °C. Cada segmento do solo e o lixiviado foram analisados por LC-MS/MS para quantificação dos herbicidas.

2.5 Extração dos herbicidas

Para a análise dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nas amostras do lixiviado, uma alíquota de 1 mL foi adicionada em microtubos de 1,5 mL. Posteriormente, os microtubos foram centrifugados a 2.260 g por 5 minutos. Toda a amostra foi removida e filtrada através de uma membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com um tamanho de poro de 0,22 µm com auxílio de uma seringa e transferida para 'vials' para posterior análise por LC-MS/MS.

O método QueChERS foi aplicado para extração dos herbicidas do solo (PANG et al., 2016) após modificação e validação. Uma solução de 10,0 mL de acetonitrila, 100 µL de ácido acético e 2,0 mL de água destilada foram adicionadas aos tubos Falcon contendo 5 g de solo. Em seguida, os tubos foram submetidos a um banho de ultrassom por 15 minutos, para posterior adição de 1,0 g de NaCl e 2,0 g de MgSO₄ em cada tubo Falcon. As amostras foram agitadas em um vórtex a 25 ° C ± 2 ° C até homogeneização da solução. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g por cinco minutos. Uma alíquota de 1 mL foi coletada do sobrenadante contido nos tubos Falcon e colocadas diretamente em frascos de 1,5 mL contendo 0,2 g de MgSO₄. Os frascos foram submetidos a uma nova agitação no vórtex durante cinco minutos e o sobrenadante foi vertido para uma seringa acoplada a uma membrana de Nylon de 0,22 µm e transferidas para 'vials' para posterior quantificação dos herbicidas por LC-MS/MS.

2.5.1 Validação do método de extração

A validação da modificação do método QueChERS modificou considerou os seguintes parâmetros: linearidade, seletividade, limite de quantificação (LOQ), limite de quantificação

(LOD), exatidão (recuperação) e precisão (repetibilidade e precisão intermediária) estando de acordo com as orientações da ANVISA (2017).

A linearidade do método de extração do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi determinada a partir das curvas analíticas obtidas pela injeção de soluções padrões ($n=7$) em 7 concentrações dos analitos 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25 e 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, preparadas por diluições sucessivas da solução de trabalho. A partir destes dados foi avaliado o coeficiente de correlação linear (R^2), obtendo assim a linearidade do método (APÊNDICE III). A seletividade do método foi obtida pela comparação dos cromatogramas provenientes dos extratos em branco e das amostras fortificadas na concentração de 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ na matriz do solo.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método foram determinados a partir de soluções nas concentrações de 3 e 10 vezes a razão do desvio padrão do coeficiente linear da regressão com o coeficiente angular da curva analítica, respectivamente. A precisão do método foi avaliada por meio da repetibilidade, em ensaios realizados consecutivamente e em três níveis de fortificação (1, 10 e 100 mg L^{-1}) expressa por meio desvio padrão relativo (RSD) (APÊNDICE III).

2.5.2 Estudo de recuperação

O teste de recuperação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nos solos foi realizado utilizando 1, 10 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ da concentração dos analitos, com análises em triplicata. As amostras foram concentradas em tubos Falcon de 50 mL, contendo 5,00 g de solo e 1 mL da solução de incorporação, onde permaneceram em repouso, na ausência de luz, até completa evaporação do solvente. O tratamento controle (não fortificado) foi mantido nas mesmas condições para comparação com os resultados das amostras fortificadas e quantificação dos herbicidas recuperados (APÊNDICE IV).

2.6 Condições cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas no estudo consistiram da utilização de um sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (LCMS-8040, Shimadzu, Tóquio, Japão) (cromatografia líquida/espectroscopia de massa em tandem - LC-MS/MS). A coluna utilizada no UHPLC foi uma Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 μm), incluindo duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU - 20A_{5R}, um auto - amostrador Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um controlador CBM - 20^a.

Para operação do sistema cromatográfico foram utilizadas eluições isocráticas com fluxo de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $5 \text{ }\mu\text{L}$ e a temperatura do amostrador automático de $15 \text{ }^\circ\text{C}$. O solvente utilizado na fase móvel A foi água com $0,1\%$ de ácido fórmico e a fase móvel B foi constituído por acetonitrila na proporção de 30 para 70%, utilizando uma temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ no forno da coluna.

O espectrômetro de massas foi operado usando ionização positiva com monitoramento de reações múltiplas (MRM). Foram monitoradas duas transições de cada pesticida analisado, sendo que a transição mais estável foi escolhida para quantificação enquanto que a segunda foi utilizada para confirmação dos resultados (APÊNDICE I).

Os seguintes parâmetros foram utilizados para a análise LC-MS/MS: tensão de interface de $4,5 \text{ kV}$, com a temperatura da linha de dessolvatação de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e com fluxo de gás nitrogênio de nebulização de 3 L min^{-1} ; temperatura do bloco de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min^{-1} ; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa . Para confirmação da seletividade do método foram consideradas as transições de MRN (m/z) e a ausência de sinais dos compostos interferentes da matriz no mesmo tempo de retenção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (APÊNDICE II).

2.7 Análise Estatística

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade residual de Shapiro-Wilk (Shapiro & Wilk, 1965) e homocedasticidade (Bartlett, 1951). Após testados a normalidade e homocedasticidade, os dados foram submetidos à ANOVA pelo teste F ($p \leq 0,05$), e quando significativo, as médias foram comparadas pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$). Todas as figuras foram plotadas com valores médios ($n = 3$) seguidos de intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$) usando o software RStudio (versão 3.6.1, Team R Core, 2019).

3 RESULTADOS E DISCURSÕES

3.1 Lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias

3.1.1 Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)

A lixiviação do diuron isolado e em suas combinações binárias: diuron + hexazinone (D + H) e diuron + sulfometuron-methyl (D + S); e ternária: diuron + hexazinone + sulfometuron-

methyl (D + H + S) aplicados nas formulações comercial e padrão em um Latossolo Vermelho (LV) está apresentada na Figura 3. O diuron isolado apresentou concentração superior na primeira profundidade do solo (P1: 0-5 cm) quando comparado as misturas binárias e ternária, tanto na formulação comercial como no padrão. O diuron isolado e em mistura na formulação comercial apresentou maiores concentrações na camada P1 quando comparado a formulação padrão. Na formulação comercial, o diuron isolado apresentou maior concentração na profundidade P1 (2.253,6 mg kg⁻¹) quando comparado as misturas. As misturas comerciais D + H + S e D + H apresentaram comportamento semelhante, com reduções na concentração de 13,76 e 13,91 %, respectivamente, quando comparado ao diuron isolado. A mistura D + S diferiu dos demais tratamentos, apresentando uma redução na concentração de 44,75% em relação ao diuron isolado. Na formulação padrão, também foi observada uma maior concentração do diuron isolado na profundidade P1 (754,6 mg kg⁻¹), com relação ao diuron aplicado em misturas binárias e ternária, que não diferiram entre si, apresentando aproximadamente 13,00 % de redução na concentração comparada ao tratamento isolado. Nas profundidades P2 (5 – 10 cm) à P7 (30 – 35 cm) não foi verificada diferença significativa das concentrações entre as formulações comercial e padrão e entre as aplicações isoladas e em misturas, com exceção para a mistura ternária (D + H + S) da P5 (20 – 25 cm), que foi superior aos demais tratamentos da formulação comercial.

A baixa solubilidade do diuron e a maior afinidade da molécula com compostos hidrofóbicos permite que o diuron fique retido nas camadas mais superficiais do solo, resultando em baixa lixiviação no perfil do solo (LIU et al., 2010; MENDES et al., 2016). Além disso, o LV é um solo muito intemperizado, que apresenta maior quantidade de frações de argila que favorecem a ocorrência de processos adsorptivos, tais como a montmorilonita (Figura 2). A montmorilonita é um mineral de argila expansivo, que tem uma grande área de superfície interna devido ao seu espaço entre camadas, o que fornece um espaço considerável para o armazenamento de compostos orgânicos (LIU et al., 2018). Estudos indicaram que os minerais argilosos expansivos atuam como excelentes adsorventes naturais nos sedimentos devido a seus locais estruturais ativos, como cátions trocáveis, superfícies hidrofóbicas e Si-OH (CORNEJO et al., 2008).

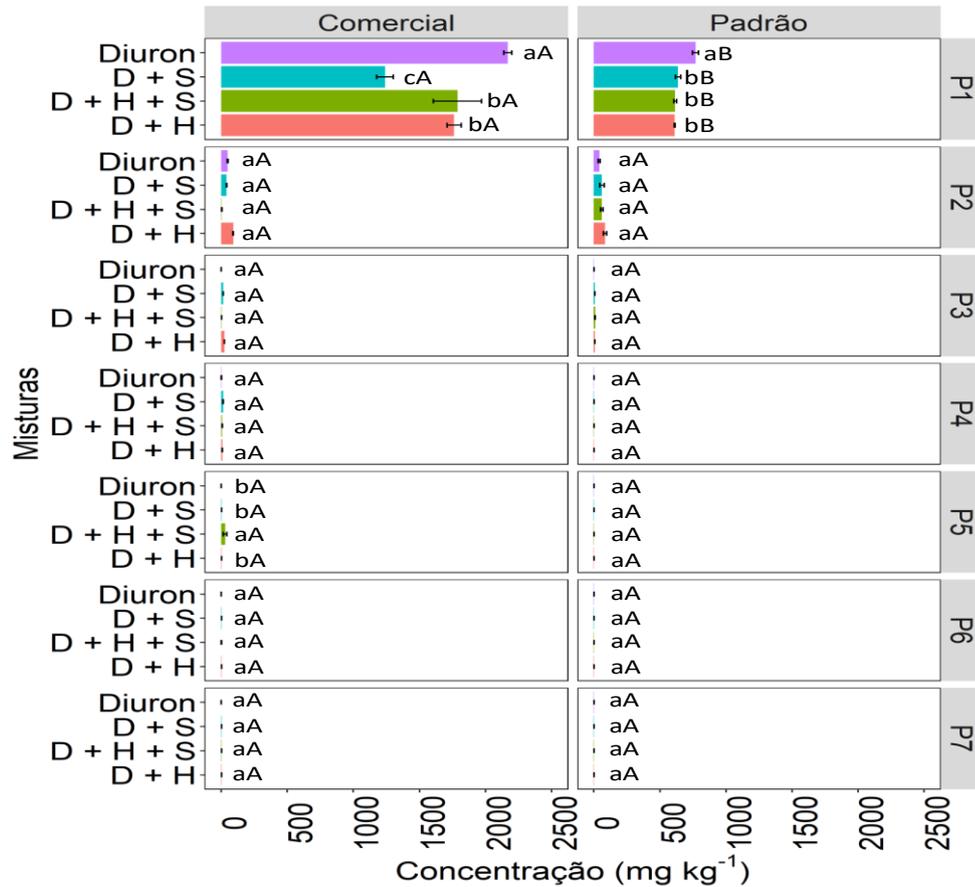


Figura 3. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$).

3.1.2 Cambissolo Háplico (CX)

A lixiviação do diuron no Cambissolo Háplico (CX) foi afetada entre o diuron isolado comparado com as misturas binárias e ternária, tanto na formulação comercial como no padrão (Figura 4). O diuron isolado apresentou comportamento semelhante na P1 entre as formulações comercial e padrão, verificando uma maior concentração desta molécula comparadas as misturas. No entanto, nas misturas da formulação comercial da P1, observaram-se valores superiores quando comparada as misturas da formulação padrão. Na formulação comercial da P1, o diuron isolado apresentou maior concentração ($1.611,05 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido da mistura D + S ($1.239,15 \text{ mg kg}^{-1}$) e das misturas D + H + S e D + H com $1.150,13$ e $1.099,21 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Na formulação padrão, o diuron isolado apresentou maior concentração ($1.500,08 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido pelas misturas D + S ($912,40 \text{ mg kg}^{-1}$) e D + H + S ($850,51 \text{ mg kg}^{-1}$) e por último a mistura D + H que apresentou $627,32 \text{ mg kg}^{-1}$, que corresponde a uma

redução de 58,18% comparado ao diuron isolado. Na P2 não houve diferença estatística entre o diuron isolado nas formulações comercial e padrão. No entanto, quando se compara as misturas, observa-se que na formulação comercial a lixiviação do diuron foi mais evidente nessa camada P2 em relação a formulação padrão. Comportamento similar foi observadas nas profundidades P3 e P4, evidenciando que na formulação comercial o diuron tende a lixiviar mais que a formulação padrão, especialmente quando aplicados na forma de misturas binárias e ternária. Da profundidade P5 a P7 não foi encontrada mais a presença do diuron, tanto na aplicação isolada como nas misturas, para os dois tipos de formulações.

A maior concentração do diuron isolado na camada mais superficial, comparada as aplicações em misturas pode estar relacionado à existência de uma competição pelos sítios sortivos disponíveis no solo CX. Além disso, quando os compostos são sorvidos, os processos de transporte e biodegradação se tornam mais lentos, levando ao acúmulo do composto nas camadas superiores do solo, reduzindo o risco de lixiviação (PRADO et al., 2014). Herbicidas que contêm três moléculas de nitrogênio com anéis aromáticos heterocíclicos são mais competitivos que os herbicidas com anel benzeno substituído na estrutura, sendo assim preferencialmente absorvidos primeiro (KUMAR et al., 2017). Isso explica porque o diuron presente nas misturas é menos adsorvido aos colóides do solo, comparado à sua aplicação isolada, já que sua molécula apresenta um anel benzeno substituído, sendo menos competitiva que o hexazinone que apresenta um anel aromático heterociclíco com três nitrogênio.

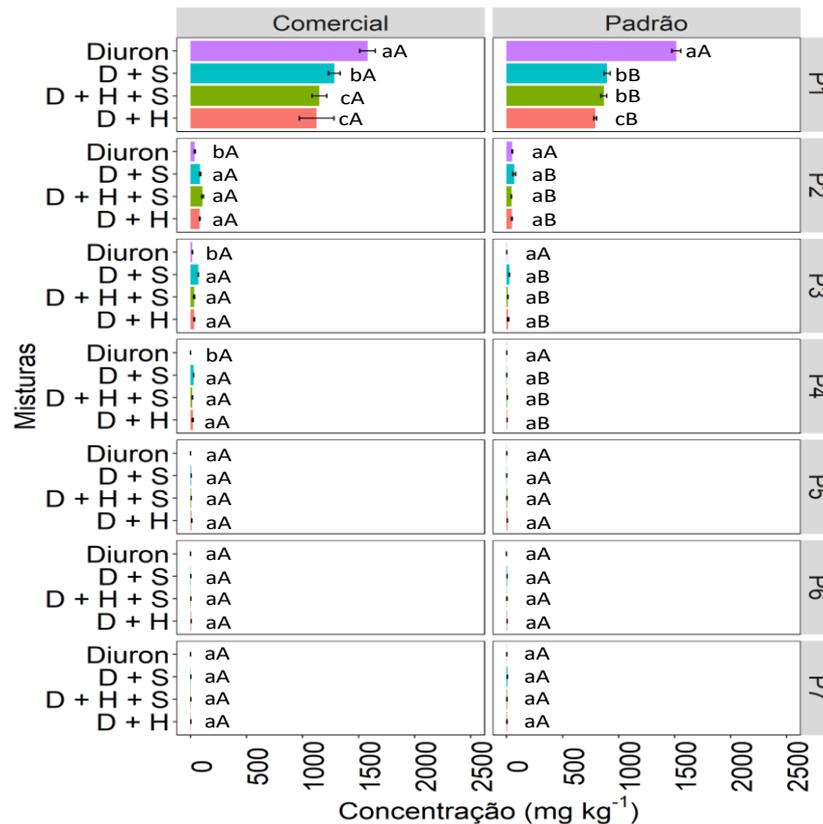


Figura 4. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Cambissolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).

3.1.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

A Figura 5 apresenta o transporte do diuron isolado e em misturas nas formulações comercial e padrão em um RQ. A maior concentração do diuron isolado e nas misturas binárias e ternária foi observada na formulação comercial comparado com a formulação padrão. Na P1 foi observado uma maior concentração do diuron isolado e em misturas na formulação comercial comparado com a formulação padrão. Dentro da formulação comercial, a concentração do diuron isolado ($1.958,3 \text{ mg kg}^{-1}$) se sobressaiu das formulações em mistura, seguido pela mistura D + H ($1.811,5 \text{ mg kg}^{-1}$), D + S ($1.723,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e D + H + S ($1.415,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Na formulação padrão, foi constatado que na P1 houve predominância da concentração do diuron isolado ($1.243,7 \text{ mg kg}^{-1}$) com relação as combinações binárias e ternária, seguida pela mistura D + H ($1.136,8 \text{ mg kg}^{-1}$), D + S ($853,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e D + H + S ($761,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Na P2, a concentração do diuron isolado apresentou comportamento semelhante nas formulações comercial e padrão. No entanto, nas misturas verificou-se que a

formulação comercial apresentou maiores concentrações que na formulação padrão. Dentro da formulação comercial, os herbicidas D + S e D + H + S foram mais lixiviados na P2 que o diuron isolado e a mistura D + H. Para a formulação padrão todas as concentrações de diuron da P2, tanto aplicada na forma isolada como em misturas tiveram o mesmo comportamento. Na P3, apenas a mistura ternária da formulação comercial apresentou maior concentração que na formulação padrão, os demais herbicidas aplicados, se comportaram de maneira semelhante. O diuron isolado teve comportamento igual entre as formulações comercial e padrão na P4, enquanto as misturas da formulação comercial apresentaram concentrações superiores que na

formulação padrão. Nas demais profundidades (P5 – P7) não foram verificadas presença do diuron isolado e em misturas nas formulações comercial e padrão.

O destino ambiental dos herbicidas no solo é influenciado pela solubilidade da substância ativa na água (LANGERON et al., 2014). Neossolos Quartzarênicos (RQ) são considerados ecologicamente frágeis, por apresentarem baixa capacidade de retenção de água e nutrientes (ZUO et al., 2008). No entanto, a baixa lixiviação do diuron no RQ, para as camadas inferiores, pode ser explicada pelo elevado teor de matéria orgânica presente no solo (12,05 g/kg). Alguns estudos demonstraram uma forte correlação entre a retenção do diuron e o conteúdo de matéria orgânica do solo (DORES et al., 2013). Além disso, a alta hidrofobicidade do diuron aumenta sua afinidade pelos locais de adsorção lipofílica na matéria orgânica (DAS CHAGAS et al., 2020). Esse fato ocorre porque a matéria orgânica favorece a ocorrência de ligações de hidrogênio, devido a presença de grupos carboxílicos e fenólicos, elevando a estabilidade de adsorção do herbicida (SILVA et al., 2014).

