



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

CYDIANNE CAVALCANTE DA SILVA

**PROCESSOS DE RETENÇÃO, TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO EM
SOLOS DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-
METHYL**

MOSSORÓ

2020

CYDIANNE CAVALCANTE DA SILVA

**PROCESSOS DE RETENÇÃO, TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO EM
SOLOS DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-
METHYL**

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. D. Sc. Daniel Valadão Silva

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Malala Martins Souza

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados a 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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S587p Silva, Cydianne Cavalcante da .

Processos de retenção, transporte e transformação em solos dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl / Cydianne Cavalcante da Silva. - 2020.

99 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Coorientadora: Carolina Malala Martins Souza.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal

Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Manejo de Solo e Água, 2020.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade

CYDIANNE CAVALCANTE DA SILVA

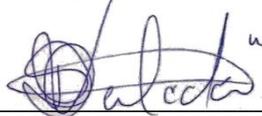
PROCESSOS DE RETENÇÃO, TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO EM SOLOS DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL

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.

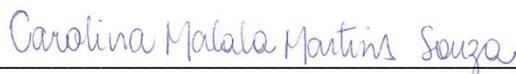
Linha de Pesquisa: Impactos ambientais pelo uso do solo e da água

Defendida em: 28/02/2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente



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



Dr. Matheus de Freitas Souza (UFERSA)
Membro Examinador



Prof. Dr. Luiz Francisco da Silva Souza Filho (UFOB)
Membro Examinador Externo

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Mauro Sérgio e Joselma Cavalcante, por todos esses anos de apoio, confiança e amor incondicional, e à minha irmã Alana Cavalcante, para a qual espero ser exemplo de força e empenho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida e as oportunidades que Ele tem me dado até aqui, me guiando e colocando em meu caminho pessoas de bem.

À Universidade Federal Rural do Semi-árido e aos Programas de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água e Fitotecnia.

Ao meu orientador, D. Sc Daniel Valadão Silva, pela confiança e todos os ensinamentos que pôde me proporcionar durante os anos acadêmicos e ao Programa de Fitotecnia.

Ao Dr. Matheus de Freitas Souza, por contribuir com as análises estatísticas e demais conhecimentos.

À minha coorientadora, D. Sc Carolina Malala Martins Souza, pelo apoio incondicional e aconselhamento.

À Dra. Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos, por sua disponibilidade em contribuir na qualidade deste trabalho e estender seus conhecimentos.

Ao Me. Paulo Sérgio Fernandes das Chagas, pela grande contribuição na metodologia deste trabalho.

A toda a equipe Nomato, das Plantas Daninhas, no desenvolvimento deste trabalho, em especial aos colegas Matheus Silva, Karoline Viana, Jesley Bandeira, Quésia Pavão e Christiane Noronha.

A Maiara Borges, pelos diversos dias de trabalho contínuo dedicados a me auxiliar durante a condução dos experimentos.

À Taliane Teófilo e Tatiane Severo, pela importante ajuda nas correções dos capítulos.

Ao professor Jeferson Dombroski, pelo uso do Laboratório de Ecofisiologia Vegetal, pelo qual é responsável.

Às minhas amigas Izabel Batista, Valéria Nayara e Kalidja Bezerra, que me apoiaram e acompanharam de perto meus esforços.

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

Aos membros da banca que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Nenhum mal te alcançará, desgraça alguma chegará à tua tenda. Porque a seus anjos Ele dará ordens a teu respeito, para que te guardem em todos os teus caminhos; com as mãos eles te sustentarão, para que jamais tropeces em alguma pedra.

Salmos 91:10-12.

RESUMO

O conhecimento dos processos envolvidos entre herbicidas e solo é fundamental para definir as doses de aplicação, maximizando o controle das plantas daninhas e minimizando risco ambiental ocasionado pelos resíduos desse pesticida. Vários processos definem o destino final do herbicida, que podem variar de acordo com as características físicas e químicas dos solos. Nesta pesquisa, foram avaliadas a sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nos seguintes solos: Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico. Os ensaios de sorção e dessorção foram estimados segundo método “*Batch Equilibrium*”, a partir de isotermas de sorção e dessorção. A lixiviação dos herbicidas foi estimada em colunas de PVC em sete profundidades (0 a 0,35 m). A meia-vida foi estimada em vasos durante as épocas equivalentes a 1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 dias após a aplicação do herbicida. A detecção e quantificação dos herbicidas nas amostras de todos os experimentos foram analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). A sorção dos três herbicidas foi influenciada pelo pH e CTC dos solos estudados, tendo o Latossolo apresentado maior sorção entre os solos sob influência dos três herbicidas aplicados. A maior sorção dos três herbicidas no Latossolo teve correlação positiva nos resultados de meia-vida ($t_{1/2}$), exceto para o hexazinone, cuja $t_{1/2}$ foi superior no Neossolo. A lixiviação para o diuron permaneceu nas camadas superiores do solo, ao passo que o hexazinone e o sulfometuron-methyl lixiviaram para camadas mais profundas. O índice GUS indicou o maior risco de lixiviação para o hexazinone comparado aos demais herbicidas em todos os solos. O hexazinone e sulfometuron-methyl podem auxiliar no controle dos propágulos em camadas mais profundas do solo, mas seu risco ambiental de lixiviação deve ser considerado para a definição da dose utilizada.

Palavras-chave: Mobilidade. Comportamento no solo. Textura do solo.

ABSTRACT

Knowledge on the processes involved among herbicides and soil is essential to define the application rates, maximizing the control of weeds and minimizing environmental risk caused by the residues of this pesticide. Several processes define the final destination of the herbicide, which can vary according to the physical and chemical characteristics of the soil. In this research, the sorption, desorption, leaching and half-life of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl were evaluated in the following soils: *Cambissolo Háplico*, *Latossolo Vermelho* and *Neossolo Quartzarênico*. The sorption and desorption tests were estimated according to the “Batch Equilibrium”, method based on sorption and desorption isotherms. The leaching of herbicides was estimated in PVC columns at seven depths (0 to 0.35 m). The half-life was estimated in pots during times equivalent to 1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 and 180 days after application of the herbicide. The detection and quantification of herbicides in the samples of all experiments were analyzed by Ultra High-Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS/MS). The sorption of the three herbicides was influenced by the pH and CTC of the studied soils, where the *Latossolo* showed greater sorption among the soils under the influence of the three herbicides applied. The highest sorption of the three herbicides in the *Latossolo* had a positive correlation in the half-life results ($t_{1/2}$), except for hexazinone, whose $t_{1/2}$ was higher in the *Neossolo*. Leaching for diuron remained in the upper layers of the soil, while hexazinone and sulfometuron-methyl leached to deeper layers. The GUS index indicated the highest risk of leaching for hexazinone compared to other herbicides in all soils. Hexazinone and sulfometuron-methyl can assist in the control of propagules in deeper layers of the soil, but their environmental risk of leaching must be considered when defining the dose used.

Keywords: Mobility. Behavior in soil. Soil texture.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.** Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o diuron em três solos (Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ)). Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 35
 R^2 = coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro médio. Valor entre parênteses () indicam o \pm erro padrão da média..... 36
- Figura 2.** Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) até 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 38
- Figura 3.** Concentração dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4-dicloroanilina (DCA) no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) durante 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 40
- Figura 4.** Lixiviação do diuron e Índice de GUS calculados para o Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras horizontais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 42

CAPÍTULO 2

- Figura 1.** Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o hexazinone em três solos (Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico). Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 60
- Figura 2.** Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 63
- Figura 3.** Lixiviação do hexazinone Índice de GUS calculado em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 66

CAPÍTULO 3

- Figura 1.** Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o sulfometuron-methyl em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo). Barras verticais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 86
- Figura 2.** Cinética de degradação do sulfometuron-methyl (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 90
- Figura 3.** Lixiviação do sulfometuron-methyl e Índice de GUS calculado em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). 93

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos.....	28
Tabela 2. Parâmetros dos modelos de sorção (Kfs e Ns) e dessorção (Kfd e Nd) de Freundlich no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). ...	35
Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação de 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 no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ).....	38
Tabela 4. Parâmetros da regressão para o comportamento dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4-dicloroanilina (DCA) no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ).	40
APÊNDICE I. Parâmetros cromatográficos otimizados para análise do diuron e metabólitos.	48

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Localização dos solos coletados.	52
Tabela 2. Atributos químicos e físicos dos solos.....	52
Tabela 3. Minerais da fração argila dos solos.	53
Tabela 4. Parâmetros dos modelos de sorção (Kfs e Ns) e dessorção (Kfd e Nd) de Freundlich e índice de histerese (H) para o hexazinone em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).	60
Tabela 5. 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 em três solos (Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico).	63
APÊNDICE II. Transições MRM e parâmetros otimizados para o hexazinone.	74

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Localização dos solos coletados.	78
Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ).	78
Tabela 2. Atributos químicos e físicos dos solos.....	78
Tabela 3. Minerais da fração argila dos solos.	79
Tabela 4. Parâmetros dos modelos de sorção (Kfs e Ns) e dessorção (Kfd e Nd) de Freundlich e índice de histerese (H) para o sulfometuron-methyl em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).....	86
Tabela 5. 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 em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).....	90
APÊNDICE III. Transições MRM e parâmetros otimizados para o sulfometuron methyl.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Teste Akaike
ATP	Adenosina trifosfato
ALS	Acetolactato sintase
CE	Ceará
CLUE/EM	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência/ Espectrômetro de massas
CO	Carbono orgânico
COT	Carbono orgânico total
Ct	Caulinita
CTC	Capacidade de troca de catiônica
CX	Cambissolo Háplico
DCA	3,4-dicloroanilina
DCPMU	3,4-diclorofenilmetilureia
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
GUS	Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas
H	Histerese
Hm	Hematita
Il	Ilita
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LV	Latossolo Vermelho
Mi	Mica
Mt	Montmorilonita
NADPH	Nicotinamida-adenina dinucleotídeo fosfato trifosfopiridina nucleotídeo
Nd	Coefficiente de linearidade de dessorção
Ns	Coefficiente de linearidade de sorção
pH	Potencial hidrogeniônico
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
PVC	Policloreto de vinila
QA	Quinona A

QB	Quinona B
Qz	Quartzo
RMSE	Raíz quadrada do erro-médio
RN	Rio Grande do Norte
RQ	Neossolo Quartzarênico
TFSA	Terra fina seca ao ar
V	Saturação por bases

LISTA DE SÍMBOLOS

Al^{+3}	Cátion de alumínio
Ca	Cálcio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
Ce	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
cm	Centímetro
cmol c	Centomil de carga
Cs	Concentração do herbicida sorvido ao solo
ds/m	Decisiemens por metro
g	Grama
g	Gravidade
g kg^{-1}	Grama por quilograma
Kfs	Constante de sorção
Kfd	Constante de dessorção
Kg	Quilograma
Kow	Constante de partição octanol-água
Koc	Constante de sorção normatizada
1/n	Fator de linearização
Mg^{+2}	Cátion de magnésio
mg/dm^3	miligramas por decímetro cúbico
mg L^{-1}	Miligrama por litro
MgSO_4	Sulfato de magnésio
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Na^{+2}	Cátion de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Nm	Nanômetro
P	Fósforo
Pka	Constante de dissociação ácido/base
R^2	Coefficiente de determinação
Sw	Solubilidade em água