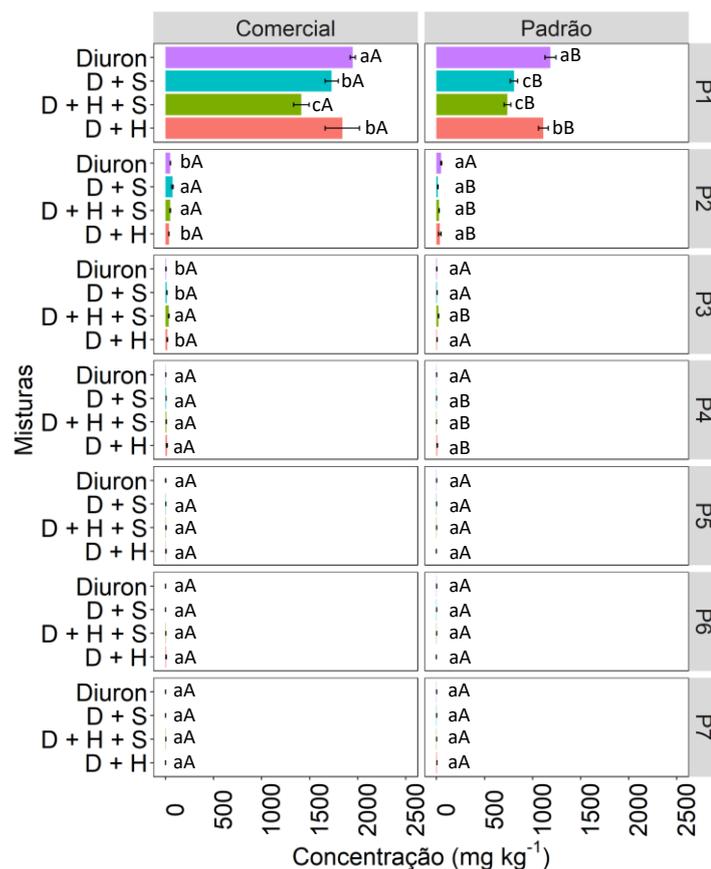


Figura 5. Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média $0(n=3)$.

3.2 Lixiviação do Hexazinone isolado e em misturas binárias e ternárias

3.2.1 Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)

A lixiviação do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária nas formulações comercial e padrão é mostrada na Figura 6. O hexazinone isolado foi lixiviado até a P4, verificando comportamento semelhante nas camadas P1, P3 e P4 para as duas formulações estudadas (comercial e padrão). Na P2, o hexazinone isolado obteve maior concentração na formulação padrão (42,7 mg kg⁻¹) que na comercial (26,4 mg kg⁻¹). Para as aplicações do hexazinone em mistura, foi verificado que houve lixiviação até a P7 para as formulações comercial e padrão, com destaque para a mistura ternária que apresentou concentrações expressivas nas profundidades P5 (68,2 mg kg⁻¹) e P6 (97,8 mg kg⁻¹) na formulação comercial, evidenciando que a utilização do hexazinone em mistura atinge maiores profundidades no LV que a utilização na forma isolada.

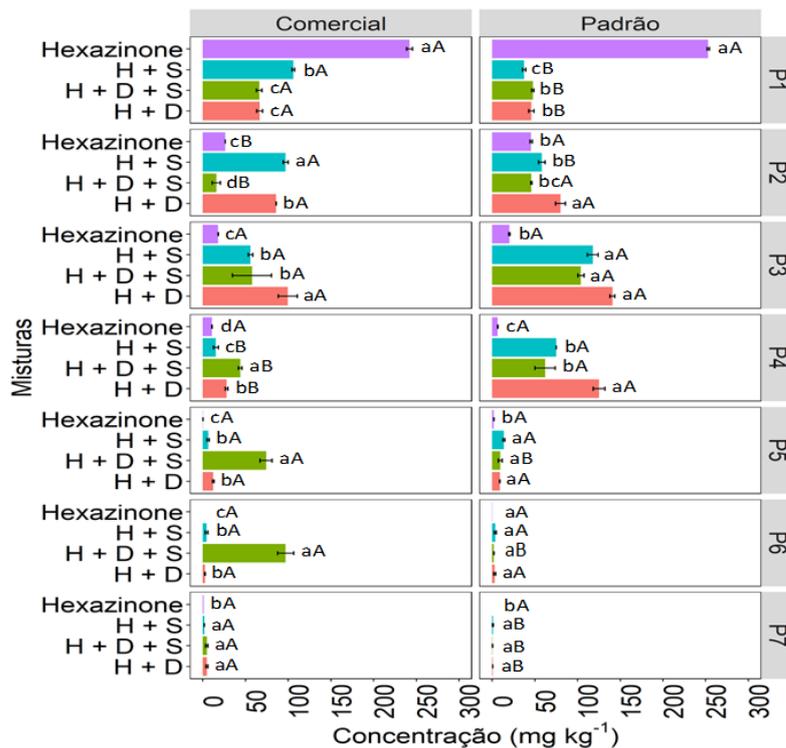


Figura 6. Lixiviação (mg kg⁻¹) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média (n=3).

Os atributos químicos e físicos do solo e do herbicida definem o processo de lixiviação. A alta solubilidade do hexazinone na água (33.000 mg L⁻¹ a 25 °C) agrava o risco de lixiviação

deste herbicida (DOS SANTOS et al., 2019). Além disso, o pH do LV (4,7) utilizado neste estudo era maior que o valor de pKa de hexazinone (2,2), portanto o herbicida estava predominantemente na sua forma molecular na solução do solo, favorecendo sua lixiviação. A presença de diuron e sulfometuron-methyl aumentou a lixiviação de hexazinone. Estes herbicidas podem ter competido por sítios de sorção dos solos, deixando hexazinone mais disponível na solução e mais propenso a lixiviação. Mendes et al., (2016) avaliando a lixiviação do hexazinone em mistura com diuron e sulfometuron-methyl em solos com texturas contrastantes encontraram uma recuperação percentual mais alta de hexazinone em relação à quantidade aplicada na camada de 0-0,20 m no solo de textura de argila arenosa e 0,20-0,30 m no solo de textura de areia arenosa, mostrando a alta mobilidade desse herbicida no perfil do solo.

3.2.2. Cambissolo Háplico (CX)

Na Figura 7 podemos observar o comportamento do transporte (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para as formulações comercial e padrão em um Cambissolo Háplico (CX). Na camada P1 (0 – 5 cm) todas as concentrações de hexazinone aplicadas na forma isolada e em misturas se comportaram de forma semelhante para as duas formulações estudadas. O hexazinone isolado demonstrou comportamento distinto na P2 (5 – 10 cm) entre as formulações comercial e padrão, verificando uma redução na concentração na formulação comercial ($28,7 \text{ mg kg}^{-1}$) comparado a formulação padrão ($63,4 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo detectado até a P5 (20 – 25 cm) para ambas formulações. As misturas binárias (H + S e H + D) e ternária (D + H + S) foram detectadas até a P7 (30 – 35 cm) nas duas formulações estudadas, observando concentrações mais acentuadas das misturas nas P6 (25 - 30 cm) e P7 (30 – 35 cm) da formulação comercial.

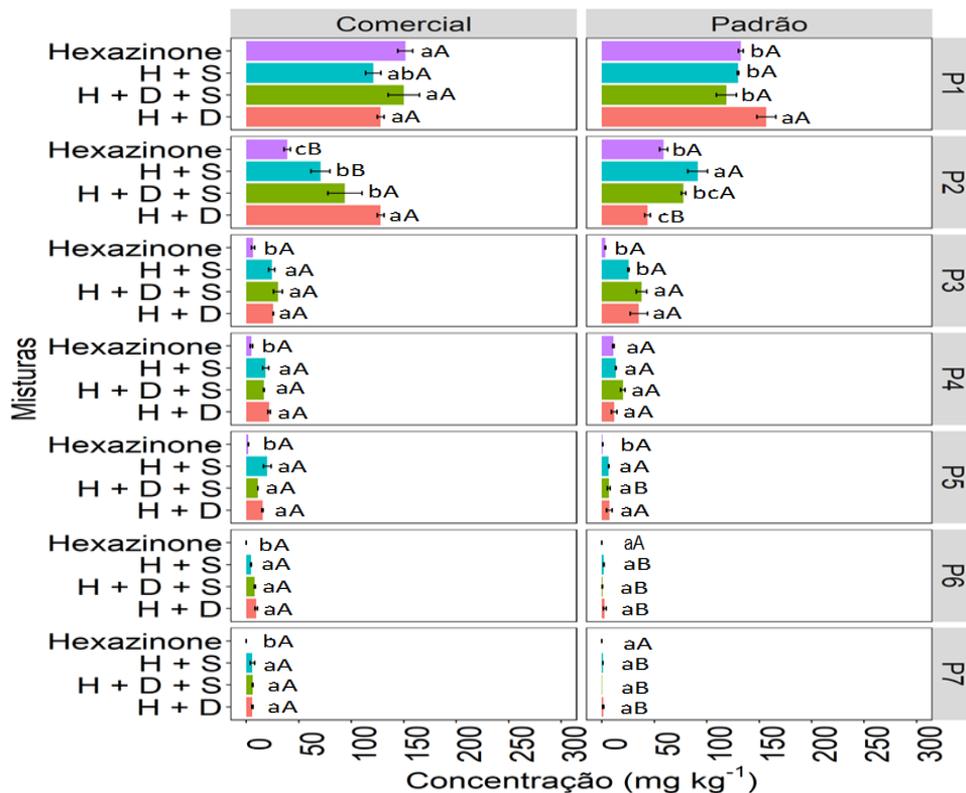


Figura 7. Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$).

A maior lixiviação observada no CX para a formulação comercial comparada à formulação padrão possivelmente é resultante da inserção de aditivos na formulação comercial para aumentar a disponibilidade do ingrediente ativo na solução do solo, facilitando assim a

absorção pelas plantas. Khan & Brown, (2017) relataram que os aditivos de produtos, incluindo solventes, surfactantes, espalhantes e adesivos, podem ser incluídos como co-formulantes para melhorar o desempenho de uma substância ativa, modificando as características físicas e químicas da mistura de pulverização. Esses mesmos autores trabalhando com dois solos de York, Reino Unido verificaram maior lixiviação da propizamida utilizada da formulação comercial do que da técnica (padrão). Outros autores verificaram que os surfactantes de alquil poliglucosídeo (APG) usados como agentes espumantes aumentou a mobilidade de diuron e glifosato em colunas de lixiviação montadas com areia lavada (CEDERLUND & BÖRJESSON, 2016).

3.2.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

Os dados de lixiviação do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária em um Neossolo Quartzarênico (RQ) foram apresentados na Figura 8. A maior concentração do hexazinone isolado foi observada na P1 (158,9 e 150,1 mg kg⁻¹) para as formulações comercial e padrão, respectivamente, sendo quantificado em menores concentrações até a P6 para a formulação comercial e P5 para a formulação padrão. Entretanto, para o hexazinone aplicado em misturas (binárias e ternária), foi observado que as concentrações foram mais uniformes até a terceira profundidade (10 – 15 cm), sendo menores até a P7 (30 – 35 cm) para as duas formulações (comercial e padrão). Apesar do hexazinone nas misturas ter sido quantificado até a P7, não foi detectado a presença deste herbicida nos lixiviados do solo de todos os tratamentos avaliados.

A maior lixiviação observada para o hexazinone em mistura comparada ao isolado no RQ pode ser explicada pelo fato de que as moléculas de herbicida em mistura tendem a interagir entre si por meio de interações hidrofóbicas ou $\pi - \pi$, resultando em maior competição pelos sítios de ligação, ficando mais disponíveis na solução do solo, com consequente aumento da lixiviação. Esta explicação concorda com El-Nahhal & Hamdona (2017) que verificaram que moléculas herbicidas em mistura podem formar uma molécula orgânica maior que reage com matéria orgânica do solo ou argila mineral formando um complexo de organoclave que pode adsorver fortemente as moléculas de herbicida e liberá-las lentamente no ambiente do solo, de acordo com o menor efeito fitotóxico.

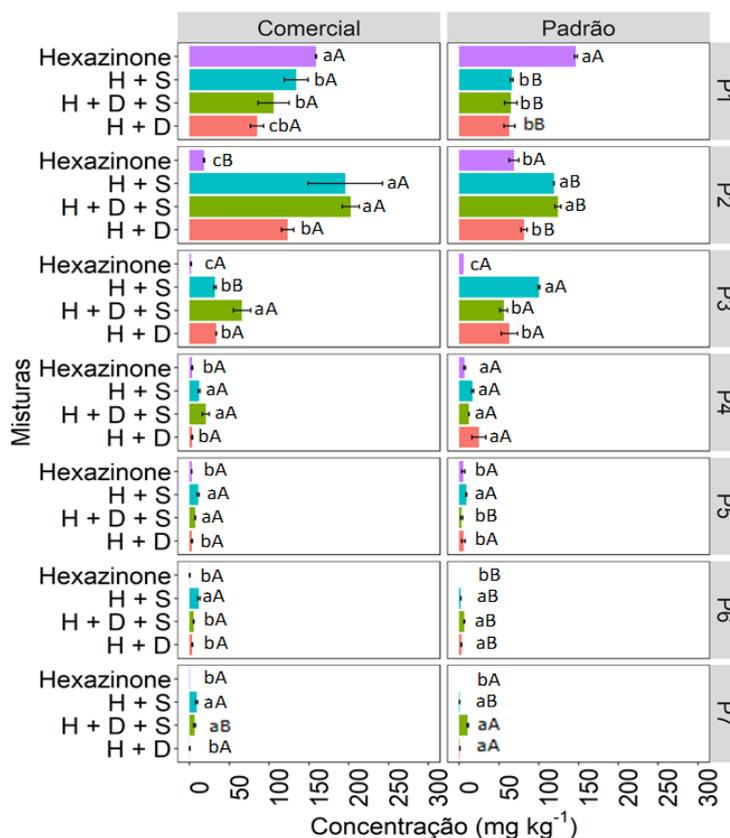


Figura 8. Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$).

3.3 Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária

3.3.1 Latossolo Vermelho (LV)

Misturas binárias e ternária usadas em diferentes formulações (comercial e padrão) afetaram a lixiviação do sulfometuron-methyl em comparação com a aplicação isolada em um Latossolo Vermelho (LV) (Figura 10). A maior concentração do sulfometuron-methyl isolado foi detectada na P1 (0 – 5 cm) com $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para a formulação comercial e $7,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para a formulação padrão, lixiviando em concentrações menores até a P5 (20 – 25 cm). A mistura binária S + H foi quantificada em maior proporção na P1 para a formulação comercial ($4,9 \text{ mg kg}^{-1}$) enquanto que na formulação padrão a maior concentração dessa mistura foi verificada na P3 (10 – 15 cm) encontrando $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, revelando maior lixiviação nessa formulação. A mistura ternária D + H + S foi a que atingiu maiores profundidades de lixiviação para a formulação comercial, encontrando uma concentração de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ na P7 (30 – 35

cm), porém na formulação padrão essa mistura foi quantificada até a P4 (15 – 20 cm). A mistura binária S + D obteve maior concentração na P1 (7,5 mg kg⁻¹) para a formulação comercial, sendo lixiviado em menores proporções até a P4 (15 – 20 cm) para as duas formulações estudadas.

A maior lixiviação do sulfometuron-methyl observada na mistura ternária, principalmente para a formulação comercial pode estar relacionada à maior sorção competitiva ocasionada entre as três moléculas herbicidas, resultando em uma maior lixiviação. Estudos sugerem que a separação lenta da molécula de pesticida dos aditivos presentes na formulação comercial, circundantes no solo pode diminuir a taxa de processos de sorção em relação ao material técnico (POSE-JUAN et al., 2011). Além disso, outros pesquisadores associam que a presença de aditivos pode favorecer a manutenção de moléculas de pesticidas em solução, enfraquecendo a sorção em relação à do material técnico de pesticidas (OUKALI-HAOUCHINE et al., 2013).

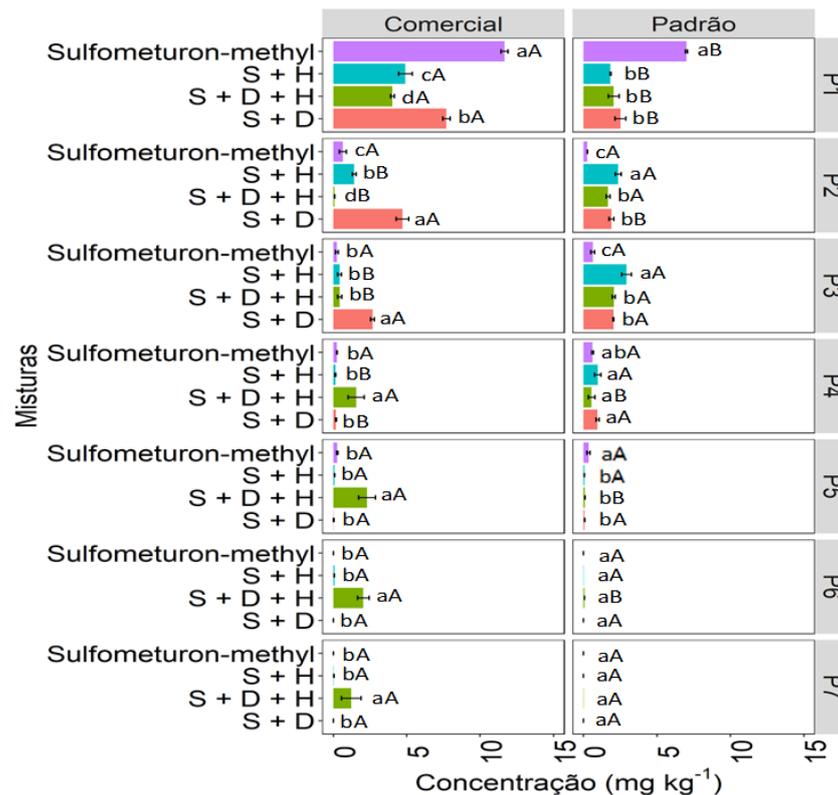


Figura 9. Lixiviação (mg kg⁻¹) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média (n=3).

3.3.2 Cambissolo Háplico (CX)

A Figura 10 apresenta a lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e em misturas, aplicados em diferentes formulações (comercial e padrão) em um Cambissolo Háplico. Na P1 o sulfometuron-methyl isolado se sobressaiu das aplicações em mistura na formulação comercial, encontrando uma concentração de $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Já na formulação padrão, a mistura binária S + D foi a que se destacou, apresentando uma concentração de $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Na P2 as maiores concentrações de sulfometuron-methyl observadas na formulação comercial foram as aplicadas na mistura S + H ($6,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D + H ($4,8 \text{ mg kg}^{-1}$), na formulação padrão as maiores concentrações observadas foram nas misturas S + H ($3,9 \text{ mg kg}^{-1}$), S + D + H ($2,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D ($3,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Na P3 as concentrações de sulfometuron-methyl apresentaram comportamento semelhante entre e dentro das formulações comercial e padrão, seguindo a seguinte ordem de concentração (S + H > S + D + H > S + D > S). O sulfometuron-methyl isolado e nas misturas foram detectados até a P7 nas duas formulações, no entanto foi observado que as misturas que contém o hexazinone (D + H e D + H + S) as concentrações foram mais acentuadas, especialmente na formulação comercial.