$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida, em dias
®	Marca registrada
V	Saturação por base
%	Porcentagem
μL	Microlitro
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	19
CAPÍTULO 1	24
COMPORTAMENTO E RISCO AMBIENTAL DO DIURON EM SOLOS DO NORDESTE BRASILEIRO.....	24
CHAPTER 1	25
DIURON BEHAVIOR AND ENVIRONMENTAL RISK IN SOILS OF	25
BRAZILIAN NORTHEAST.....	25
1 INTRODUÇÃO.....	26
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
2.1 Caracterização dos solos.....	27
2.2 Condução dos experimentos	29
2.2.1 Sorção e dessorção.....	29
2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção.....	29
2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd)	29
2.2.2 Degradação do diuron e formação dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4 dicloroanilina (3,4-DCA)	30
2.2.3 Lixiviação	31
2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado	33
2.3 Condições cromatográficas e de espectrometria de massas.....	33
2.4 Validação do método de extração	34
2.4.1 Estudo de recuperação	34
2.5 Análises estatísticas	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 Sorção e dessorção do diuron	35
3.2 Meia-vida e formação de metabólitos.....	37
3.3 Lixiviação	41
4. CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO 2	49
SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO HEXAZINONE EM SOLOS DO NORDESTE BRASILEIRO	49
CHAPTER 2.....	50
SORPTION, DESORPTION, HALF-LIFE AND HEXAZINONE LEEDING IN SOILS OF BRAZILIAN NORTHEAST.....	50
1. INTRODUÇÃO	51

2. MATERIAL E MÉTODOS.....	52
2.1 Coleta e caracterização dos solos.....	52
2.2.1 Sorção e dessorção.....	54
2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção.....	54
2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd).....	54
2.2.2 Meia-vida.....	55
2.2.3 Lixiviação.....	56
2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado.....	57
2.3 Condições cromatográficas.....	57
2.4 Validação do método de extração.....	58
2.4.1 Estudo de recuperação.....	59
2.5 Análises estatísticas.....	59
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.1 Sorção e dessorção do hexazinone.....	59
3.2 Meia-vida.....	63
3.3 Lixiviação.....	65
4. CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS.....	69
CAPÍTULO 3.....	75
SORÇÃO, DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E MEIA-VIDA DO SULFOMETURON-METHYL EM DIFERENTES SOLOS.....	75
CHAPTER 3.....	76
SORPTION, DESORPTION, LEACHING AND HALF-LIFE OF SULFOMETURON-METHYL IN DIFFERENT SOILS.....	76
1. INTRODUÇÃO.....	77
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	78
2.1 Coleta e caracterização dos solos.....	78
2.2 Condução dos experimentos.....	79
2.2.1 Sorção e dessorção.....	79
2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção.....	79
2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd).....	80
2.2.2 Meia-vida.....	81
2.2.3 Lixiviação.....	82
2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado.....	83
2.3 Condições cromatográficas.....	83

2.4 Validação do método de extração	84
2.4.1 Estudo de recuperação	85
2.5 Análises estatísticas	85
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.1 Sorção e dessorção do sulfometuron-methyl	85
3.2 Meia-vida	89
3.3 Lixiviação	91
4. CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS	96
CONSIDERAÇÕES FINAIS	101

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, o método de controle químico de plantas daninhas é o mais empregado em virtude da fácil aplicação e menor custo por área, comparado aos demais métodos. O diuron e o hexazinone são exemplos de herbicidas amplamente utilizados nas lavouras no Brasil (RUBIO-BELLIDO et al., 2016) e o sulfometuron-methyl como regulador de crescimento na cana-de-açúcar. Esses herbicidas são registrados para muitas culturas, seja em aplicações isoladas ou em mistura (MENDES et al., 2016).

O diuron [3-(3,4-dichlorophenyl) -1,1-dimethylurea] é registrado para as culturas de algodão, alfafa, cana-de-açúcar e algumas fruteiras (AGROLINK, 2020). Seu comportamento na solução do solo é influenciado pelo pH, matéria orgânica, mineralogia e textura do solo (PETTER et al., 2016). De maneira geral, a molécula deste herbicida apresenta afinidade pela fase apolar do sistema solo/água (CEDERLUND et al., 2017).

O herbicida hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino) -1-methyl-1,3,5-triazine-2-4(1H,3H) dione] é classificado como uma triazinona e utilizado em aplicações pré e pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). Esse herbicida possui alta solubilidade em água (33000 mg L^{-1}) e longo período residual no solo (115 dias em média), características que aumentam o risco de contaminação ambiental devido à maior probabilidade desse pesticida em sofrer lixiviação (PPDB, 2019; CALEGARI et al., 2018). Por ser um herbicida de caráter básico, o hexazinone pode ter seu comportamento no solo alterado devido à mudança no pH dos solos (AZCARATE et al., 2015). Estudos demonstraram que o aumento no pH do solo reduz a sorção e aumenta a dessorção do atrazine, herbicida de caráter básico, em diferentes solos também de caráter básico (YUE et al. 2017; MARTINS et al., 2018).

O herbicida sulfometuron-methyl {methyl 2-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) carbamoyl sulfamoyl] benzoate} pertence ao grupo químico das sulfonilureias e é utilizado para o controle de gramíneas anuais e perenes e algumas plantas de folhas largas (PPDB, 2019). Também é utilizado como regulador de crescimento em plantações de cana-de-açúcar no Brasil (GOMIDE et al., 2008). Este herbicida possui moderada solubilidade em água de 300 mg L^{-1} , com potencial de lixiviação para águas subterrâneas (DUSEK et al., 2015). A meia-vida deste herbicida no solo varia entre 20-28 dias e sua degradação pode ocorrer tanto por hidrólise quanto por biodegradação (SHANER et al., 2014).

Os herbicidas, ao entrarem em contato com o solo, estão sujeitos a sofrerem diversos fenômenos, onde tais comportamentos irão depender da interação de sua molécula com o solo. Seu comportamento no ambiente pode ser influenciado por processos físicos, químicos e

biológicos. De maneira geral, esses processos envolvem o estudo da retenção (sorção/dessorção), transformação (degradação) e transporte (lixiviação) e resultam no destino final do herbicida no solo.

A sorção e dessorção dos herbicidas ocorrem de maneira simultânea no solo. Quando se encontra sorvido, o herbicida fica indisponível na solução do solo, reduzindo a quantidade de produto para o controle das plantas daninhas (CARVALHO, 2013). Em alguns casos, as partículas anteriormente sorvidas podem retornar à solução do solo, caracterizando a dessorção.

A persistência é uma propriedade que está relacionada ao tempo em que a molécula do herbicida se mantém inalterada (RIBEIRO; VIEIRA 2010). A persistência dos herbicidas no solo é normalmente medida pela meia-vida ($t_{1/2}$), tempo necessário para que 50 % das moléculas do herbicida inicialmente aplicado sejam dissipadas (PASSOS, 2015). A importância da persistência do herbicida se dá no prolongamento do período de controle das plantas daninhas sob as espécies susceptíveis, sugerindo também que esse maior efeito residual dos herbicidas pode exercer riscos no crescimento e desenvolvimento das culturas subsequentes.

A lixiviação é uma das formas de transporte de moléculas herbicidas no solo. A água da chuva ou de irrigação infiltra pelos poros do solo e é responsável por carregar esses compostos (PRATA et al., 2003; GUERRA et al., 2016). É um processo fundamental para a incorporação superficial dos herbicidas, atingindo o banco de sementes. No entanto, quando esse processo é muito intenso, a lixiviação pode transportar as moléculas de herbicidas para camadas mais profundas do solo, limitando sua ação e possivelmente contaminando o lençol freático (MONQUERO et al., 2008).

Dentre os atributos do solo que influenciam no comportamento dos herbicidas, pode-se citar principalmente: carbono orgânico total (COT), potencial hidrogeniônico (pH), capacidade de troca de catiônica (CTC) e composição mineralógica. Das propriedades físicas e químicas dos herbicidas que afetam o comportamento, citamos: pressão de vapor (P), solubilidade em água (S_w); coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); constante de dissociação ácido (pKa).

O carbono orgânico total (COT) pode contribuir potencialmente para a sorção das moléculas herbicidas no solo, ao passo que quanto maior for a quantidade e qualidade do carbono orgânico (CO), maior será a sorção do herbicida, diminuindo a lixiviação. O carbono orgânico é um dos principais atributos do solo em estudos de sorção e dessorção de herbicidas por sua alta CTC e superfície específica (GONDAR et al., 2012; OKADA et al., 2016). A constituição da matéria orgânica é bastante variada e dividida em substâncias não húmicas e húmicas. Os grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas, como as carboxilas e

hidroxilas fenólicas, são capazes de sorver diversos poluentes orgânicos, como os herbicidas (FERREIRA et al, 2018).

No que diz respeito aos solos estudados, os Neossolos não possuem horizonte diagnóstico, podendo ser rasos a profundos. O mineral quartzo é bastante presente, caracterizando sua textura arenosa, o que evidencia o menor grau de desenvolvimento. Possuem baixo teor de argila e são excessivamente drenados, dificultando o armazenamento de água em detrimento da sua textura. Apresentam baixa fertilidade natural (DOS SANTOS, 2018).

Os Cambissolos apresentam grau de desenvolvimento incipiente do seu horizonte subsuperficial, ou seja, são pouco desenvolvidos, pois ainda apresentam características do material originário, geralmente argiloso, que é percebido pela presença de minerais primários. São constituídos por materiais minerais, são férteis, de textura pouco variável e comumente derivados de material calcário na maior parte do semiárido (DOS SANTOS, 2018).

Os Latossolos são solos profundos, de textura média, com pouca diferenciação de coloração entre os horizontes, ou seja, são solos homogêneos. Também são caracterizados por serem bastante evoluídos e constituídos por material mineral que caracteriza o elevado grau de desenvolvimento. Geralmente encontram-se em relevo plano, pouca suscetibilidade à erosão e boa drenagem. São caracterizados pelas colorações amarelas e vermelhas, definidos pela presença de óxidos de ferro (DOS SANTOS, 2018).

O conhecimento da dinâmica que ocorre entre os atributos dos solos e as propriedades dos herbicidas nos permite entender o comportamento destes pesticidas no ambiente, o que contribui para melhoria do controle de plantas daninhas, reduzindo os impactos ambientais e garantindo a viabilidade dos cultivos subsequentes sensíveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de sorção e dessorção destes herbicidas em solos distintos, bem como o potencial de lixiviação, em colunas de solo, e seu efeito residual para determinação da meia-vida, o que influencia na ação desses produtos.

REFERÊNCIAS

AGROLINK: Bula Diuron Nortox. 2020. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/diuron-nortox_42.html>. Acesso em: 25 mar. 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.

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

CARVALHO, L. B. **HERBICIDA**. 1ª ed. Editado pelo autor: Lages-SC, 2013.

CEDERLUND, Harald; BÖRJESSON, Elisabet; STENSTRÖM, John. Effects of a wood-based biochar on the leaching of pesticides chlorpyrifos, diuron, glyphosate and MCPA. **Journal of environmental management**, v. 191, p. 28-34, 2017.