O sulfometuron-methyl é um ácido fraco com solubilidade moderada em água (300 mg L^{-1} a pH 7 – 25 °C), com constante de dissociação ácida (pKa) de 5,2, o que justifica a elevada mobilidade do sulfometuron-methyl verificado no CX para as duas formulações estudadas (comercial e padrão). Nessas condições, como o pH do solo (7,6) é maior que o pKa do herbicida (5,2) prevalecendo as moléculas na forma dissociada, estando mais disponível na solução do solo e portanto mais favoráveis a lixiviação. Estudos avaliando a sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas sulfoniluréias em solos argentinos verificaram que os coeficientes de sorção foram correlacionados com o pH e o teor de carbono orgânico e que independente de fatores como posição da paisagem, profundidade do solo e taxa de decomposição em solos de superfície, o sulfometuron-methyl foi classificado como um herbicida lixiviável (AZCARATE et al., 2015). Silva et al. (2019) avaliando os coeficientes de sorção e dessorção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl para 15 solos de diferentes estados brasileiros concluíram que esses herbicidas têm alto risco potencial de contaminação das águas subterrâneas.

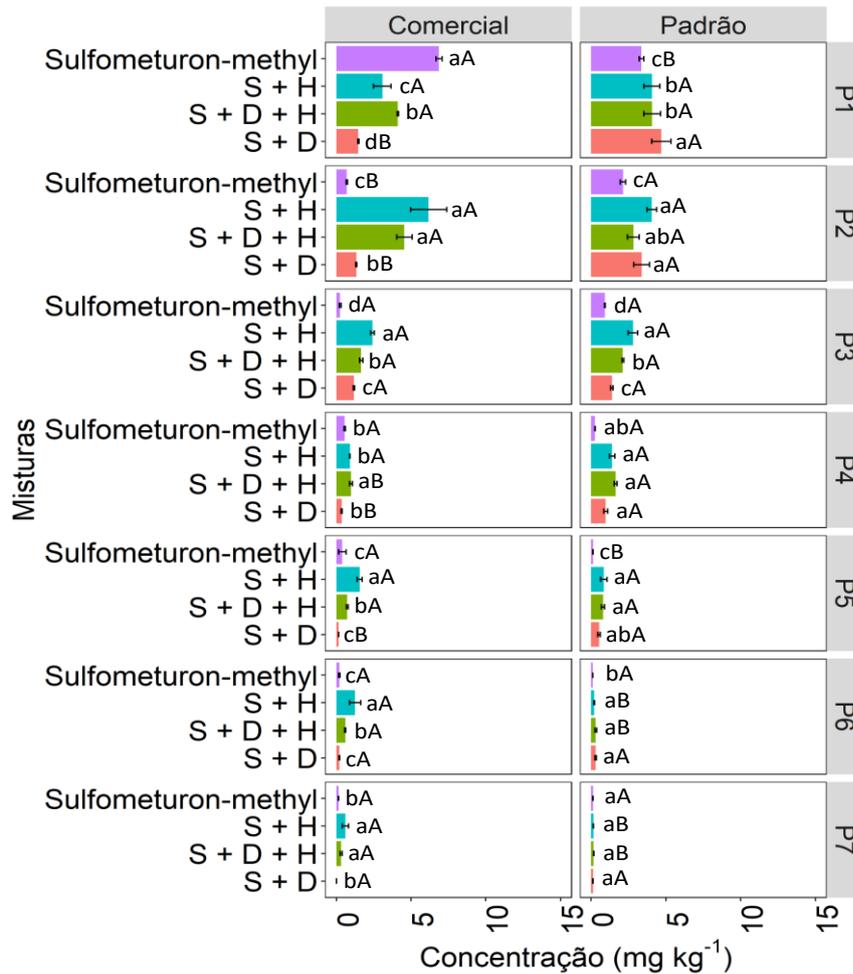


Figura 10. Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$).

3.3.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

Variações nas concentrações de sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas em duas formulações (comercial e padrão) foram verificadas em um Neossolo Quartzarênico (NQ). A concentração de sulfometuron-methyl isolado quantificado na P1 foi maior na formulação comercial, apresentando $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$ comparada a formulação padrão que apresentou $4,1 \text{ mg kg}^{-1}$. O sulfometuron-methyl apresentou comportamento distinto na camada mais superficial (P1) entre as formulações comercial e padrão. Na formulação comercial, o sulfometuron-methyl isolado e a mistura ternária (S + D + H), apresentaram concentrações superiores a mistura binária S + H e S + D, respectivamente, porém na mistura padrão o sulfometuron-methyl isolado e em misturas apresentaram comportamento semelhante nessa

camada. Na P2 (5 – 10 cm), o sulfometuron-methyl isolado apresentou menor concentração comparado as misturas nas formulações comercial e padrão, verificando maiores concentrações das misturas que contém o hexazinone S + H (7,1 mg kg⁻¹) e S + D + H (4,7 mg kg⁻¹) na formulação comercial e na formulação padrão todas as misturas foram superiores ao sulfometuron-methyl isolado. A mistura binária S + H apresentou maiores concentrações da P3 à P7 em comparação a aplicação isolada e demais misturas (sulfometuron-methyl, S + D + H e S + D) da formulação comercial, comportamento que distinguiu da formulação padrão que só conseguiu quantificar o sulfometuron-methyl da mistura (S + H) até a P5, demonstrando que a lixiviação do S + H foi favorecida na formulação comercial.

A lixiviação do sulfometuron-methyl no RQ provavelmente foi influenciada pelo pH do solo (4,9), pois, como o pKa (5,2) é maior que o pH, há uma predominância de moléculas na forma molecular na solução, favorecendo o processo de sorção. Esse fenômeno foi melhor evidenciado na formulação padrão, onde o sulfometuron-methyl foi menos lixiviado. Esses resultados corroboram com os obtidos por Földényi et al. (2013) que relataram que a adsorção de chloresulfuron em solo arenoso diminuiu acentuadamente na presença do agente de formação Supragil.

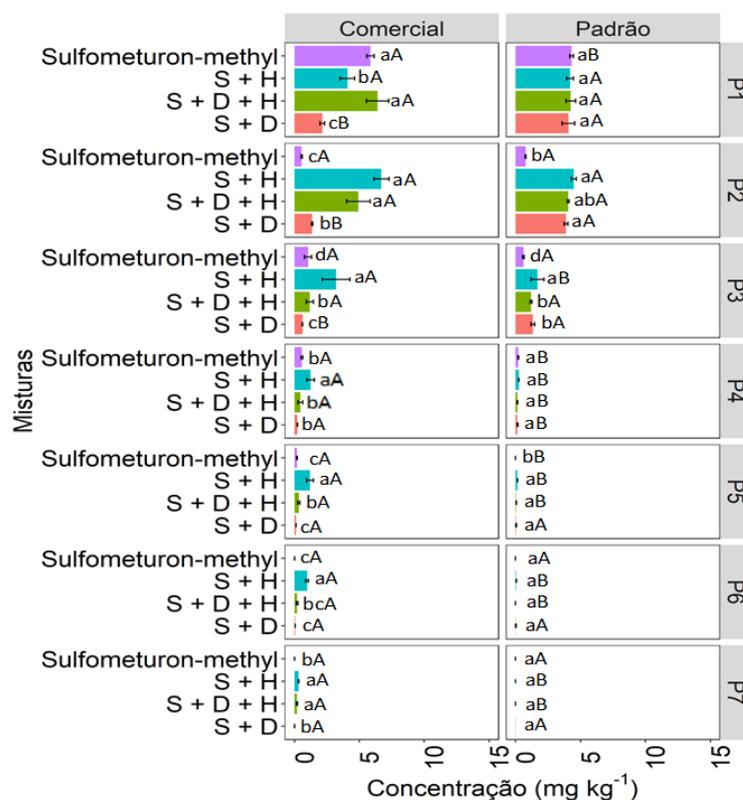


Figura 11. Lixiviação (mg kg⁻¹) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternárias para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as

médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média (n=3).

Assim, diante dos resultados obtidos nesta pesquisa é possível observar que estudos que avaliam do destino de herbicidas com base apenas nas interações que ocorrem entre as formulações padrões (grau analítico) e o meio, ignorando os efeitos dos aditivos existentes nas formulações comerciais, podem estar mascarando a realidade que ocorrem nos campos agrícolas, sem que os devidos cuidados sejam tomados para minimização do risco de contaminação ambiental causado por essas moléculas.

4 CONCLUSÃO

O diuron isolado e suas misturas binárias (D + H e D + S) e ternária (D + H + S) apresentou pouca mobilidade nos três solos estudados: Latossolo Vermelho, Cambissolo Háplico e Neossolo Quartzarênico, detectando maiores concentrações na camada mais superficial (0 – 5 cm) para as formulações comercial e padrão, com concentração mais pronunciada na formulação comercial. A lixiviação do hexazinone é maior em combinações binárias e ternárias quando comparado ao herbicida isolado, com tendência a percolar até maiores profundidades no LV, CX e RQ para as duas formulações estudadas, com evidência mais acentuada para a mistura ternária da formulação comercial aplicada no LV. O sulfometuron-methyl em mistura apresenta maior lixiviação comparada à aplicação isolada no LV, CX e RQ, com maior evidência para as misturas que contêm o hexazinone na formulação comercial. Os herbicidas comerciais usados em campos agrícolas apresentam maior mobilidade nos solos comparado aos herbicidas com formulação padrão (grau analítico), apresentando assim maior risco de contaminação das águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2020. Disponível em: <
http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>, Acesso em: 8 Abr. 2020.
- AZCARATE, Mariela P.; MONTOYA, Jorgelina C.; KOSKINEN, William C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.
- BARTLETT, Maurice S. The effect of standardization on a χ^2 approximation in factor analysis. *Biometrika*, v. 38, n. 3/4, p. 337-344, 1951.
- BRITTO, F. B., VASCO, A. N., PEREIRA, A. P., JÚNIOR, A. V., & NOGUEIRA, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390, 2012.
- CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E. Hot foam for weed control—Do alkyl polyglucoside surfactants used as foaming agents affect the mobility of organic contaminants in soil?. *Journal of hazardous materials*, v. 314, p. 312-317, 2016.
- CHEN, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks: Geological Survey Occasional Paper 21. Bloomington, **Indiana Geological Survey Report**. p. 67, 1977.
- CORNEJO, J., CELIS, R., PAVLOVIC, I., & ULIBARRI, M. A. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, v. 43, n. 2, p. 155-175, 2008.
- DAS CHAGAS, P. S. F., DE FREITAS SOUZA, M., FREITAS, C. D. M., DE MESQUITA, H. C., SILVA, T. S., DOS SANTOS, J. B., DE JESUS PASSOS, A. B. R., DE MEDEIROS, R. C. A. & SILVA, D. V.. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. *Catena*, v. 188, p. 104440, 2020.
- DORES, E. F., DE SOUZA, L., VILLA, R. D., & PINTO, A. A. Assessment of metolachlor and diuron leaching in a tropical soil using undisturbed soil columns under laboratory conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 2, p. 114-121, 2013.
- DOS REIS, F. C., TORNISIELO, V. L., PIMPINATO, R. F., MARTINS, B. A., & VICTÓRIA FILHO, R.. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- DOS SANTOS, L. O. G., DE FREITAS SOUZA, M., DAS CHAGAS, P. S. F., DA TEÓFILO, T. M. S., FORMIGA, M. A. P., de MEDEIROS, R. C. A., & SILVA, D. V.

Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 11, p. 671, 2019.

EL-NAHHAL, Yasser; HAMDONA, Nisreen. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, n. 1, p. 17-25, 2017.

FAO—Food and Agriculture Organization of the United Nations—FAOSTAT.
Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>, Acesso em: 14 Mai. 2020.

FLORES-CÉSPEDES, F., DAZA-FERNÁNDEZ, I., VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M., FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., MORILLO, E., & UNDABEYTIA, T. Lignin and ethylcellulose in controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in light-textured soils. **Journal of hazardous materials**, v. 343, p. 227-234, 2018.

FÖLDÉNYI, R., TÓTH, Z., SAMU, G. & ÉRSEK, C. Study of sorption of two sulfonylurea type of herbicides and their additives on soils and soil components. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 9, p. 758-766, 2013.

HASENBEIN, Simone; LAWLER, Sharon P.; CONNON, Richard E. An assessment of direct and indirect effects of two herbicides on aquatic communities. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 36, n. 8, p. 2234-2244, 2017.

KHAN, Majid Ali; BROWN, Colin D. Influence of commercial formulation on the sorption and leaching behaviour of propyzamide in soil. **Science of The Total Environment**, v. 578, p. 158-166, 2017.

KUMAR, Y. B., SINGH, N., & SINGH, S. B. Removal of herbicides mixture of atrazine, metribuzin, metolachlor and alachlor from water using granular carbon. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 24, n. 4, p. 400-404, 2017.

LANGERON, J., BLONDEL, A., SAYEN, S., HÉNON, E., COUDERCHET, M., & GUILLON, E.. Molecular properties affecting the adsorption coefficient of pesticides from various chemical families. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 16, p. 9727-9741, 2014.

LIU, H., YUAN, P., LIU, D., BU, H., SONG, H., QIN, Z., & HE, H. Pyrolysis behaviors of organic matter (OM) with the same alkyl main chain but different functional groups in the presence of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 205-216, 2018.

LIU, Y., XU, Z., WU, X., GUI, W., & ZHU, G.. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

MENDES, K. F., INOUE, M. H., GOULART, M. O., PIMPINATO, R. F., & TORNISIELO, V. L.. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and

diuron applied to soils of contrasting textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.

OECD. Test No. 312: Leaching in Soil Columns; OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3; OECD Publishing: 2004.

ORLANDO, J. L., MCWAYNE, M., SANDERS, C., & HLADIK, M. Dissolved pesticide concentrations entering the Sacramento–San Joaquin Delta from the Sacramento and San Joaquin Rivers, California, 2012–13. US Geological Survey Data Series, v. 28, 2014.

PANG, N.; WANG, T.; HU, J. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Food chemistry**, v. 190, p. 793-800, 2016. Pesticide Properties Database PPDB, University of Hertfordshire (2020), 2020. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>, Acesso em: 8 Abr. 2020

POSE-JUAN, E., RIAL-OTERO, R., PARADELO, M., & LÓPEZ-PERIAGO, J. E. Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide “Switch” on the adsorption of their active ingredients: Cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard. **Journal of hazardous materials**, v. 193, p. 288-295, 2011.

PRADO, B., DUWIG, C., HIDALGO, C., MÜLLER, K., MORA, L., RAYMUNDO, E., & ETCHEVERS, J. D. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232, p. 628-639, 2014.

PRETE, M. C.; DE OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 93-102, 2017.

REIS, F. C. D., TORNISIELO, V. L., MARTINS, B. A., SOUZA, A. J. D., ANDRADE, P. A. M. D., ANDREOTE, F. D., SILVEIRA, R. F.; VICTÓRIA FILHO, R. Respiration induced by substrate and bacteria diversity after application of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl alone and in mixture. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 7, p. 560-568, 2019.

SARKER, M.; AHMED, I; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid@ ZIF-8. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 203-211, 2017.

SCHULER, L. J.; RAND, G. M. Aquatic risk assessment of herbicides in freshwater ecosystems of south Florida. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 54, n. 4, p. 571-583, 2008.

SHAPIRO, Samuel Sanford; WILK, Martin B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591-611, 1965.

SILVA, A. A., D'ANTONIO, L., VIVIAN, R., OLIVEIRA JR, R.S. Comportamento de herbicidas no solo. In: Monquero PA, editor. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa; 2014.

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

SOLOS, Embrapa. Sistema brasileiro de classificação de solos. Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 2013.

SOPEÑA, F.; CABRERA, A.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 20, p. 8200-8205, 2007.

TEAM, R. Core. R: A Language and Environment for Statistical Computing (Version 3.6.1) R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.

TEIXEIRA, P.C.; et al. (Orgs.). Manual de métodos de análise de solos. 3ª. ed. Brasília: **Embrapa Solos**, 2017. 573 p.

WŁODARCZYK, M.; SIWEK, H. Influence of formulation on mobility of clomazone in soil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 97, n. 4, p. 582-587, 2016.

ZUO, X.; ZHAO, H.; ZHAO, X.; ZHANG, T.; GUO, Y.; WANG, S.; DRAKE, S. Spatial pattern and heterogeneity of soil properties in sand dunes under grazing and restoration in Horqin Sandy Land, Northern China. **Soil and Tillage Research**, v.99, p.202-212, 2008.

APÊNDICES

Apêndice I. Transições de monitoramento de reações múltiplas (MRM) e parâmetros otimizados.

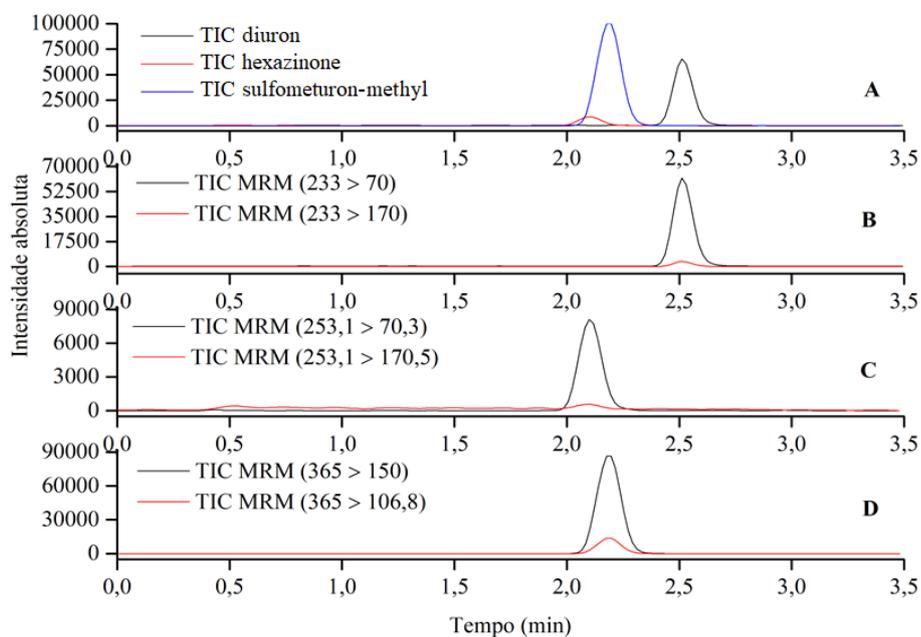
Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)	MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)
Diuron	2,514	233,0 > 72,0	28	19	233,0 > 160,0	29	25
Hexazinone	2,103	253,1 > 70,3	29	54	253,1 > 170,5	16	30
Sulfometuron-methyl	2,188	365 > 150,0	28	17	365,0 > 106,8	19	45

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

Apêndice II. Modo MRM, cromatograma de intensidade de íon total para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (A), intensidade dos íons filhos do diuron (B), hexazinone (C) e sulfometuron-methyl (D).