DUSEK, Jaromir 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.

DOS SANTOS, Humberto Gonçalves et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

FERREIRA, Thuany Mayara et al. Estudo de equilíbrio químico entre o ácido húmico e os íons metálicos bivalentes Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . 2018. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

GONDAR, Dora et al. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 235, p. 218-223, 2012.

GUERRA, Naiara et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. **Campo Digital**, v. 11, n. 1, 2016.

GOMIDE, Ana Lúcia Oliveira; VELOSO, Luciana Araújo; LAVANHOLI, Maria das Graças Prado. Uso dos maturadores químicos na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). **Nucleus**, v. 5, n. 2, 2008.

LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. **reunião técnica agrônômica cooperar: pragas da cultura da cana-de-açúcar**, p. 59-73, 1983.

MARTINS, Elisandra Carolina et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.

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.

MONQUERO, P. A. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 403-409, 2008.

OKADA, Elena; COSTA, José Luís; BEDMAR, Francisco. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

PASSOS, A. B. R. J. **Atributos do solo e práticas culturais que influenciam o comportamento do picloram no ambiente**. 2015. 55f. Tese (Doutorado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

PETTER, Fabiano André et al. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.

PPDB, 2019. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 22 jun. 2019.

PRATA, Fábio et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

RIBEIRO, B. H. D.; VIEIRA, E. A. Avaliação do potencial de impactos dos agrotóxicos no meio ambiente. **São Paulo: Centro de P&D de Proteção Ambiental, Instituto Biológico**, 2010.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption–desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.

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

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

CAPÍTULO 1

COMPORTAMENTO E RISCO AMBIENTAL DO DIURON EM SOLOS DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO

A recomendação de uso de herbicidas no Brasil tem desconsiderado a variação dos atributos dos solos cultivados, o que pode reduzir a eficiência no controle de plantas daninhas e aumentar a contaminação ambiental. Neste estudo, foram avaliadas a sorção, dessorção, potencial de lixiviação e degradação do diuron em três solos coletados no nordeste brasileiro: Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Os ensaios de sorção e dessorção foram realizados pelo método “*Batch Equilibrium*”. O estudo de degradação e formação de metabólitos do diuron foi realizado durante 180 dias e estimou-se ao final o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). O potencial de lixiviação foi estimado por meio de ensaio em colunas de PVC preenchidas com solo. O diuron foi quantificado nos três experimentos por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). O LV apresentou a maior sorção ($K_f = 7,68 \text{ mg kg}^{-1}$) e menor dessorção ($K_{fd} = 12,06 \text{ mg kg}^{-1}$) para o diuron. O $t_{1/2}$ nos solos foi: 101 (LV) > 60 (CX) > 59 (RQ). O metabólito 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) foi formado em maior quantidade comparado ao 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) para os três solos estudados. O potencial de lixiviação do diuron foi classificado como moderado segundo o índice de ubiquidade das águas subterrâneas (GUS) para todos os solos, seguindo a sequência: LV (2.5) > CX (2.3) > RQ (2.0). Os atributos que mais influenciaram no comportamento do diuron nos solos foram o teor e tipo de argila, saturação por bases (V), carbono orgânico total (COT) e pH.

Palavras-chave: Retenção. Degradação. Impacto ambiental. Transporte.

CHAPTER 1

**DIURON BEHAVIOR AND ENVIRONMENTAL RISK IN SOILS OF
BRAZILIAN NORTHEAST**

ABSTRACT

The recommendation for the use of herbicides in Brazil has disregarded the variation in the attributes of cultivated soils, what can reduce efficiency in weed control and increase environmental contamination. In this study, sorption, desorption, leaching potential and degradation of diuron were evaluated in three soils collected in northeastern Brazil: *Cambissolo Háplico (CX)*, *Latossolo Vermelho (LV)* and *Neossolo Quartzarênico (RQ)*. The sorption and desorption tests were performed using the “Batch Equilibrium” method. The study of degradation and formation of diuron metabolites was carried out for 180 days and the half-life was estimated at the end ($t_{1/2}$). The leaching potential was estimated by testing PVC columns filled with soil. The diuron was quantified in the three experiments by Ultra High-Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS/MS). The LV showed the highest sorption ($K_{fs} = 7.68 \text{ mg kg}^{-1}$) and the lowest desorption ($K_{fd} = 12.06 \text{ mg kg}^{-1}$) for diuron. The $t_{1/2}$ in the soils was: 101 (LV) > 60 (CX) > 59 (RQ). The metabolite 3,4-dichlorophenylmethylurea (DCPMU) was formed in greater quantity compared to 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) for the 3 studied soils. The leaching potential of diuron was classified as moderate according to the groundwater ubiquity index (GUS) for all soils, following the following sequence: LV (2.5) > CX (2.3) > RQ (2.0). The attributes which most influenced the diuron behavior in soils were clay content and type, base saturation (V), total organic carbon (TOC) and pH.

Keywords: Retention. Degradation. Environmental impact. Transport.

1 INTRODUÇÃO

O diuron [3-(3,4-dichlorophenyl) -1,1-dimethylurea] é um herbicida amplamente utilizado para o controle de plantas daninhas em todo o mundo (XIANG et al., 2018). No Brasil, é comumente usado em áreas cultivadas com cana-de-açúcar, citrus, café, algodão, abacaxi, videira, cacau, banana, alfafa e seringueira. Este herbicida pertence ao grupo químico das ureias substituídas e é aplicado em pré e pós-emergência para controle de ampla variedade de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas anuais e perenes (LIU et al., 2010; PPDB, 2020). O diuron atua no fotossistema II (FII) das plantas, ligando reversivelmente à proteína D1 na membrana do tilacoide. O efeito dessa ligação é a supressão do transporte de elétrons da plastoquinina QA para a plastoquinona QB, impedindo a fotossíntese e ocasionando a morte da planta (POWLES; YU, 2010; WILKINSON et al., 2017).