Apêndice III. Parâmetros de validação do método analítico por UHPLC.

Substância	Linearidade		Efeito matriz	Repetibilidade	LoD	LoQ
	Intervalo $\mu\text{g kg}^{-1}$	R^2	(%)	RSD (%)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Diuron	0,5 – 50	0,9998	13,38	1,74 – 6,67	0,91	2,76
Hexazinone	0,5 – 50	0,9980	5,57	1,22 – 3,69	1,28	3,91
Sulfometuron-methyl	0,5 – 50	0,9996	-3,59	1,46 – 5,50	0,81	2,46

Limite de detecção (LoD), Limite de Quantificação (LoQ), Desvio padrão relativo (RSD).

Apêndice IV. Recuperação percentual para três níveis de concentração para o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.

Substância	Concentração					
	$1 \mu\text{g kg}^{-1}$		$10 \mu\text{g kg}^{-1}$		$100 \mu\text{g kg}^{-1}$	
	Recuperação (%)	RSD (%)	Recuperação (%)	RSD (%)	Recuperação (%)	RSD (%)
Diuron	109,87	3,25	100,33	2,28	106,16	6,36
Hexazinone	106,32	2,48	94,69	7,31	96,78	3,64
Sulfometuron-methyl	81,37	1,24	87,01	7,59	84,15	3,05

Desvio padrão relativo (RSD).

RETENÇÃO, PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DO DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL APLICADOS ISOLADOS E EM MISTURA EM UM LATOSSOLO

RESUMO

Misturas de herbicidas são frequentemente usadas para controle de plantas daninhas em cultivos agrícolas em todo o mundo, mas o comportamento destas misturas no ambiente ainda é pouco conhecido. Ensaios de laboratório e casa de vegetação foram conduzidos para estudar a interação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas binárias e ternária nos processos de sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação em Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). O estudo de sorção e dessorção foi realizado pelo método “*Batch Equilibrium*”. A degradação dos herbicidas foi avaliada durante 180 dias para determinação do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Os ensaios de lixiviação foram conduzidos em colunas de solo. Os herbicidas isolados e em misturas foram quantificados por Cromatografia Líquida de Ultra Eficência acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). Os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em misturas binárias e ternárias têm menor capacidade de sorção e maior dessorção quando comparado a esses herbicidas isolados em Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). A degradação do diuron isolado é mais lenta em comparação com as misturas. Para o hexazinone e sulfometuron-methyl, a taxa de degradação é menor nas misturas, com efeito mais pronunciado nas misturas com a presença do diuron. As misturas binárias e ternárias do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl promovem maior transporte em profundidade em comparação a aplicação destes herbicidas isolados. O comportamento de menor retenção, maior persistência e transporte dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nas misturas podem exercer um eficiente controle de plantas daninhas. Por outro lado, devido a maior persistência no solo podem prejudicar culturas subsequentes sensíveis e aliado ao maior potencial de lixiviação indicam um aumento dos riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Palavras-chave: Degradação. Dessorção. Mistura de herbicidas. Sorção. Transporte.

RETENTION, PERSISTENCE AND LEACHING OF DIURON, HEXAZINONE AND SULFOMETURON-METHYL APPLIED ISOLATED AND IN MIXTURE IN A LATOSSOLO

Abstract: herbicide mixtures are often used to control weeds in agricultural crops worldwide, but the behavior of these mixtures in the environment is still poorly understood. Laboratory and greenhouse tests were conducted to study the interaction of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl applied alone and in binary and ternary mixtures in the processes of sorption, desorption, half-life and leaching in Dystrophic red Oxisol (LVAd). The sorption and desorption study was carried out using the “Batch Equilibrium” method. The degradation of the herbicides was evaluated during 180 days to determine the half-life ($t_{1/2}$). The leaching test were conducted in columns. The herbicides isolated and in mixtures were quantified by ultra High performance liquid chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS/MS). The herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl in binary and ternary mixtures have less sorption capacity and greater desorption when compared to these herbicides isolated in latosol Red Dytrophic Argisolic (LVAd). Degradation of isolated diuron is slower compared to mixtures. For hexazinone and sulfometuron-methyl, the rate of degradation is lower in mixtures with the presence of diuron. The binary and ternary mixtures of diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl promote greater transport in depth compared to the application of these isolated herbicides. The behavior of less retention, greater persistence and transport of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl in the mixtures can exert an efficient control of weeds. On the other hand, due to the greater persistence in the soil, they can harm subsequent sensitive crops and coupled with the greater potential for leaching indicate an increased risk of contamination of surface and groundwater.

Keywords: Degradation. Desorption. Mixture of herbicides. Sorption. Transport.

INTRODUÇÃO

Herbicidas são extensamente utilizados para o controle de plantas daninhas no mundo inteiro, especialmente em monoculturas como a cana-de-açúcar (BARCHANSKA et al. 2017; JONSSON et al., 2019). A utilização frequente desses produtos na produção de cana-de-açúcar aumentou a preocupação ambiental com relação ao destino desses compostos, principalmente quando utilizados em misturas (MENDES et al., 2016). Misturas de herbicidas têm sido adotadas preferencialmente pelos produtores, pois esta prática aumenta a eficiência, amplia o espectro de controle das plantas daninhas e reduz os custos de aplicação. (OLIVEIRA, 2011; JOSEPH et al., 2018 WEBSTER et al., 2018).

O diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2- 4(1H,3H) dione] e sulfometuron-methyl {methyl 2-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) carbamoyl sulfamoyl] benzoate} são herbicidas indicados para o controle de plantas daninhas gramíneas, folhas largas e perenes em pré e pós-emergência inicial (PPDB, 2019). Esses compostos podem ser comercializados na formulação isolada ou em misturas formuladas com combinações binárias e ternárias. As formulações das misturas binárias e ternárias desses herbicidas são bastante utilizadas nos cultivos de cana-de-açúcar do Brasil (REIS et al., 2019).

Os três herbicidas apresentam propriedades físicas e químicas diferentes e, portanto, espera-se que o comportamento de cada um no solo seja variável. Enquanto o diuron é considerado herbicida não-iônico, o hexazinone é uma base fraca ($pK_a = 2,2$) e o sulfometuron-methyl é um ácido-fraco ($pK_a = 5,2$) (SHANER et al., 2014; PPDB, 2019). Esses herbicidas apresentam longo período residual no solo controlando plantas daninhas por maior período de tempo após a aplicação. No entanto, existe um risco ambiental associado a herbicidas com maior período residual (PASSOS et al., 2018; GUIMARÃES et al., 2018). Isso porque, um herbicida quando exposto por mais tempo a eventos como chuva podem lixiviar no perfil do solo, contaminando fontes de águas subterrâneas. Esse fato é ainda mais agravante quando o herbicida apresenta alta solubilidade em água (NETO et al., 2017; PASSOS et al., 2019).

A avaliação do efeito de misturas de herbicidas em solos e sua possível alteração nos principais processos que regem o destino dos pesticidas (sorção, dessorção, persistência e lixiviação) aplicados simultaneamente é de especial interesse. O diuron possui uma solubilidade em água de 42 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e coeficiente de octanol/água ($\log K_{ow}$) de 2,68, e essa hidrofobicidade favorecem a sorção dessa molécula pelas frações orgânicas e minerais do solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2018; DAS CHAGAS et al., 2019). O hexazinone apresenta alta

solubilidade em água (33.000 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixa sorção no solo o que pode agravar o risco de contaminação ambiental por esse pesticida, devido seu maior potencial de lixiviação (DOS SANTOS et al., 2019; MENDES et al., 2019). O sulfometuron-methyl possui solubilidade moderada em água de 300 mg L^{-1} , considerado lipofílico, com K_{ow} de 1,20 (PPDB, 2019), com potencial de lixiviação para águas subterrâneas (DUSEK et al., 2015). A meia-vida deste herbicida no solo varia entre 20-28 dias, e pode ser degradado tanto por hidrólise quanto por biodegradação (SHANER et al., 2014).

Alguns estudos avaliaram o comportamento das misturas formuladas de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, demonstrando que as interações entre os herbicidas podem potencialmente promover mudanças no comportamento dessas moléculas no solo. Mendes et al. (2016) investigaram a lixiviação da mistura de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em solos com texturas contrastantes. Contudo, não houve à comparação com os herbicidas isolados e às misturas binárias. A sorção e dessorção do diuron isolado e em mistura com o hexazinone também foi comparada em solos com diferentes atributos físicos e químicos (TAKESHITA et al., 2019). Todavia, embora existam na literatura estudos individuais, nenhum estudo comparativo foi realizado sobre seus efeitos na sorção e subsequente lixiviação e persistência desses pesticidas em solo concomitantemente, o que poderia trazer uma compreensão mais detalhada do comportamento dessas moléculas no ambiente.

Considerando que a mistura de herbicidas pode potencialmente alterar o comportamento dessas moléculas no solo, hipotetizamos que a aplicação combinada (mistura binária ou ternária) pode afetar os processos de sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de retenção, persistência e lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas binárias e ternárias em uma classe de solo representativa das regiões canavieiras do Brasil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do solo

O solo utilizado no estudo foi um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd), coletado no estado do Rio Grande do Norte, Brasil, com coordenadas geográficas de $5^\circ 3' 37,7''$ S e $37^\circ 24' 14,4''$ O. A escolha desta classe de solo foi baseada em sua representatividade dentro das regiões canavieiras do Brasil. A coleta do solo foi realizada na profundidade de 0 a 20 cm

em local sem histórico de aplicação de herbicidas (Figura 1). As amostras do solo foram secas ao ar e peneiradas (< 2 mm) para determinação das propriedades físicas e químicas (Tabela 1) de acordo com Teixeira et al. (2017). Os minerais da fração argila (mineralogia) foram caracterizados pela dispersão química com hexametáfosfato de sódio ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e mecânica com agitador tipo “Wagner” por 16 horas (TEIXEIRA et al., 2017). A identificação dos minerais foi realizada por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD - 6000, Tóquio, Japão) com emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre. O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA, sendo aplicada uma velocidade de varredura com um passo de $0,02^\circ$ a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) utilizada foi de 5 a 65° . Os picos dos minerais de argila foram identificados utilizando o programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases identificadas de acordo com Chen (1977) (Tabela 1).



Figura 1. Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Tabela 1. Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) utilizado no estudo.

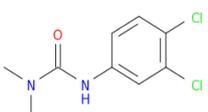
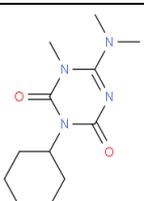
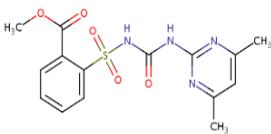
pH (H ₂ O)	MO	P	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H+Al	CTC	V	m
	g kg ⁻¹	----mg dm ⁻³ --				(cmol _c dm ⁻³)			-----%-----	
4,7	9,2	5,1	55,5	1,1	0,2	0,1	1,6	3,7	48,0	6,0

Areia	Silte	Argila	Classe textural
810	50	140	Franco arenosa
Mineralogia			
Caulinita (Ct); Ilita (Il); Montimorilonita (Mt); Goetita (Gt); Hematita (Hm)			

2.2 Produtos químicos

Os padrões de referência do diuron e hexazinone foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich® (Saint Louis, MO, EUA) com uma pureza de 99,6 e 99,5%, respectivamente. O sulfometuron-methyl foi obtido da empresa Supelco (Bellefonte, PA, USA) com pureza de 99,5%. Estes herbicidas foram escolhidos devido ao seu amplo uso na área de produção de cana-de-açúcar. As estruturas químicas e algumas propriedades físicas e químicas destes herbicidas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.

Atributo	Diuron	Hexazinone	Sulfometuron-methyl
Fórmula estrutural			
Fórmula molecular	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	$C_{15}H_{16}N_4O_5S$
Grupo químico	Ureias substituídas	Triazinonas	Sulfoniluréias
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	233,09	252,31	364,38
Solubilidade em água a 20 °C (mg L ⁻¹)	35,6	33000	244
Log Kow	2,87	1,17	1,20
pKa a 25°C	Não aplicável	2,2 (Base Fraca)	5,2 (Ácido fraco)
Pressão de vapor a 25 °C (mPa)	$1,15 \times 10^{-03}$	0,03	$7,03 \times 10^{-11}$

DL ₅₀ (dias)	48	-	-
Kd (L kg ⁻¹)	12,8	-	-
Koc (L kg ⁻¹)	680	54	84

Fonte: Adaptado de PPDB (2019).

2.3 Condução dos experimentos

2.3.1 Sorção e dessorção

2.3.1.1 Determinação da cinética de sorção

A cinética de sorção e dessorção dos herbicidas no solo foi determinado pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000) a uma temperatura de 25 ± 2 °C. Um volume de 10 mL da solução dos herbicidas diuron e hexazinone isolados e em misturas binárias e ternárias na concentração de 1 mg L⁻¹ foi preparada em CaCl₂ 10 mM e adicionadas em tubos Falcon contendo 2 g de solo isento de herbicida. Para o sulfometuron-methyl, uma alíquota de 20,0 mL da solução com este herbicida isolado e em misturas (1,0 mg L⁻¹, preparada em CaCl₂ 10 mM) foi adicionada em tubos Falcon contendo 4 g de solo. Posteriormente, estes tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 480; 720; 960 e 1440 minutos). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g por sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado em membrana de Nylon de 0,22 µm para “vials” de 1,5 mL. As amostras contidas nos “vials” foram quantificadas por cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS).

O tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção e dessorção dos herbicidas no LVAd estudado, foi de aproximadamente 12 horas (dados não mostrados). Assim, o tempo de 12 horas foi estabelecido como o tempo de equilíbrio para os ensaios de sorção e dessorção. Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada herbicida isolado, nas misturas binárias e nas misturas ternárias.

2.3.1.2 Determinação dos coeficientes de sorção (*K_f*) e dessorção (*K_{fd}*)

Nos ensaios da sorção, soluções de trabalho contendo o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas binárias e ternárias foram preparadas a partir da solução estoque para cada herbicida, segundo as recomendações da OECD (2000). As soluções

de trabalho foram preparadas em CaCl_2 10 mM nas seguintes concentrações: 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 mg L^{-1} para o diuron, 0,1; 0,22; 0,45; 1,0; 2,0; 3,5 e 7,0 mg L^{-1} para o hexazinone, e 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0, 1,5 e 3,0 mg L^{-1} para o sulfometuron-methyl. A escolha destas concentrações foi baseada na maior dose comercial recomendada (0,73, 0,45 e 0,8 mg L^{-1} para diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, respectivamente).

Para o diuron e hexazinone, em tubos Falcon contendo 2,00 g de solo foi adicionada uma alíquota de 10 mL de cada concentração herbicida separadamente. Para o sulfometuron-methyl foi utilizada uma alíquota de 20 mL de cada uma das concentrações e 4,00 g de solo. Posteriormente, as amostras foram agitadas verticalmente à temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm para “vials” de 1,5 mL. As amostras contidas nos “vials” foram analisadas por LC-MS/MS para quantificação da concentração de cada herbicida.

As concentrações dos herbicidas sorvidos ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , foram calculadas por diferença entre a concentração da solução padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e). Os valores de C_e e C_s foram ajustados pelas isotermas de Freundlich (Equação 1) para interpretação do processo de sorção.

$$(C_s = Kfs C_e^{Ns}) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: C_s = Quantidade de herbicida sorvido ao solo (mg kg^{-1})

C_e = Quantidade de herbicida na solução de equilíbrio (mg L^{-1})

Kfs = Capacidade de sorção

Ns = Linearidade

Para determinação da dessorção dos herbicidas, foi realizada a remoção de todo o sobrenadante dos tubos Falcon usados nos ensaios de sorção. Logo após, uma alíquota de 10,0 mL de solução de CaCl_2 10 mM isenta de herbicida foi adicionada aos tubos que continham o diuron e o hexazinone. Nos ensaios com sulfometuron-methyl foi adicionada uma alíquota de 20,0 mL de solução de CaCl_2 10 mM isenta de herbicida. Os tubos foram agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e logo depois, agitados verticalmente à temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas. O sobrenadante foi retirado, filtrado (0,22 μm) e analisado por LC-

MS/MS para medir a quantidade de cada herbicida extraível do solo. Todas as análises de sorção e dessorção foram realizadas em triplicata.

A determinação da quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução de equilíbrio analisada. Os valores de C_s e C_e obtidos no ensaio de dessorção foram ajustados pelas isothermas de Freundlich (Equação 2).

$$(C_s = K_{fd} C_e^{Nd}) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: K_{fd} é a capacidade de dessorção do solo.

Nd = Linearidade

O índice de histerese (H) (Equação 3) foi aplicado para descrever a reversibilidade da adsorção e dessorção (MAMY; BARRIUSO, 2007).

Eq. (3): $H = Nd/Ns$

Onde, Ns e Nd são os coeficientes de sorção e dessorção de Freundlich, respectivamente.

2.3.2 Meia-vida

O estudo foi realizado em casa de vegetação entre fevereiro e agosto de 2019. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado e todos os tratamentos foram repetidos três vezes. Os tratamentos foram arrançados em esquema de parcelas subdivididas, com as parcelas correspondentes aos herbicidas aplicados isolados e em misturas binárias e ternárias e as subparcelas as épocas de avaliação (1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 dias após a aplicação dos herbicidas).

As unidades experimentais eram compostas por vasos com capacidade de 200 mL, revestidos com sacolas plásticas e preenchidos com 300 g de solo. Foram preparadas soluções contendo o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas de acordo com a dosagem comercial recomendada para cada herbicida. Logo após, foi realizada a aplicação destas soluções (8,1 mL de solução) nos vasos contendo o solo. Durante a condução do experimento, os vasos foram irrigados diariamente para umedecimento do solo até próximo à capacidade de campo. Em cada época de coleta, o solo contido nos vasos foi retirado, homogeneizado e uma amostra de $0,05 \text{ dm}^3$ foi coletada para extração dos herbicidas.