No solo, o diuron é considerado um material perigoso devido à sua estabilidade química, com persistência relativamente alta no ambiente, em relação a outros pesticidas (EL-NAHHAL et al., 2017). Este herbicida apresenta baixa solubilidade em água, 42 mg L⁻¹ a 25 °C e coeficiente de octanol/água (log Kow) de 2,68, propriedades que permitem a sorção dessa molécula em frações orgânicas e minerais do solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). O diuron é uma ameaça potencial para a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, gerando muitas preocupações devido ao seu uso constante nas lavouras (SILVA et al., 2019). Assim, é importante entender os processos de retenção (sorção e dessorção), transporte (lixiviação) e transformação (degradação) que determinam a mobilidade ambiental e taxa de degradação deste herbicida (LÓPEZ-CABEZA et al., 2017; GUIMARÃES et al., 2018; YAVARI et al., 2019).

A extensão dos processos de retenção, transporte e transformação de herbicidas no solo depende das propriedades da molécula do produto, dos atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo e das condições climáticas (GARCÍA-JARAMILLO et al., 2014). Normalmente, o diuron apresenta maior afinidade aos colóides do solo, resultando em sua retenção nas camadas superficiais (MENDES et al., 2016), onde permite melhor controle de plantas daninhas. No entanto, o alto residual desse herbicida pode intoxicar culturas sensíveis cultivadas sequencialmente e aumentar os riscos de contaminação ambiental (SILVA et al., 2019; MARTINS et al., 2019; PASSOS et al., 2018).

No Brasil, a alta variabilidade física e química dos atributos do solo resulta em comportamento diferenciado dos herbicidas (MENDES et al., 2016; SEBASTIAN et al., 2017). Apesar dos atributos físicos e químicos influenciarem na sorção e dessorção do diuron, a mineralogia e os nutrientes, como Ca²⁺ e Mg²⁺, também estão envolvidos no processo de

retenção (AZCARATE et al., 2015; DAS CHAGAS et al., 2020). Três solos representativos do nordeste brasileiro são os Cambissolos, Latossolos e Neossolos (SANTOS et al., 2018). Essas classes de solo apresentam propriedades físicas e químicas distintas, variando quanto ao conteúdo de argilas do tipo 2:1 e 1:1 (BRYK et al., 2016; DOS SANTOS et al., 2017). Os Latossolos e Cambissolos geralmente contêm argilas com baixa atividade e pouca carga negativa resultante (MARQUES, 2009). Por outro lado, Latossolos e Cambissolos possuem maiores teores de óxidos e hidróxidos de ferro (KER, 1997), contribuindo para o processo de sorção em solos com baixo teor de carbono orgânico (MARTINS et al., 2019). Os Neossolos são solos menos desenvolvidos, com alto conteúdo dos minerais quartzo, mica e caulinita. Devido ao alto teor de quartzo, Neossolos geralmente são classificados como arenosos, desfavorecendo a sorção (DAS CHAGAS et al., 2019) e elevando a lixiviação do pesticida e nesse tipo de solo.

A variabilidade nas propriedades físicas e químicas dos solos e as diferentes interações que o diuron pode estabelecer com as partículas do solo mostram a necessidade de melhor entendimento dessa questão para recomendação consciente desse herbicida, com eficiência no controle de plantas daninhas e segurança ambiental. Diversos estudos têm estimado o potencial de lixiviação de herbicida via índices, tal como o proposto por Gustafson (1989), conhecido como ubiquidade das águas subterrâneas (GUS). Esse índice considera a sorção e a meia-vida do herbicida em um solo qualquer para inferir sobre o risco de lixiviação. No entanto, esse método é empírico.

Portanto, estudos abordando o comportamento de herbicidas no solo são mais conclusivos quando o máximo de métodos experimentais é utilizado. Assim, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o comportamento e o risco ambiental do uso do diuron em solos do nordeste brasileiro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos solos

Os solos utilizados no estudo foram um Cambissolo Háplico (CX), coletado no Estado do Ceará, Brasil, com coordenada geográfica 5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O, Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) coletados no Estado do Rio Grande do Norte, Brasil, com coordenadas geográficas 5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O e 6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O, respectivamente. As amostras dos solos foram retiradas de uma profundidade de 0-0,20 m em

locais de cultivo de cana-de-açúcar sem histórico de aplicação de diuron. Após a coleta dos solos, as amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm (terra fina seca ao ar – TFSA) e posteriormente caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1), de acordo com Teixeira et al. (2017). A caracterização 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 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) empregando a emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre. O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Foi aplicada uma velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) foi de 5 a 65°. A identificação dos picos dos minerais foi realizada com o auxílio do programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases foram identificadas de acordo com Chen (1977) (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos.