A extração dos herbicidas nas amostras de solo foi realizada em laboratório pelo método QuEChERS de acordo com Pang et al. (2016), com algumas modificações. Em tubos Falcon de 50 mL foi adicionado 5,0 g de solo, 10,0 mL de acetonitrila, 100 µL de ácido acético e 2,0 mL de água destilada. Logo depois, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico por 15 minutos. Posteriormente, foi acrescentado 1,0 g de NaCl e 2,0 g de MgSO₄ em cada tubo Falcon. Estes tubos foram agitados em agitador vórtex e centrifugados a 2.260 g por 5 minutos. O sobrenadante (1 mL) foi retirado e colocado em microtubos de 1,5 mL contendo 0,2 g de MgSO₄. As amostras foram agitadas novamente por 5 minutos e o sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro de Nylon de 0,22 µm para ‘vials’ para posterior análise por LC-MS/MS. A quantificação foi realizada pelo método do padrão externo.

A meia-vida ($t_{1/2}$) dos herbicidas foi calculada com base nos modelos cinéticos de degradação de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 6).

Pseudo-primeira ordem

$$\frac{dCt}{dt} = k (C_e - Ct) \quad \text{Equação (4)}$$

Para ajuste linear a equação (4) foi reorganizada para:

$$\ln(C_e - Ct) = -kt + \ln C_e \quad \text{Equação (5)}$$

onde k é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem e pode ser estimada a partir da inclinação após plotar $\ln (C_e - Ct)$ versus t e C_e é a concentração de equilíbrio dos herbicidas.

Pseudo-segunda ordem

$$\frac{dCt}{dt} = k (C_e - Ct)^2 \quad \text{Equação (6)}$$

Para ajuste linear a equação (6) foi reorganizada para:

$$\frac{t}{Ct} = \frac{t}{C_e} + \frac{1}{kC_e^2} \quad \text{Equação (7)}$$

onde k é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem e pode ser estimada a partir da inclinação após a plotagem de t/Ct versus $1/C_e^2$, e C_e é a concentração de equilíbrio dos herbicidas.

Os valores estimados de $t_{1/2}$ foram calculados pela equação linear obtida a partir da regressão entre $\ln Ct$ (modelo de pseudo primeira ordem), t/Ct (modelo de pseudo-segunda ordem) dos dados experimentais.

2.3.3 Lixiviação

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial (7 x 7), com o primeiro fator representando os herbicidas isolados (diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl) e em misturas binárias (diuron + hexazinone; diuron + sulfometuron-methyl; sulfometuron-methyl + hexazinone) e ternárias (diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl) e o segundo fator referente as profundidades do solo (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25; 25-30; 30-35 cm).

Para avaliar a lixiviação dos herbicidas foram utilizadas colunas de policloreto de vinila (PVC) com 10 cm de diâmetro e 35 cm de comprimento. As colunas de PVC foram revestidas internamente com uma camada fina de parafina para garantir a uniformidade no fluxo de água. Na base da coluna, para reter o solo e permitir a drenagem, foi colocado uma camada de 2 cm de lã de vidro. As colunas foram preenchidas com o solo e pesadas para manter a uniformidade. Posteriormente, as colunas foram colocadas em um recipiente com água por um período de 24 horas para saturação do solo por capilaridade. Após a saturação, as colunas foram acondicionadas em um suporte para o escoamento da água durante 24 horas.

A aplicação dos tratamentos herbicidas foi realizada no topo de cada coluna (10 mL de solução) de acordo com a maior dose comercial recomendada (0,73, 0,45 e 0,8 mg L⁻¹ para diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, respectivamente). Após a aplicação dos herbicidas, a extremidade superior da coluna foi protegida com papel alumínio para evitar a degradação dos herbicidas pela luz. Uma lâmina de chuva de 60 mm, fracionada em 4 horas, foi aplicada nas colunas 24 horas após a aplicação dos herbicidas para que a cada hora de chuva as colunas recebessem o volume médio de 15 mm. A água percolada das colunas foi coletada em intervalos de 1 hora após a simulação da precipitação em cada coluna de solo. A água coletada foi armazenada a -20 °C para posterior quantificação dos herbicidas.

A leitura dos herbicidas nas amostras do lixiviado foi referente a cada hora de chuva simulada e coletada. Em microtubos de 1,5 mL foi colocado 1 mL da água lixiviada para centrifugação a 2.260 g por 5 minutos. Logo após, todo o sobrenadante foi retirado e filtrado em filtros de Nylon (0,22 µm) para 'vials' e analisado por LC-MS/MS. As colunas de solo foram seccionadas longitudinalmente a cada 5 cm de profundidade (0-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15; 0,15-0,20; 0,20-0,25; 0,25-0,30; 0,30-0,35 m) após 24 horas da última chuva simulada para avaliação da capacidade de lixiviação dos herbicidas.

As amostras de solo de cada profundidade das colunas foram secas à sombra, destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm e armazenadas a -20 °C. A extração dos herbicidas no solo foi realizada pelo método QuEChERS de acordo com Pang et al. (2016), com algumas modificações, assim como relatado anteriormente no tópico de meia-vida. Após a extração, as amostras foram analisadas por LC-MS/MS para quantificação dos herbicidas.

2.4 Condições cromatográficas e de espectrometria de massas

A quantificação do diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl foi realizada utilizando o sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (LCMS-8040, Shimadzu, Tóquio, Japão) (cromatografia líquida/espectroscopia de massa em tandem - LC-MS/MS). O UHPLC é equipado com uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 µm), incluindo duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – 20A_{5R}, um auto - amostrador Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um controlador CBM –20A.

Para obtenção da melhor resolução durante a realização das análises, as condições de operação do sistema cromatográfico foram eluição isocrática com fluxo de 0,3 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 µL e a temperatura do amostrador automático de 15 °C. A fase móvel A foi constituída de água com 0,1% de ácido fórmico e a fase móvel B por acetonitrila na proporção de 30 para 70%. A temperatura do forno da coluna foi ajustada para 40 °C.

O espectrômetro de massas com fonte de ionização por eletropulverização (ESI) foi operado em modo de ionização positiva com parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) (APÊNDICE I). A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, com a temperatura da linha de dessolvatação de 250 °C e com fluxo de gás nitrogênio de nebulização de 3 L min⁻¹; temperatura do bloco de 400 °C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min⁻¹; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa. Considerando as transições de MRN (m/z), a ausência de sinais dos compostos interferentes da matriz no mesmo tempo de retenção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl confirmaram a seletividade do método (APÊNDICE II).

2.5 Validação do método de extração

Para avaliação da confiabilidade dos resultados fornecidos pelo método de extração dos herbicidas foi realizada a validação do método por meio dos parâmetros de desempenho, seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e efeito matriz

(ANVISA, 2017). A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas que foram obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ na matriz do solo. A linearidade para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi avaliada por níveis de calibração com concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50 e $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, preparadas por diluições sucessivas da solução de trabalho.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados baseados nos parâmetros da curva de calibração. O LD e o LQ foram 3 e 10 vezes, o valor da relação do desvio padrão do coeficiente linear da regressão com o coeficiente angular da curva analítica. A repetibilidade do método foi calculada pelo desvio padrão relativo (RSD) para três medições consecutivas em três níveis de concentração ($1, 10$ e 100 mg L^{-1}) de soluções contendo os padrões de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (APÊNDICE III).

2.5.1 Estudo de recuperação

A recuperação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl no solo foi avaliado nos níveis de fortificação de $1, 10$ e $100 \mu\text{g kg}^{-1}$. As amostras em cada nível de concentração foram realizadas em triplicata. Em tubos Falcon de 50 mL foi adicionado $5,00 \text{ g}$ de solo e 1 mL da solução de incorporação e estas amostras foram deixadas em repouso no escuro para completa evaporação do solvente. As amostras não fortificadas (controle) foram submetidas as mesmas condições. Após a extração, as soluções das amostras fortificadas e não fortificadas foram utilizadas para quantificar a recuperação dos herbicidas (APÊNDICE IV).

2.6 Análise estatística

Os dados foram analisados no software RStudio (versão 3.6.1, Team R Core, 2019). Os coeficientes de sorção (K_{fs}) e dessorção (K_{fd}) dos herbicidas isolados (diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl) e em misturas binárias (diuron + hexazinone; diuron + sulfometuron-methyl; sulfometuron-methyl + hexazinone) e ternárias (diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl) foram comparadas quanto aos valores da raiz quadrada do erro médio (RMSE) e coeficiente de determinação (R^2). Para os ensaios de lixiviação os dados foram comparados pelo intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). Os valores de meia-vida ($t_{1/2}$) foram calculados usando o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) e comparados quanto aos valores de RMSE, R^2 e teste akaike (AIC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternárias

Os dados da sorção e dessorção do diuron isolado em misturas binárias e ternárias foram ajustados pelas isotermas de Freundlich (Figura 2). Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$) e os baixos valores da raiz quadrada do erro médio (RMSE entre 0,07 e 0,17 mg kg⁻¹) para o modelo de Freundlich indica que as curvas estimadas foram capazes de explicar os dados experimentais de sorção do diuron isolado e em misturas (Tabela 3). Os valores de linearidade (N_s) variaram entre 0,87 e 0,90 para a sorção do diuron isolado e em misturas, mostrando uma relação não linear entre as concentrações dos herbicidas em equilíbrio e a quantidade sorvida no solo (CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015). Assim, as isotermas de sorção são consideradas curvas do tipo L (convexas), indicando uma saturação progressiva do solo com o aumento da concentração dos herbicidas (MENDES et al., 2016; YAVARI et al., 2020). As misturas binárias diuron + hexazine (D + H), diuron + sulfometuron-methyl (D + S) e a mistura ternária diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl (D + H + S) reduziram a sorção do diuron quando comparado a aplicação do diuron isolado. O diuron isolado apresentou maior coeficiente de sorção ($K_{fs} = 10,67$ mg kg⁻¹) quando comparado as misturas binárias e ternária que apresentaram K_{fs} entre 8,55 e 7,57 mg kg⁻¹ (Tabela 3). O diuron na presença do sulfometuron-methyl apresentou uma maior redução na sua sorção (29% para as misturas D + S e D + H + S) quando comparado a mistura D + H com 19% de redução.

A menor sorção do diuron aplicado em mistura quando comparado ao diuron isolado pode ser por causa do aumento da competição das moléculas herbicidas pelos sítios sortivos disponíveis no solo (YUE et al., 2017). As várias interações do diuron e hexazinone com a matéria orgânica do solo podem aumentar a competição entre esses dois herbicidas por estes locais de ligação. Os grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica permitem a ocorrência de ligações de hidrogênio com o nitrogênio do anel triazina presente na molécula de hexazinone (DOS SANTOS et al., 2019). Além disso, é possível que as ligações de Van der Waals ocorram entre as cadeias de carbono da matéria orgânica e do hexazinone (LAIRD; KOSKINEN, 2008). Para o diuron essas interações ocorrem entre o grupamento de uréia e o anel aromático sem impedimento estérico (WANG et al., 2015; EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017). A baixa solubilidade em água do sulfometuron-methyl e a presença de anel aromático na constituição da sua molécula, assim como o diuron, permitem uma maior afinidade desses poluentes a sítios hidrofóbicos de ligação (FANG et al., 2010), o que pode gerar uma maior competição entre as

moléculas de diuron e sulfometuron-methyl, apoiando os resultados da menor sorção do diuron quando em mistura com este herbicida.

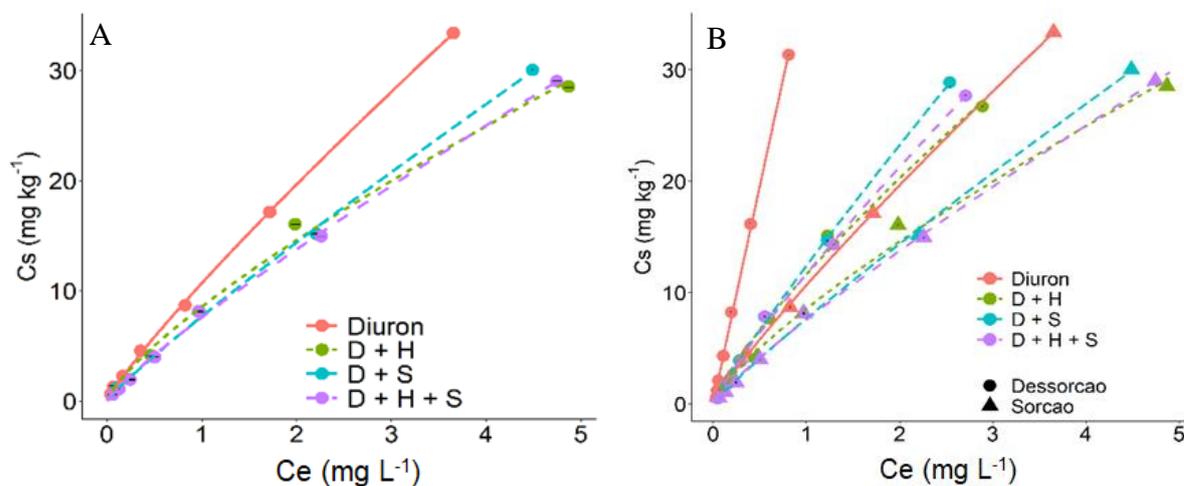


Figura 2. Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do diuron isolado e misturas binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um latossolo vermelho distrófico Argissólico (LVAd). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = Diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

As isotermas de Freundlich apresentaram bons ajustes ($R^2 > 0,90$ e $RMSE < 0,64$ mg kg⁻¹) para a dessorção do diuron isolado e em misturas. O valor da linearidade da dessorção (Nd) para o diuron isolado ($Nd = 0,98$) foi maior do que nas misturas binárias ($Nd = 0,8$ e $0,90$) e na mistura ternária ($Nd = 0,87$), sugerindo que as isotermas de dessorção para o diuron isolado apresenta tendência mais linear do que para o diuron em misturas. O maior coeficiente de dessorção para o diuron isolado ($Kfd = 38,69$ mg kg⁻¹) indicou uma menor dessorção em comparação as misturas do D + H ($Kfd = 11,64$ mg kg⁻¹), D + S ($Kfd = 12,44$ mg kg⁻¹) e D + H + S ($Kfd = 11,68$ mg kg⁻¹) (Tabela 3). Os valores dos índices de histerese (H) variando entre 1,89 e 2,79 mg kg⁻¹ confirmam a menor dessorção do diuron aplicado isolado quando comparado ao diuron nas misturas. As misturas binárias e ternária apresentaram valores de H menores que 1, indicando uma menor estabilidade entre as moléculas herbicidas sorvidas no LVAd. O maior valor de histerese para o diuron isolado indica que possivelmente parte das moléculas sorvidas do diuron dificilmente retornará à solução do solo (PINNA et al., 2014). A presença do hexazinone e sulfometuron-methyl na misturas binárias e ternária, além de reduzir o processo de sorção do diuron ao solo, também reduziram a estabilidade das interações entre o diuron e os coloides do solo, permitindo o maior retorno do herbicida para a solução do solo.

Tabela 3. Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do diuron isolado e suas misturas binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)

	Sorção				Dessorção				Índice de histerese (H) mg kg ⁻¹		
	<i>K_{fs}</i>	<i>N_s</i>	R ²	RMSE	<i>K_{fd}</i>	<i>N_d</i>	R ²	RMSE	0,1	0,5	1,5
Diuron	10,67 ($\pm 0,10$)	0,87 ($\pm 0,01$)	0,99	0,07	38,69 ($\pm 0,54$)	0,98 ($\pm 0,02$)	0,99	0,14	1,89 $\pm 0,22$	2,40 $\pm 0,17$	2,79 $\pm 0,18$
D + H	8,55 ($\pm 0,26$)	0,78 ($\pm 0,02$)	0,99	0,17	11,64 ($\pm 0,25$)	0,80 ($\pm 0,02$)	0,99	0,17	0,29 $\pm 0,08$	0,34 $\pm 0,02$	0,38 $\pm 0,04$
D + S	7,67 ($\pm 0,12$)	0,90 ($\pm 0,01$)	0,99	0,09	12,44 ($\pm 0,19$)	0,90 ($\pm 0,02$)	0,91	0,64	0,67 $\pm 0,09$	0,56 $\pm 0,01$	0,49 $\pm 0,04$
D + H + S	7,57 ($\pm 0,13$)	0,86 ($\pm 0,01$)	0,99	0,08	11,68 ($\pm 0,14$)	0,87 ($\pm 0,01$)	0,99	0,22	0,52 $\pm 0,04$	0,60 $\pm 0,02$	0,66 $\pm 0,06$

D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl. *K_{fs}* e *N_s* = Constante de sorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. *K_{fd}* e *N_d* = Constante de dessorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. R² = Coeficiente de determinação. RSME = Raiz quadrada do erro médio.

Para descrição quantitativa dos processos de degradação do diuron isolado e em misturas binárias e ternária no solo foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). A figura 3 demonstra a adequação dos modelos cinéticos aos dados experimentais e a Tabela 4 mostra os parâmetros desses modelos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) forneceu melhor ajuste para os dados experimentais de degradação do diuron isolado e em misturas binárias D + H e D + S (Figura 3), com maiores valores de R² (0,98; 0,97 e 0,96) e menores valores de RMSE (0,56; 0,74 e 0,98) e de AIC (157,54, 174,1 e 191,3) quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem (PPO). A degradação do diuron na mistura ternária (D + H + S) foi melhor representada pelo modelo de PPO (R² = 0,98; RMSE = 0,74 e AIC = 173,8) (Tabela 4).

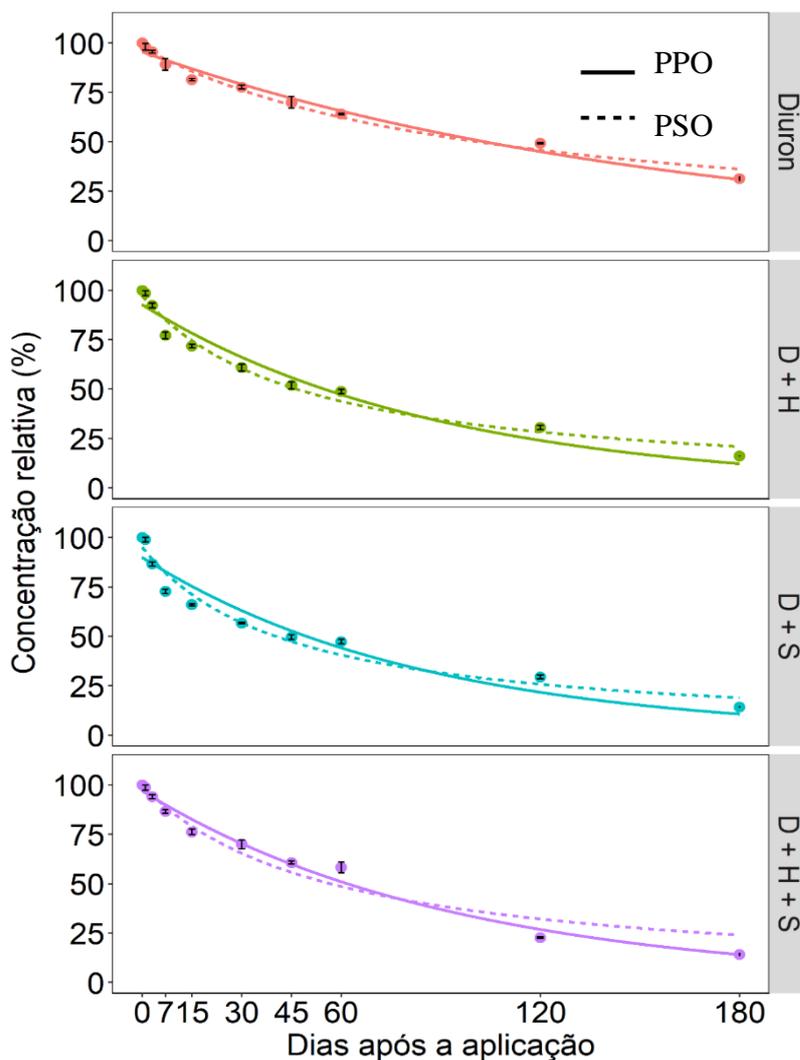


Figura 3. Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um latossolo vermelho distrófico (LVd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

A menor taxa de degradação foi observada para o diuron isolado, indicando que a degradação desta molécula herbicida foi mais lenta, resultando em uma maior meia-vida ($t_{1/2} = 101$ dias) (Tabela 4). A maior persistência do diuron isolado pode ser devido à maior sorção e menor dessorção deste herbicida no solo, o que diminui a disponibilidade desta molécula herbicida na solução do solo, limitando a degradação por agentes físicos, químicos e biológicos (VILLAVERDE et al., 2017). O diuron na mistura ternária D + H + S apresentou $t_{1/2}$ de 66 dias, seguida pelas misturas binárias D + H ($t_{1/2} = 47$ dias) e D + S ($t_{1/2} = 40$ dias) (Tabela 4). Essa maior velocidade de degradação do diuron nas misturas binárias e ternárias pode ser resultado

da menor sorção e maior dessorção, resultando em aumento da mobilidade e biodisponibilidade deste herbicida na solução do solo (GIANELLI et al., 2014; ZHELEZOVA et al., 2017).

Outros trabalhos têm demonstrado que a taxa de degradação de pesticidas pode ser afetada pela aplicação em combinação. Por exemplo, Swarczewicz; Gregorczyk (2011) relataram que a degradação do herbicida pendimetalina (PDM) foi reduzida quando em mistura binária (PDM + mancozeb) e ternária (PDM + tiametoxam + mancozeb). O nicosulfuron aplicado em mistura binária com o mesotrione e em mistura ternária com mesotrione + S-metolaclor apresentou maior taxa de degradação, e conseqüentemente menor meia-vida no solo quando em mistura (CARLES et al., 2018). Por outro lado, Mendes et al. (2017) observaram que a taxa de degradação do herbicida mesotrione não foi influenciada pela mistura com S-metolaclor + terbutilazina em solo argiloso e arenoso. Bonfleur et al. (2010) reportaram que a associação de atrazine com glifosato pode diminuir em 100 dias a meia-vida do atrazine e sua probabilidade de mobilização em um Latossolo.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC), e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Combinação	Modelo	Parâmetros				R ²	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		C_e	Std. Error	k	Std. Error				
Diuron	PPO	95,55	0,92	6,26E-03	2,45E-04	0,97	0,63	164,57	103
	PSO	97,91	0,91	9,67E-05	3,95E-06	0,98	0,56	157,54*	101
D + H	PPO	92,74	1,71	1,12E-02	7,10E-04	0,95	1,1	197,7	55
	PSO	97,29	1,32	2,09E-04	1,03E-05	0,97	0,74	174,1*	47
D + S	PPO	90,0	2,17	1,18E-02	9,60E-04	0,92	1,37	211,1	50
	PSO	95,1	1,79	2,35E-04	1,58E-05	0,96	0,98	191,3*	40
D + H + S	PPO	96,6	1,14	1,00E-02	4,30E-04	0,98	0,74	173,8*	66
	PSO	99,9	1,97	1,76E-04	1,30E-05	0,96	1,12	198,9	57

*Melhor modelo segundo teste Akaike para cada solo. Std.Error = Erro padrão da média. R² = coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro médio. D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

O transporte do diuron isolado e em misturas binárias e ternária no LVAd é mostrado na Figura 4. As maiores concentrações do diuron isolado e em misturas foram observadas na

primeira profundidade do solo (P1: 0-5 cm). O diuron isolado apresentou a maior concentração ($2.253,6 \text{ mg kg}^{-1}$) na P1 quando comparado nas misturas. O diuron na mistura ternária D + H + S e na mistura binária D + H teve concentrações semelhantes ($1.796,2$ e $1.781,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) e na mistura D + S apresentou uma concentração de $1245,1 \text{ mg kg}^{-1}$. A maior concentração do diuron isolado na P1 pode está relacionado a maior sorção do herbicida e a menor dessorção no solo (Tabela 2). Na P2 (5-10 cm), o diuron na mistura ternária foi encontrado abaixo do limite de quantificação, mas este herbicida foi novamente quantificado na P5 (20-25 cm), indicando um maior potencial de lixiviação do diuron na mistura ternária. O diuron isolado foi quantificado apenas até a P2 (0,5-10 cm), e nas misturas binárias foi quantificado em baixas concentrações até a P3 (10-15 cm). A partir da P4 (15-20 cm), o diuron isolado e nas misturas binárias foi detectado, mas ficou abaixo do limite de quantificação.

Os resultados encontrados para o diuron isolado são semelhantes a outros já relatados para o potencial de lixiviação do diuron, em que o herbicida é retido nas primeiras camadas do solo (0 a 10 cm) (MENDES et al., 2016, EL-NAHHAL et al., 2017). No entanto, é importante enfatizar que o diuron nas misturas, especialmente na mistura ternária mostrou que pode atingir maiores profundidades no perfil do solo e este aumento da lixiviação do diuron pode levar à contaminação das águas subterrâneas e resultar em controle ineficiente das plantas daninhas (PASSOS et al., 2015). Segundo dos Reis et al. (2017) as interações que ocorrem entre os herbicidas aplicados em mistura podem potencialmente promover mudanças no comportamento destes herbicidas no solo.

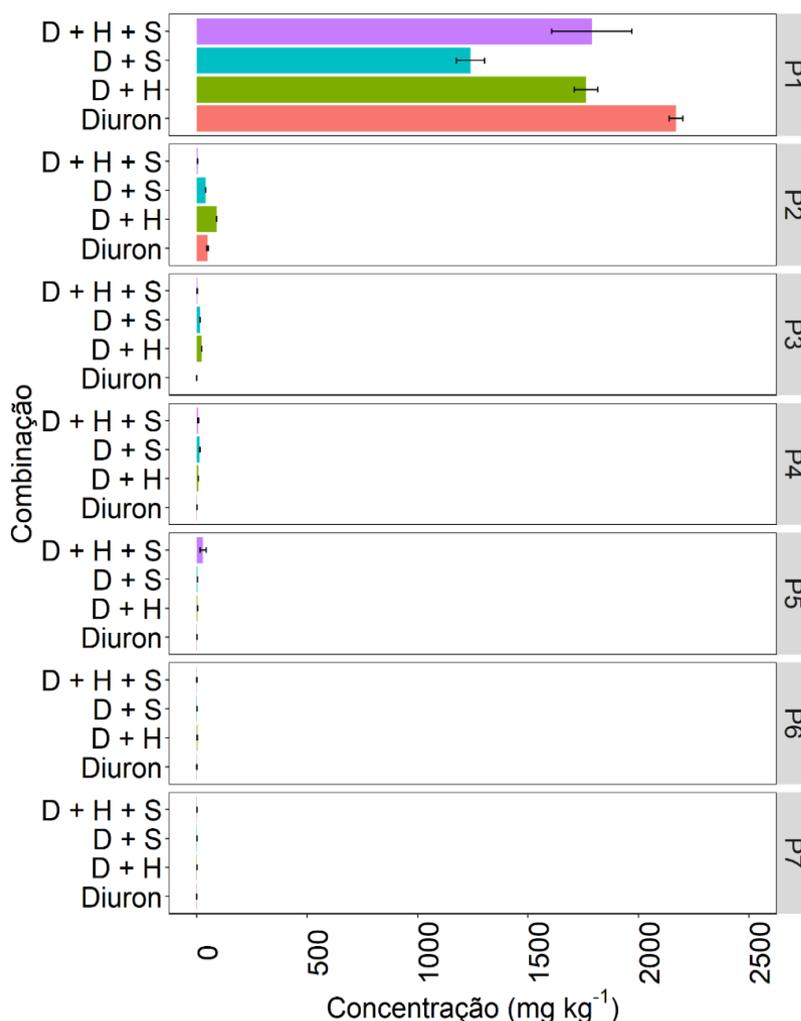


Figura 4. Lixiviação do diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

3.2 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária

Os dados que descrevem a sorção do hexazinone isolado e em misturas para o LVAd se encaixam bem no modelo de Freundlich (Figura 5, Tabela 5). Os valores de R^2 foram equivalentes a 0,99 e os valores de RMSE foram baixos, variando entre 0,01 a 0,02 mg kg⁻¹ (Tabela 5). Isotermas de sorção não lineares ($N_s \leq 1$) foram observadas em todos os casos, justificando uma isoterma de sorção semelhante ao tipo L. A curva do tipo L indica uma afinidade relativamente maior do hexazinone (isolado e em misturas) em baixas concentrações

no solo. Com uma concentração crescente do hexazinone, a intensidade da sorção diminui devido a saturação dos locais de sorção disponíveis para o herbicida (MENDES et al., 2019). Os valores de Kfs sugerem que a sorção do hexazinone isolado ($Kfs = 5,46 \text{ mg kg}^{-1}$) no LVAd foi reduzida nas misturas H + S ($0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), H + D ($0,38 \text{ mg kg}^{-1}$) e H + D + S ($0,36 \text{ mg kg}^{-1}$). Assim, quando aplicado em mistura com os outros herbicidas, a retenção do hexazinone foi semelhante (Tabela 5).

A sorção do hexazinone foi mais afetada com a presença dos outros herbicidas na solução quando comparado ao diuron, apresentando redução superior a 92% nas concentrações sorvidas, enquanto que o diuron apresentou taxa de redução máxima de 29%. A maior tendência do hexazinone em permanecer dissolvido em solução pode estar associado à sua alta hidrofilicidade ($S = 33.000 \text{ mg L}^{-1}$ e $Kow = 1,7$) e consequentemente, maior tendência em permanecer na solução do solo. Além disso, o pH do LVAd (4,7) maior do que o pKa (2,2) do hexazinone favorece a forma neutra das moléculas deste herbicida, o que reduz a adsorção pelos locais de ligação negativos do solo (DOS SANTOS et al., 2019) ou ocorre uma adsorção por forças fracas, tais com as de Van der Waals (PEREIRA-JUNIOR et al., 2015). Essas propriedades contribuem para um maior número de moléculas do hexazinone na solução do solo e menor competição pelos sítios de adsorção disponíveis no solo com os herbicidas mais hidrofóbicos diuron e sulfometuron-methyl. Esse efeito entre moléculas orgânicas foi evidenciado por Masson et al. (2016) ao estudar a adsorção de nove contaminantes orgânicos isolados e em misturas. Esses autores observaram que o bisfenol-A (BPA), composto mais hidrofóbico e pouco solúvel em solução aquosa mostrou uma melhor afinidade do que cafeína (CAF) ou carbamazepina (CBZ) para uma superfície de biocarvão hidrofóbico, enquanto foi mais fracamente adsorvido que o CBZ em biocarvão mais hidrofílico, sugerindo que sua adsorção pode ser controlada principalmente por interações hidrofóbicas.

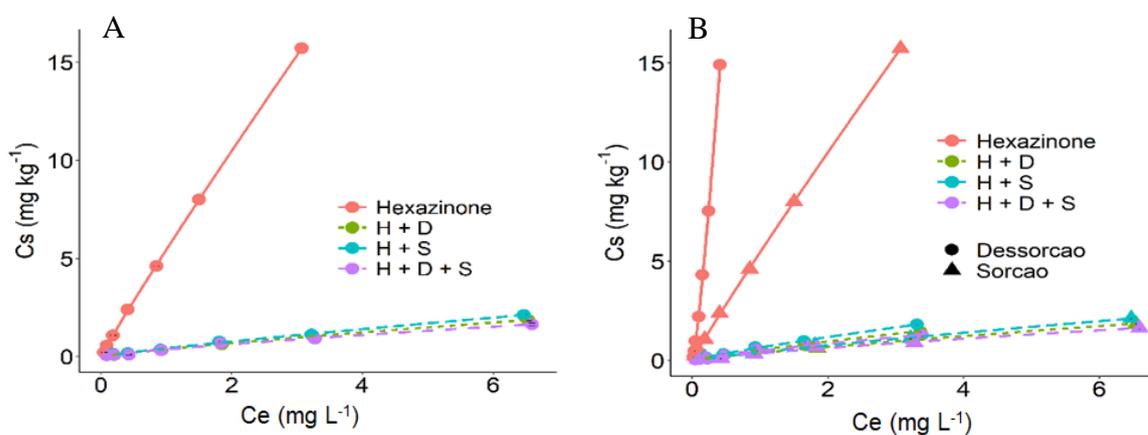


Figura 5. Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

Todos os dados para as isotermas de dessorção do hexazinone isolado e em misturas se ajustaram bem ao modelo de Freundlich (Figura 5, Tabela 5), conforme indicado pelos altos coeficientes de determinação ($R^2 \geq 0,97$), baixos valores de RMSE ($\leq 0,10$) e pelas isotermas de dessorção não lineares observadas ($N_s \neq 1$). O hexazinone isolado apresentou maior Kfd , seguido pela mistura H + S ($Kfd = 0,66 \text{ mg kg}^{-1}$), H + D ($Kfd = 0,54 \text{ mg kg}^{-1}$) e H + D + S ($Kfd = 0,49 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 5). Um valor mais baixo para o parâmetro Kfd indica uma maior dessorção de hexazinone no LVAd e, mostrando menor estabilidade das ligações do solo com o herbicida, além de menor energia necessária para interromper essas interações (DOS SANTOS et al., 2019). Portanto a dessorção do hexazinone nas misturas binárias e ternária foi maior quando comparado a aplicação do hexazinone isolado.

A histerese (H) foi menor para o hexazinone aplicado nas misturas binárias e ternária (Tabela 5), indicando que sua sorção é mais fraca e mais reversível. Assim, a presença do diuron e do sulfometuron-methyl na mistura com hexazinone, além de ter proporcionado menor sorção também favoreceu o maior retorno do hexazinone já adsorvido para a fase aquosa do solo. Neste caso, as moléculas dos adsorvatos menos solúveis (diuron e sulfometuron-methyl) podem ter substituído as moléculas do hexazinone em competição por alguns locais de adsorção devido a interação mais fraca das moléculas de hexazinone com a superfície do LVAd. Jin et al. (2013) também demonstraram a adsorção competitiva dos pesticidas carbendazim (CBD), imidacloprida (IDP) e atrazine (ATR) em misturas binárias e observaram uma dessorção e mobilidade aumentada pelo pesticida co-adsorvido, que estava intimamente relacionada à afinidade do pesticida com o solo.

Tabela 5. Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

	Sorção				Dessorção				Índice de histerese (H) mg kg ⁻¹		
	Kfs	Ns	R^2	RMSE	Kfd	Nd	R^2	RMSE	0,1	0,5	1,5
H	5,46	0,94	0,99	0,02	39,9	1,15	0,99	0,1	4,58	5,62	6,51

	(±0,02)	(±0,01)			(±1,84)	(±0,03)			(±1,30)	(±0,67)	(±0,12)
H + D	0,38	0,85	0,99	0,01	0,54	0,84	0,97	0,02	0,49	0,45	0,42
	(±0,01)	(±0,02)			(±0,02)	(±0,03)			(±0,09)	(±0,13)	(±0,16)
H + S	0,43	0,86	0,99	0,01	0,66	0,85	0,97	0,03	0,65	0,60	0,58
	(±0,01)	(±0,02)			(±0,01)	(±0,02)			(±0,27)	(±0,16)	(±0,12)
H + D + S	0,36	0,80	0,99	0,01	0,49	0,79	0,98	0,03	0,29	0,31	0,33
	(±0,02)	(±0,03)			(±0,02)	(±0,03)			(±0,10)	(±0,10)	(±0,15)

H = Hexazinone; H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl. Kfs e Ns = Constante de sorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. Kfd e Nd = Constante de desorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. R^2 = Coeficiente de determinação. RSME = Raiz quadrada do erro médio quadrático.

A degradação do hexazinone isolado e nas misturas binárias e ternária foi melhor descrita pelo modelo cinético de PSO. A figura 6 mostra o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Os parâmetros do modelo, os critérios de ajuste dos modelos (R^2 , RMSE e AIC) e a meia-vida do hexazinone isolado e em misturas no solo são mostrados na Tabela 6. A constante da taxa de degradação k (d^{-1}) do hexazinone na presença do diuron (com ou sem o sulfometuron-methyl) foi 2 vezes menor do que a do hexazinone isolado, mostrando que a dissipação hexazinone foi consideravelmente retardada pelo diuron. Os valores de meia-vida ($t_{1/2}$), calculados a partir da linha de melhor ajuste do logaritmo da concentração residual versus o período de incubação, foram de 23 dias para o hexazinone isolado, 56 dias para a mistura H + D, 26 dias para H + S e 47 dias para a mistura ternária H + D + S.

Os dados indicaram que a presença do diuron levou a um comportamento mais persistente do hexazinone no LVAd. Uma das explicações para este resultado é que as moléculas do hexazinone e do diuron em mistura podem interagir entre si por meio de interações hidrofóbicas e eletrônicas (π - π), formado uma molécula maior que pode reagir com as superfícies minerais de argila para produzir um complexo organo argila (EL-NAHHAL; SAFI 2004), limitando a degradação por agentes físicos, químicos e biológicos. Os maiores valores de $t_{1/2}$ observados para o hexazinone na presença do diuron também podem estar relacionados à maior biodisponibilidade do hexazinone, em um nível que afeta negativamente os microrganismos degradantes (GUIMARÃES et al., 2018), uma vez que a degradação microbiana é a principal via de dissipação desse herbicida (SARMAH; CLOSE, 2009; SHANER, 2014).

O fato do hexazinone na presença do diuron ter sido degradado mais lentamente indica que o herbicida pode apresentar um maior efeito residual de controle de plantas daninhas. Por outro lado, o alto residual desse herbicida no solo pode intoxicar culturas sensíveis cultivadas

sequencialmente e aumentar os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, principalmente em áreas e épocas com altas precipitações pluviométricas (CALEGARI et al., 2018; SILVA et al., 2019).