Atributos	Unidades	CX	LV	RQ
pH (água)	-	7,6	4,7	4,9
CE	dS m ⁻¹	0,1	0,14	0,1
N	g kg ⁻¹	1,8	0,7	1,1
MO	g kg ⁻¹	14,1	9,2	12,1
P	mg dm ⁻³	4,5	5,1	4,3
Na ⁺	cmol _c dm ⁻³	0,1	0,1	0,2
K ⁺	cmol _c dm ⁻³	1,5	0,1	0,2
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	11,7	1,1	1,4
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	1,0	0,2	0,5
Al ⁺³	cmol _c dm ⁻³	0,0	0,1	0,2
H+Al	cmol _c dm ⁻³	0,0	1,7	1,7
CTC	cmol _c dm ⁻³	14,3	1,6	2,5
V	%	100,0	48,0	59,0
m	%	0,0	6,0	6,0
COT	g kg ⁻¹	8,2	5,3	7,0
Areia	g kg ⁻¹	500,0	810,0	840,0
Silte	g kg ⁻¹	150,0	50,0	100,0
Argila	g kg ⁻¹	350,0	140,0	60,0
Classe de Textura	-	Argilo-arenosa	Franco-arenosa	Areia franca
¹ Mineralogia	-	Ct; Il-Mt; Gt; Hm	Ct; Il-Mt; Gt; Hm	Ct; Il-Mi; Qz

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ). Potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), nitrogênio (N), matéria orgânica (MO), fósforo (P), sódio (Na⁺), potássio (K), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m), carbono orgânico total (COT). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montmorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Gb: Gibbsita; Mi: Mica e Qz: Quartzo.

2.2 Condução dos experimentos

2.2.1 Sorção e dessorção

2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção

O estudo de cinética de sorção dos herbicidas nos solos foi realizado a uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Um volume de 10 mL da solução do herbicida na concentração de 1 mg L^{-1} , preparada em CaCl_2 10 mM, foi adicionado em tubos Falcon contendo 2 g de solo peneirado em malha de 2 mm isento de herbicida. Os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 480; 720; 960 e 1440 minutos). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g por sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ 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 do diuron nos solos avaliados foi de aproximadamente 12 horas (dados não mostrados). Portanto, o tempo de 12 horas foi selecionado como o tempo de equilíbrio para os ensaios de sorção e dessorção.

2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd)

As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 mg L^{-1} de diuron preparadas em CaCl_2 10 mM, definidas com base na maior dose comercial recomendada para o produto comercial ($0,73\text{ mg L}^{-1}$ da concentração do herbicida). Uma alíquota de 10 mL de cada uma das soluções foi adicionada em tubos Falcon contendo 2 g de solo isento de herbicidas, agitados verticalmente a uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ para “vials” de 1,5 mL. As amostras contidas nos “vials” foram analisadas por LC-MS/MS para quantificação do herbicida.

As concentrações do herbicida sorvido aos solos (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). Para a interpretação do processo de sorção, os valores de C_e e C_s foram ajustados pela Equação (1) de Freundlich:

$$\text{Eq. (1): } (C_s = K_{fs} C_e^{N_s})$$

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

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

K_f = Capacidade de sorção

N_s = Linearidade

As análises de dessorção foram realizadas removendo todo o sobrenadante dos tubos usados no ensaio de sorção. Após a retirada de todo o sobrenadante, uma alíquota de 10,0 mL de solução de CaCl_2 10 mM isenta de herbicida foi adicionada ao tubo contendo o solo com herbicida. Os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos e agitados verticalmente sob temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas. Posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de Nylon de 0,22 μm diretamente em “vials” de 1,5 mL para análises cromatográficas.

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 pela Equação (2) de Freundlich:

$$\text{Eq. (2): } (C_s = K_{fd} C_e^{N_s}).$$

2.2.2 Degradação do diuron e formação dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4 dicloroanilina (3,4-DCA)

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos foram arranjados em esquema de parcelas subdivididas, com as parcelas correspondentes aos três solos avaliados e as subparcelas as épocas de avaliação (1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 dias após a aplicação do diuron).

As unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de 200 mL, revestidos com sacolas plásticas e preenchidos com 300 g de cada solo. Logo após, foi feita a aplicação do diuron (8,1 mL de solução), de acordo com a dosagem recomendada. Posteriormente, diariamente foi realizada a irrigação dos vasos para umedecimento do solo até próximo à capacidade de campo. Os vasos foram mantidos em ambiente protegido e em cada época de coleta, o solo contido nos vasos foi retirado, homogeneizado e uma amostra de 0,05

dm³ foi coletada para posterior extração do herbicida. A extração do diuron nas amostras de solo foi realizada pelo método QuEChERS de acordo com Pang et al. (2016), com algumas modificações, assim como relatado anteriormente no tópico de lixiviação. Após a extração, as amostras foram analisadas por LC-MS/MS para quantificação do herbicida. Os metabólitos DCPMU e 3,4-DCA, liberados pela degradação do diuron, também foram quantificados.

Os dados do experimento de degradação foram utilizados para estimar a meia-vida ($t_{1/2}$) do diuron, calculada com base nos modelos cinéticos de degradação de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 5).

Pseudo-primeira ordem

$$\text{Equação (3)} \quad \frac{dCt}{dt} = k (C_e - Ct)$$

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

$$\text{Equação (4)} \quad \ln(C_e - Ct) = -kt + \ln C_e$$

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 de diuron.

Pseudo-segunda ordem

$$\text{Equação (5)} \quad \frac{dCt}{dt} = k (C_e - Ct)^2$$

Para ajuste linear, a equação (5) foi reorganizada para:

$$\text{Equação (6)} \quad \frac{t}{Ct} = \frac{t}{C_e} + \frac{1}{kC_e^2}$$

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 do diuron.

Os valores estimados de $t_{1/2}$ foram calculados a partir da 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.

2.2.3 Lixiviação

As unidades experimentais foram formadas por colunas de PVC (policloreto de vinila) de 10 cm de diâmetro por 35 cm de comprimento e parafinadas interiormente para

impermeabilização, a fim de evitar transporte preferencial da solução do solo. Foram utilizadas tampas de PVC com pequenos furos na extremidade inferior para coleta de água lixiviada. Entre a coluna e a tampa, foi colocada uma camada de fibra de vidro para evitar a perda de solo pelos furos presentes na tampa.