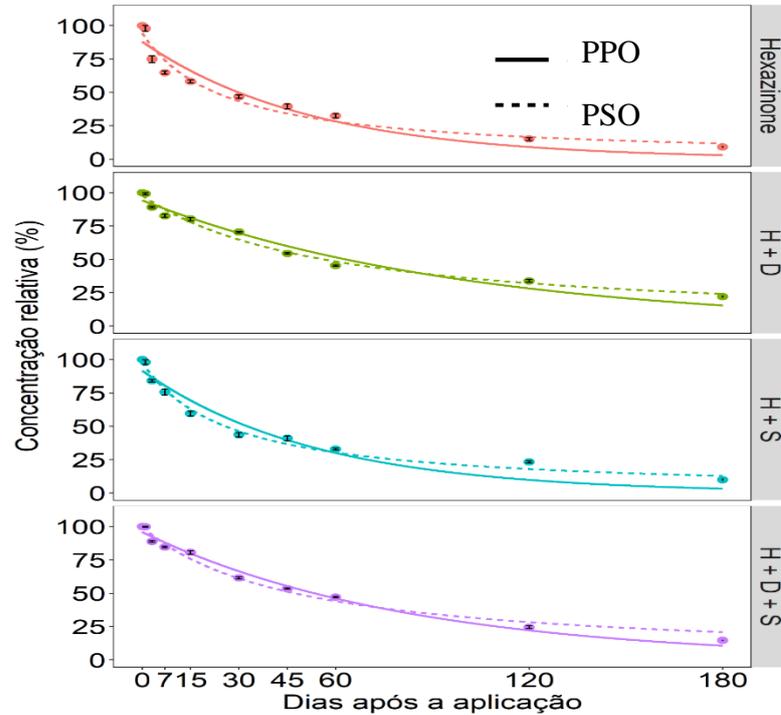


Figura 6. Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

Tabela 6. Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC), e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Combinação	Modelo	Parâmetros							
		C_e	Std. Error	k	Std. Error	R^2	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
Hexazinone	PPO	88,05	2,63	2,00E-02	1,75E-03	0,92	1,55	218,4	28
	PSO	94,42	2,19	4,14E-04	3,18E-05	0,96	1,10	197,8*	23
H + D	PPO	94,28	1,45	1,01E-02	5,42E-04	0,96	0,94	188,7	63

	PSO	98,02	1,1	1,74E-04	7,33E-06	0,98	0,62	164,1*	56
H + S	PPO	91,7	2,45	1,80E-02	1,50E-03	0,94	1,45	214,2	34
	PSO	97,9	1,35	3,79E-04	1,74E-05	0,98	0,68	169,2*	26
H + D + S	PPO	95,8	1,05	1,22E-02	4,48E-04	0,98	0,66	168,5	53
	PSO	99,6	1,22	2,11E-04	9,30E-06	0,99	0,67	167,4*	47

*Melhor modelo segundo teste Akaike para cada solo. Std.Error = Erro padrão da média. R^2 = coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro médio. H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

A lixiviação do hexazinone foi afetada nas misturas binárias e ternária em comparação a aplicação isolada (Figura 7). A maior concentração do hexazinone isolado foi observada na P1 (242,6 mg kg⁻¹) e foi quantificado em menores concentrações até a P4. O hexazinone na mistura binária (H + S) foi encontrado na concentração de 103,4 mg kg⁻¹ na P1, e lixiviou em uma extensão muito maior do que quando aplicado isolado, sendo quantificado até a P7. Na mixtura H + D, a maior concentração do hexazinone foi observada na P3 (99,8 mg kg⁻¹) e a lixiviação foi observada até a P7. O hexazinone na mistura ternária (H + D + S) lixiviou até a P7, com uma maior quantidade recuperada na P6 (98,3 mg kg⁻¹) (Figura 7). O hexazinone isolado e em misturas não foi detectado nos lixiviados do solo. A maior retenção do hexazinone isolado na P1 e consequente menor lixiviação quando comparado as misturas pode ser atribuída a sua maior sorção e menor dessorção (Tabela 5).

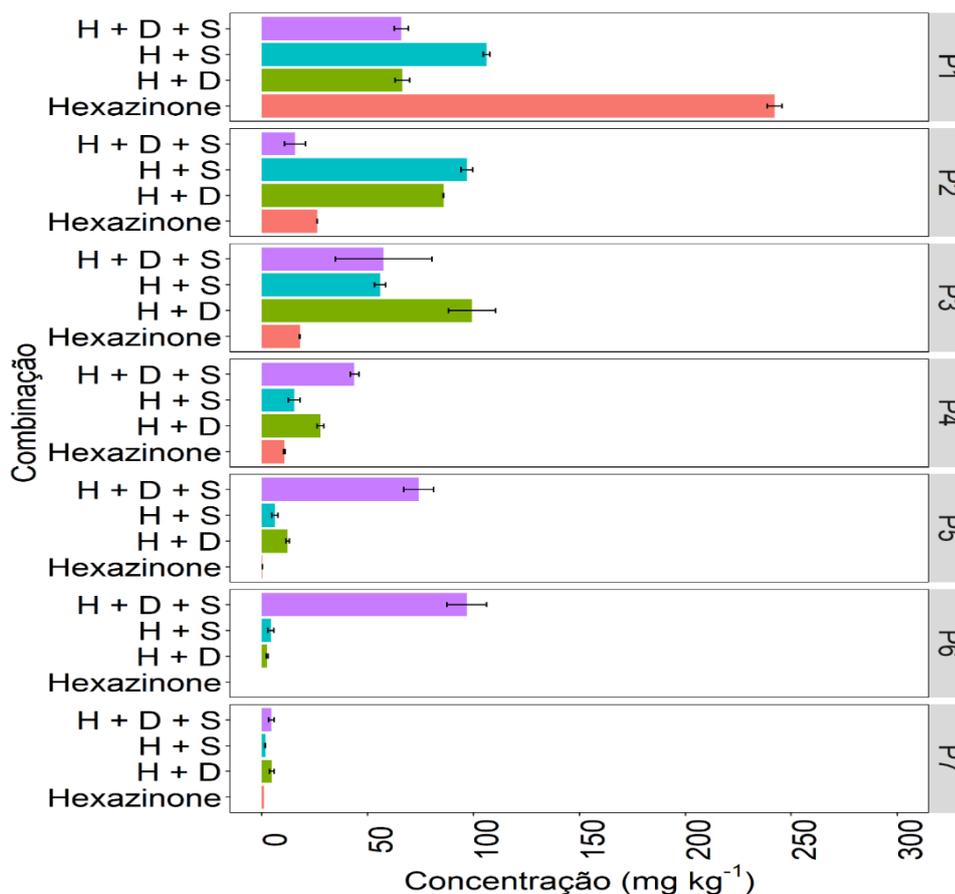


Figura 7. Lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

As concentrações do hexazinone no solo foram mais altas na presença do diuron (com ou sem o sulfometuron-methyl) em todas as profundidades do solo avaliadas (Figura 7). Possivelmente, esse maior movimento ocorreu devido a menor sorção (Tabela 5) e a maior persistência do hexazinone aplicado em misturas no LVAd (Tabela 6). Esse efeito entre as moléculas destes herbicidas foi observado por dos Reis et al. (2017) em estudo de colunas de solo. Esses autores detectaram uma maior quantidade de hexazinone nos lixiviados quando este herbicida foi aplicado em mistura com diuron e sulfometuron-methyl em solo arenoso após simulação de chuva de 192 mm.

A lixiviação do hexazinone foi maior com a presença dos outros herbicidas quando comparado ao diuron. Esse comportamento pode ser atribuído a alta solubilidade do hexazinone e a sua forma molecular não dissociada sob condições de pH superior ao pKa (2,2) no LVAd estudado, o que indica que as moléculas estão mais disponíveis na solução do solo, sendo mais

sensíveis a lixiviação. Dos Santos et al. (2019) demonstraram que o aumento do pH reduziu a sorção e aumentou a dessorção do hexazinone em diferentes solos. Estudos têm relatado o potencial de lixiviação do hexazinone em solos. Mendes et al. (2013) detectaram a presença de hexazinone a uma profundidade de 25 a 30 cm com uma simulação de 100 mm de precipitação em um Latossolo. Garret et al. (2015) avaliando o destino ambiental do hexazinone em um solo de floresta plantada na Nova Zelândia detectaram este herbicida na profundidade de até 100 cm.

3.3 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária

A Figura 8 apresenta as isotermas de sorção para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas no LVAd. As isotermas obtidas para todos os solos são do tipo “L” ($N_s \leq 0,97$), sem platô estrito, onde a razão entre a concentração do sulfometuron-methyl isolado e em misturas remanescente na solução e adsorvida no solo diminui quando a concentração do herbicida aumenta. O modelo matemático de Freundlich foi aplicado para simular as isotermas de adsorção do sulfometuron-methyl isolado e em misturas no LVAd e estimar os parâmetros de sorção (Tabela 7). Esse modelo ajustou as isotermas de sorção com altos coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,99$) e baixos valores de RMSE ($\leq 0,02$). Os valores de K_{fs} indicam que a sorção do sulfometuron-methyl isolado ($K_{fs} = 2,46 \text{ mg kg}^{-1}$) no LVAd foi reduzida em todas as misturas S + D ($0,90 \text{ mg kg}^{-1}$), S + H ($1,16 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D + H ($0,91 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo mais pronunciada nas misturas com a presença do diuron (Tabela 5). O K_{fs} do sulfometuron-methyl foi reduzido em 66 e 65% na mistura binária S + D e ternária S + D + H, respectivamente e na mistura com o hexazinone (S + H) houve uma redução de 56% quando comparado ao sulfometuron-methyl isolado. Essa maior redução da sorção do sulfometuron-methyl na presença do diuron reforça a suposição de que a maior similaridade quanto a estrutura molecular e hidrofobicidade destes herbicidas pode elevar a competição entre estas moléculas pelos locais sortivos disponíveis no solo.

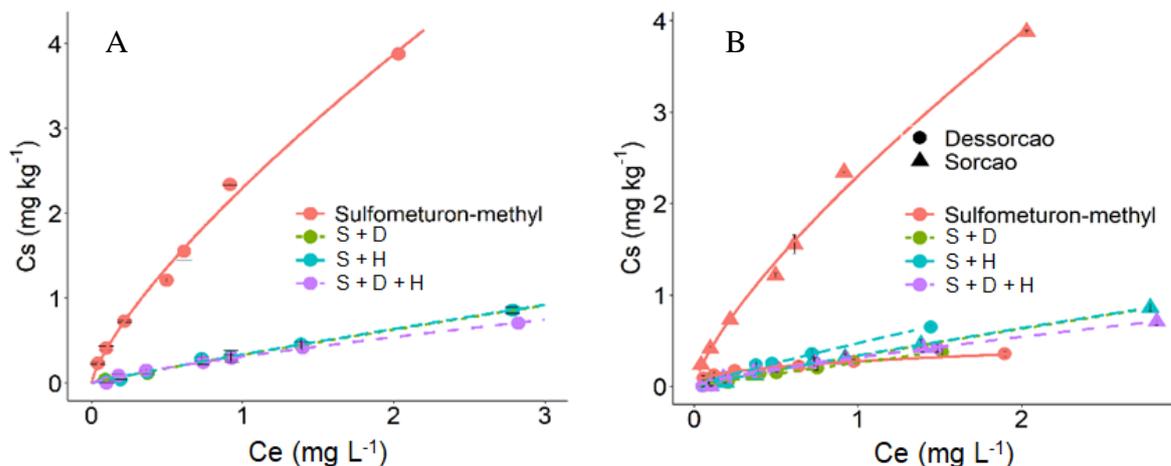


Figura 8. Isothermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do sulfometuron-methyl isolado em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.

Os dados experimentais de dessorção do sulfometuron-methyl isolado e em misturas foram adequadamente descritos pelo modelo de Freundlich (Figura 8). O bom ajuste das isothermas de dessorção são evidenciadas pelos altos valores de R^2 ($\geq 0,84$), menores valores de RMSE ($\leq 0,03$) e pela não linearidade observada ($N_s \leq 0,91$). O sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias apresentou valores de Kfd semelhantes, variando de 0,29 a 0,37 mg kg^{-1} . Estes resultados indicam que o sulfometuron-methyl apresenta elevada capacidade de retornar a fase aquosa do solo comparado aos outros dois herbicidas das misturas (diuron e hexazinone). Além disso, o sulfometuron-methyl isolado e nas misturas binárias apresentou valores de H negativos, indicando que a dessorção foi favorecida no solo. Os fenômenos de baixa histerese podem ser atribuídos a uma fraca afinidade do sulfometuron-methyl pelos componentes orgânicos e minerais do solo e sua relativa área de superfície polar e baixo Kow que podem favorecer o retorno das moléculas para a solução do solo. Singh; Singh, (2012) estudando o comportamento de dois herbicidas do mesmo grupo químico do sulfometuron-methyl, relataram que o herbicida sulfosulfuron que tem menor Kow (0,73) apresentou maior dessorção do que o metsulfuron-methyl de maior Kow (2,2) em cinco solos de diferentes regiões agroclimáticas da Índia. Hiller et al. (2012) observaram uma alta dessorção do herbicida ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético (MCPA), sendo atribuída a fraca interação deste herbicida pelos

coloides do solo e a sua alta solubilidade em água. Na mistura ternária, a reversibilidade da sorção do hexazinone foi maior que para este herbicida isolado e em misturas binárias, com valores de H (entre 0,20 e 0,04) e está de acordo com a menor sorção observada.

Tabela 7. Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

	Sorção				Dessorção				Índice de histerese (H) mg kg ⁻¹		
	Kfs	Ns	R^2	RMSE	Kfd	Nd	R^2	RMSE	0,1	0,5	1,5
S	2,66 ($\pm 0,03$)	0,72 ($\pm 0,01$)	0,99	0,02	0,29 ($\pm 0,01$)	0,38 ($\pm 0,04$)	0,87	0,01	-0,77 ($\pm 0,01$)	-0,84 ($\pm 0,01$)	-0,89 ($\pm 0,01$)
S + D	0,90 ($\pm 0,02$)	0,91 ($\pm 0,03$)	0,99	0,02	0,36 ($\pm 0,01$)	0,91 ($\pm 0,07$)	0,93	0,01	-0,16 ($\pm 0,12$)	-0,17 ($\pm 0,10$)	-0,18 ($\pm 0,07$)
S + H	1,16 ($\pm 0,03$)	0,87 ($\pm 0,03$)	0,99	0,02	0,37 ($\pm 0,01$)	0,88 ($\pm 0,05$)	0,84	0,03	-0,17 ($\pm 0,10$)	-0,18 ($\pm 0,07$)	-0,20 ($\pm 0,08$)
S + D + H	0,91 ($\pm 0,02$)	0,97 ($\pm 0,03$)	0,99	0,02	0,32 ($\pm 0,01$)	0,72 ($\pm 0,05$)	0,84	0,02	0,20 ($\pm 0,21$)	0,12 ($\pm 0,20$)	0,04 ($\pm 0,22$)

S = sulfometuron-methyl; S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone. Kfs e Ns = Constante de sorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. Kfd e Nd = Constante de dessorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. R^2 = Coeficiente de determinação. RSME = Raiz quadrada do erro médio.

A degradação do sulfometuron-methyl isolado e na mistura binária S + H e ternária S + D + H no LVAd segue a cinética de PSO (Figura 9), com $R^2 \geq 0,98$, $RMSE \leq 0,77$ e $AIC \leq 176,5$ (Tabela 8). Para o sulfometuron-methyl na mistura com o diuron (S + D), a cinética de degradação teve melhor ajuste à equação de PPO (Figura 9), com $R^2 = 0,98$, $RMSE = 0,71$ e $AIC = 171,3$ (Tabela 8). A constante da taxa de degradação k (d⁻¹) do sulfometuron-methyl na presença do diuron foi menor do que a do sulfometuron-methyl isolado e nas demais misturas, levando a um maior tempo de meia-vida ($t_{1/2} = 27$ dias). O sulfometuron-methyl isolado e nas misturas S + H e S + D + H apresentou meia-vida ($t_{1/2}$) de 13, 16 e 17 dias, respectivamente.

Todas as misturas provocaram um maior tempo de meia-vida do sulfometuron-methyl quando comparado a aplicação isolada, sendo mais pronunciado para a mistura binária com o diuron. Estes resultados não se correlacionam com os dados de sorção, visto que nas misturas, o sulfometuron-methyl teve a menor sorção no solo. Portanto, supomos que os efeitos

combinados do sulfometuron-methyl com os herbicidas diuron e hexazinone pode afetar os microrganismos do solo responsáveis pela degradação do sulfometuron-methyl de maneira diferente da aplicação isolada, levando a uma maior persistência. Esse efeito já foi evidenciado por dos Reis et al. (2019) ao estudar a respiração induzida pela diversidade de substratos e bactérias após a aplicação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura ternária. Esses autores observaram que a aplicação da mistura destes herbicidas causou maior redução da diversidade bacteriana em solo argiloso e arenoso do que a aplicação isolada. Joly et al. (2012) demonstraram que a mistura mesotrione + S-metolachlor causou um maior impacto na comunidade microbiana, resultando em um maior tempo de degradação desta mistura em comparação com a taxa de aplicação dez vezes maior destes herbicidas isolados.

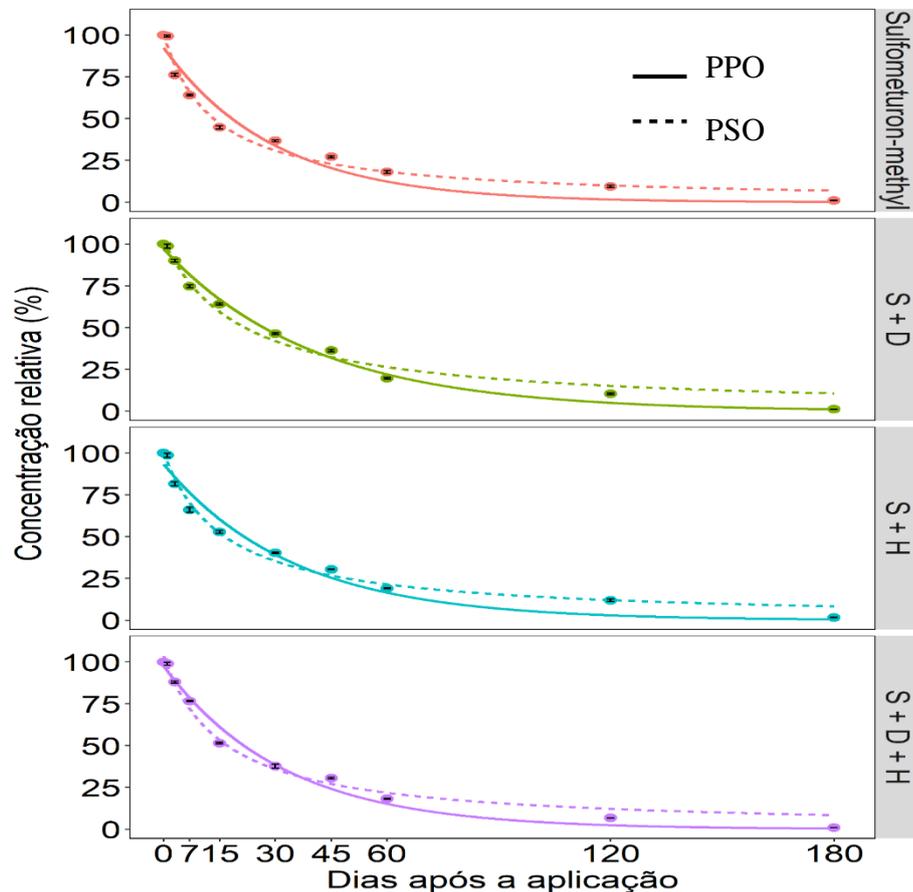


Figura 9. Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

Tabela 8. Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC), e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Combinação	Modelo	Parâmetros				R ²	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		C_e	Std. Error	K	Std. Error				
Sulfometuron-methyl	PPO	92,43	2,64	3,30E-02	2,80E-03	0,95	1,42	213,4	19
	PSO	100,5	1,74	7,45E-04	4,02E-05	0,98	0,77	176,5*	13
S + D	PPO	97,08	1,25	2,46E-02	9,50E-04	0,99	0,71	171,3*	27
	PSO	102,3	1,85	4,67E-04	2,73E-05	0,99	0,89	185,3	22
S + H	PPO	93,3	2,18	2,80E-02	1,90E-03	0,97	1,21	203,3	22
	PSO	100,2	1,52	6,10E-04	2,94E-05	0,99	0,70	170,9*	16
S + D + H	PPO	97,5	1,54	3,10E-02	1,40E-03	0,99	0,84	181,8	22
	PSO	103,6	1,62	6,06E-04	2,99E-05	0,99	0,74	174,2*	17

*Melhor modelo segundo teste Akaike para cada solo. Std.Error = Erro padrão da média. R²= coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro-médio. S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.

As misturas binárias e ternária afetaram a lixiviação do sulfometuron-methyl em comparação com a aplicação isolada (Figura 10). As maiores concentrações do sulfometuron-methyl isolado e nas misturas foram observadas na P1. O sulfometuron-methyl isolado mostrou maior concentração (12,3 mg kg⁻¹), seguido pela mistura S + D (7,5 mg kg⁻¹), S + H (4,97 mg kg⁻¹) e S + D + H (4,2 mg kg⁻¹). Nas P2 e P3, as maiores concentrações do sulfometuron-methyl foram encontradas na mistura S + D (4,7 mg kg⁻¹ e 3,8 mg kg⁻¹) em comparação a aplicação isolada e as demais misturas. Na mistura ternária, o sulfometuron-methyl foi quantificado em menor concentração na P2 (0,2 mg kg⁻¹) devido ao seu maior transporte, o que resultou em um aumento das concentrações quantificadas nas demais profundidades (Figura 10). O sulfometuron-methyl isolado e na mistura binária S + H foi quantificado em baixas concentrações até a P5 e a mistura binária foi quantificada até a P6, nas demais profundidades estavam abaixo do limite de quantificação, sendo apenas detectado. Na mistura ternária, o sulfometuron-methyl lixiviou em uma maior extensão em comparação a aplicação isolada e em misturas binárias, sendo quantificado na concentração de 1,2 mg kg⁻¹ na P7 (Figura 10). Embora, o sulfometuron-methyl na mistura ternária tenha sido quantificado até a P7, não foi detectado a presença deste herbicida nos lixiviados do solo de todos os tratamentos avaliados.

A maior concentração do sulfometuron-methyl isolado encontrada na P1 quando comparado as misturas pode ser atribuída a sua maior sorção e o seu transporte em profundidade pode ser explicado pelo processo de dessorção (Tabela 7). O transporte em profundidade mais pronunciado do sulfometuron-methyl na mistura ternária provavelmente é resultado da menor concentração sorvida quando comparado a este herbicida isolado. A soma das moléculas individuais de cada herbicida na mistura ternária pode ter intensificado a competição pelos sítios de ligação do solo, afetando a sorção e o transporte do sulfometuron-methyl. Este efeito foi observado por Liu et al. (2002) investigando a sorção competitiva entre o imidacloprid e seu principal metabólito imidacloprid-uréia em minerais de argila e ácidos húmicos (HA), em que a sorção do imidacloprid foi reduzida na presença do metabólito, indicando que o imidacloprid-ureia poderia ocupar ou bloquear os locais de adsorção do imidacloprid no solo.

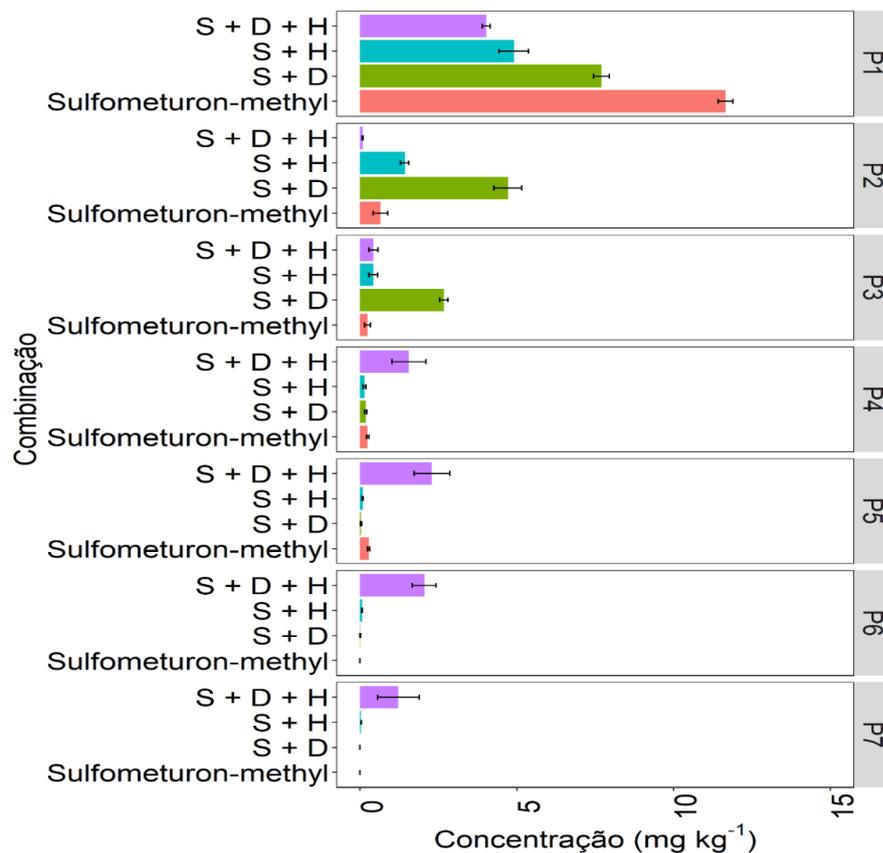


Figura 10. Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e misturado em combinações binárias e ternárias com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.

4 CONCLUSÕES

Os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em misturas binárias e ternárias têm menor capacidade de sorção e maior dessorção quando comparado a esses herbicidas isolados em Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). A degradação do diuron isolado é mais lenta em comparação com as misturas. Para o hexazinone e sulfometuron-methyl, a taxa de degradação é menor nas misturas, com efeito mais pronunciado nas misturas com a presença do diuron. As misturas binárias e ternárias do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl promovem maior transporte em profundidade em comparação a aplicação destes herbicidas isolados. O comportamento de menor retenção, maior persistência e transporte dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nas misturas indica que estes herbicidas em misturas podem exercer um eficiente controle de plantas daninhas. Além disso, a maior persistência destes herbicidas em misturas pode levar a um longo período residual no solo, controlando plantas daninhas por maior período de tempo após a aplicação. Por outro lado, o alto residual desses herbicidas no solo pode intoxicar culturas sensíveis cultivadas sequencialmente e aliado ao maior potencial de lixiviação podem aumentar os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2017). **Guia para tratamento estatístico da validação analítica.** Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/%281%29Guia+10+v1+Tratamento+estatistico+validacao+analitica.pdf/85b0e965-d72f-4b7c-bd2e-17de13af1976>. Acesso em: 16 de Jan. 2020.

BONFLEUR, Eloana J.; LAVORENTI, Arquimedes; TORNISIELO, Valdemar L. Mineralization and degradation of glyphosate and atrazine applied in combination in a Brazilian Oxisol. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 46, n. 1, p. 69-75, 2010.

CALEGARI, Rubens Perez et al. Removal of Diuron and Hexazinone from Public Water Supply Using a Filter System. **Planta Daninha**, v. 36, 2018

CARLES, Louis et al. Biodegradation and toxicity of a maize herbicide mixture: mesotrione, nicosulfuron and S-metolachlor. **Journal of hazardous materials**, v. 354, p. 42-53, 2018.

CHEN, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks: Geological Survey Occasional Paper 21. Bloomington, **Indiana Geological Survey Report**. p. 67, 1977.

CHIRUKURI, Rajasekharam; ATMAKURU, Ramesh. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. **Chemosphere**, v. 138, p. 932-939, 2015.

DAS CHAGAS, Paulo Sérgio Fernandes et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

DOS REIS, F. C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

DOS SANTOS, L. O. G., DE FREITAS SOUZA, M., DAS CHAGAS, P. S. F., DA TEÓFILO, T. M. S., FORMIGA, M. A. P., DE MEDEIROS, R. C. A., & SILVA, D. V. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 11, p. 671, 2019.

DOS SANTOS, Luiz Odonil Gomes et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019.

DUSEK; J. et al. Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: a modeling study with global optimization analysis. **Journal of contaminant hydrology**; v. 175; p. 1-16; 2015.

EL-NAHHAL, Yasser Z.; SAFI, Jamal M. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, n. 2, p. 265-273, 2004.

EL-NAHHAL, Yasser; HAMDONA, Nisreen. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, n. 1, p. 17-25, 2017.

GARRETT, Loretta G. et al. Environmental fate of terbuthylazine and hexazinone in a New Zealand planted forest Pumice soil. **Forest Ecology and Management**, v. 337, p. 67-76, 2015.

GIANELLI, Valeria Rosana; BEDMAR, Francisco; COSTA, José Luis. Persistence and sorption of imazapyr in three Argentinean soils. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 33, n. 1, p. 29-34, 2014.

GUIMARÃES; A. C. D. et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron; hexazinone; and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**; p. 1-15; 2018.

HILLER, Edgar et al. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 437-444, 2012.

JIN, Xiangxiang et al. Impact of coexistence of carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 9, p. 6282-6289, 2013.

JOLY, Pierre et al. Impact of Maize Formulated Herbicides Mesotrione and S-Metolachlor, Applied Alone and in Mixture, on Soil Microbial Communities. **ISRN Ecology**, v. 2012, 2012.

JOSEPH, Dwayne D.; MARSHALL, Michael W.; SANDERS, Colton H. Efficacy of 2, 4-D, dicamba, glufosinate and glyphosate combinations on selected broadleaf weed heights. **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1321-1333, 2018.

LIU, Weiping; ZHENG, Wei; GAN, Jianying. Competitive sorption between imidacloprid and imidacloprid-urea on soil clay minerals and humic acids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 23, p. 6823-6827, 2002.

Mamy, Laure, and E. Barriuso. "Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 1, 174-187, 2007.

MASSON, Sylvain et al. Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 24-34, 2016.

MENDES, Kassio Ferreira et al. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. **Geoderma**, v. 343, p. 40-49, 2019.

MENDES, Kassio Ferreira et al. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.

MENDES, Kassio Ferreira et al. Lixiviação do hexazinone e da mistura hexazinone+ diuron em colunas de solos com texturas distintas. **Revista Agro@ mbiente On-line**, v. 7, n. 2, p. 218-224, 2013.

MENDES, Kassio Ferreira et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

NETO, Manoel Delintro de Castro et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. OECD - guidelines for testing of chemicals: adsorption, 106. OECD 2000.

PANG, Nannan; WANG, Tielong; HU, Jiye. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Food chemistry**, v. 190, p. 793-800, 2016.

PASSOS, Ana Beatriz RJ et al. Effects of Liming and Urochloa brizantha Management on Leaching Potential of Picloram. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 1, p. 12, 2019.

PASSOS, Ana Beatriz RJ et al. Persistence of picloram in soil with different vegetation managements. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23986-23991, 2018.

PASSOS, Ana Beatriz RJ et al. Lixiviação de sulfentrazone em solos de reflorestamento no Brasil. **Ciências da terra ambientais**, v. 74, n. 2, p. 1211-1215, 2015.

PEREIRA-JUNIOR, Ernani V. et al. Effects of soil attributes and straw accumulation on the sorption of hexazinone and tebuthiuron in tropical soils cultivated with sugarcane. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 4, p. 238-246, 2015.

PINNA, Maria Vittoria et al. Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization. **Chemosphere**, v. 111, p. 372-378, 2014.

PPDB; 2019. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>> acesso em: 10 de Jan. 2020.

REIS, Fabrícia Cristina Dos et al. Respiration induced by substrate and bacteria diversity after application of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl alone and in mixture. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 7, p. 560-568, 2019.

REIS, Fabricia Cristina dos et al. Use of Herbicides in Sugarcane in the São Paulo State. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.

RUBIO-BELLIDO, Marina; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.

SARMAH, Ajit K.; CLOSE, Murray E. Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 44, n. 6, p. 507-517, 2009.

SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10 th Edition. 10. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 2014.

SILVA, Tatiane Severo et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

SINGH, Neera; SINGH, Shashi Bala. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 3, p. 168-174, 2012.

SWARCEWICZ, Maria K.; GREGORCZYK, Andrzej. The effects of pesticide mixtures on degradation of pendimethalin in soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 184, n. 5, p. 3077-3084, 2012.

TAKESHITA, Vanessa et al. Sorption-desorption isotherms of diuron alone and in a soil mixture of different physico-chemical properties. **African Journal of Agricultural Research**, v. 14, n. 13, p. 672-679, 2019.

TEAM, R. Core. R: A Language and Environment for Statistical Computing (Version 3.6. 1) R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.

TEIXEIRA, P. C. (Ed.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3^a. ed. ver. ampl-Brasília-DF. Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2017. 574 p.

VILLAVERDE, J. et al. Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium. **Journal of environmental management**, v. 188, p. 379-386, 2017.

WEBSTER, E. P., TELÓ, G. M., BLOUIN, D. C., & MCKNIGHT, B. M. (2018). Imazethapyr plus propanil mixtures in imidazolinone-resistant rice. **Weed Technology**, v. 32, n. 1, p. 45-51, 2018.

YAVARI, Saba et al. Adsorption–Desorption Behavior of Polar Imidazolinone Herbicides in Tropical Paddy Fields Soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 1, p. 121-127, 2020.

YUE, Lin et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

ZHELEZOVA, Alena; CEDERLUND, Harald; STENSTRÖM, John. Effect of biochar amendment and ageing on adsorption and degradation of two herbicides. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 6, p. 216, 2017.

APÊNDICES

Apêndice I. Transições de monitoramento de reações múltiplas (MRM) e parâmetros otimizados.

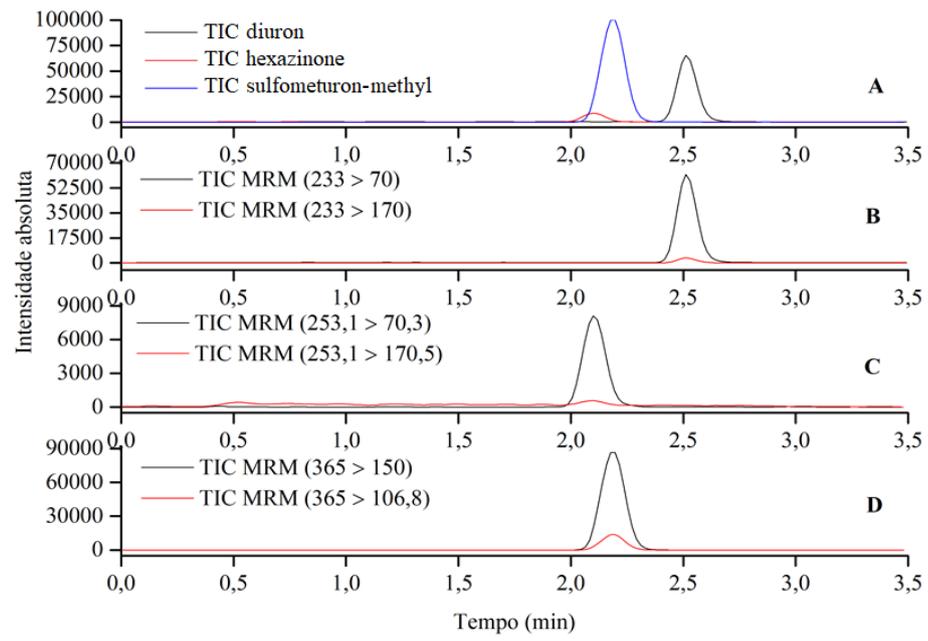
Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)	MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)
Diuron	2,514	233,0 > 72,0	28	19	233,0 > 160,0	29	25
Hexazinone	2,103	253,1 > 70,3	29	54	253,1 > 170,5	16	30
Sulfometuron -methyl	2,188	365 > 150,0	28	17	365,0 > 106,8	19	45

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

Apêndice II. Modo MRM, cromatograma de intensidade de íon total para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (A), intensidade dos íons filhos do diuron (B), hexazinone (C) e sulfometuron-methyl (D).



Apêndice III. Parâmetros de validação do método analítico por UHPLC.

Substância	Linearidade		Efeito matriz	Repetibilidade	LD	LQ
	Intervalo $\mu\text{g kg}^{-1}$	R^2	(%)	RSD (%)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Diuron	0,5 – 50	0,9998	13,38	1,74 – 6,67	0,91	2,76
Hexazinone	0,5 – 50	0,9980	5,57	1,22 – 3,69	1,28	3,91
Sulfometuron-methyl	0,5 – 50	0,9996	-3,59	1,46 – 5,50	0,81	2,46

Limite de detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Desvio padrão relativo (RSD).

Apêndice IV. Recuperação percentual para três níveis de concentração para o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.

Substância	Concentração					
	$1 \mu\text{g kg}^{-1}$		$10 \mu\text{g kg}^{-1}$		$100 \mu\text{g kg}^{-1}$	
	Recuperação (%)	RSD (%)	Recuperação (%)	RSD (%)	Recuperação (%)	RSD (%)
Diuron	109,87	3,25	100,33	2,28	106,16	6,36
Hexazinone	106,32	2,48	94,69	7,31	96,78	3,64
Sulfometuron-methyl	81,37	1,24	87,01	7,59	84,15	3,05

Desvio padrão relativo (RSD).