As colunas foram preenchidas com solo e pesadas para manter a uniformidade, em seguida foram colocadas em recipiente com água durante três horas para saturação do solo por capilaridade. Após a saturação, as colunas foram retiradas para drenagem da água por um período de 24 horas. Posteriormente, as colunas de solo receberam aplicação do diuron ($1,089 \text{ mg L}^{-1}$) em 10 mL de solução para cada solo de acordo com a dose técnica recomendada. A extremidade superior da coluna foi protegida com papel alumínio para evitar a degradação do herbicida pela luz. Após 24 horas da aplicação do herbicida, foi simulada uma lâmina de chuva de 60 mm, fracionada em quatro horas, para que a cada hora de chuva as colunas recebessem o volume médio de 15 mm, totalizando 60 mm. A água percolada foi coletada em intervalos de uma hora após a simulação da precipitação em cada coluna de solo. A água foi armazenada a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior quantificação do herbicida por LC-MS/MS. Depois de 24 horas da última chuva simulada, as colunas de solos foram seccionadas longitudinalmente a cada 5 cm, totalizando sete profundidades (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). As amostras de cada profundidade foram secas à sombra. As amostras secas foram destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm e guardadas a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ até as análises cromatográficas.

A extração do herbicida nas amostras de solo foi realizada pelo método QuEChERS de acordo com Pang et al. (2016), com algumas modificações. Em tubo Falcon de 50 mL, foram pesados 5 g de cada amostra de solo e adicionados 10 mL de acetonitrila, 100 μL de ácido acético e 2 mL de água destilada. Os tubos foram submetidos a um banho ultrassônico por 15 minutos. Posteriormente, foi acrescentado a cada tubo Falcon 1 g de NaCl e 2,00 g de MgSO_4 . A mistura foi agitada em agitador vórtex e centrifugada a 2.260 g por cinco minutos. Posteriormente, foi retirado 1 mL do sobrenadante e colocado em microtubos de 1,5 mL contendo 0,2 g de MgSO_4 . A mistura foi novamente agitada por 5 minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro de Nylon de 0,22 μm para 'vials' para análise por cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS). A quantificação foi realizada pelo método do padrão externo.

Para determinar a mobilidade do diuron no CX, LV e RQ, foi utilizado o Índice de Ubiquidade das Águas Subterrâneas (GUS) (Equação 7), desenvolvido por Gustafson (1989),

que é baseado nos coeficientes de sorção normalizados pelo conteúdo de carbono orgânico (K_{oc}) e $t_{1/2}$. Este índice classifica os herbicidas com baixo risco de lixiviação quando apresentam valores entre 0 e 1,8, lixiviação moderada com valores de 1,8 a 2,8 e alto risco de lixiviação quando os valores estão acima de 2,8.

$$\text{Equação (7): } GUS = \log\left(\frac{t_1}{2}\right) \times [4 - \log(K_{oc})].$$

2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado

As análises das amostras da água lixiviada são referentes a cada hora de chuva simulada e coletada. Consistiu na coleta de 1 mL do lixiviado e colocado em microtubos de 1,5 mL para centrifugação a 2.260 g. Após 5 minutos, todo o sobrenadante foi retirado e filtrado em filtros de Nylon de 0,22 μm para ‘vials’ para análise por LC-MS/MS.

2.3 Condições cromatográficas e de espectrometria de massas

O LC-MS/MS é um sistema de cromatografia líquida de ultra alta performance (UHPLC) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (LCMS-8040, Shimadzu, Tóquio, Japão). 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 - sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador.

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

O espectrômetro de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização positiva. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos no 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 (ANEXO I).

2.4 Validação do método de extração

A validação do método foi feita por meio da avaliação dos seguintes parâmetros de desempenho, seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e efeito matriz, a fim de avaliar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo método (ANVISA, 2017).

A seletividade do método foi avaliada por meio da comparação dos cromatogramas obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ em cada matriz de solo. A linearidade para o diuron, DCPMU e DCA foi avaliada a partir de oito níveis de calibração com concentrações variando de 0,5 a $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, preparados 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, sendo o LD e LQ 3 e 10 vezes, respectivamente, o valor da relação do desvio padrão do coeficiente linear da regressão com o coeficiente angular da curva analítica. A repetibilidade do método trabalhado foi demonstrada por meio do desvio padrão relativo (RSD), calculado para três medições consecutivas em três níveis de concentração ($1, 10$ e 100 mg L^{-1}) de soluções contendo o padrão de diuron, DCPMU e DCA.

2.4.1 Estudo de recuperação

Os estudos de recuperação do método nos três solos foram avaliados nos níveis de fortificação $1, 10$ e $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o diuron e seus metabólitos, em tubos Falcon de 50 mL foram adicionados 5,00 g de solo, seguindo-se a adição de 1 mL da solução de incorporação. Estas amostras foram deixadas em repouso no escuro para completa evaporação do solvente; amostras não fortificadas foram submetidas às mesmas condições como controle. Após a extração, soluções de amostra fortificadas e soluções de amostra não fortificadas foram utilizadas para quantificar a recuperação. Três repetições foram feitas para cada nível de concentração.

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no *software* RStudio (versão 3.6.1, Team R Core, 2019). Os valores de K_f e K_{fd} estimados pelas isothermas de Freundlich entre os três

solos foram comparados por meio da análise descritiva das médias e erro padrão. 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 e pseudo-segunda ordem e comparados quanto aos valores de raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (R^2) e teste akaike (AIC). Os dados de formação dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4-dicloroanilina (DCA) nos três solos foram submetidos à análise de regressão não linear.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção e dessorção do diuron

Os valores de C_s e C_e dos solos se ajustaram bem ao modelo de Freundlich (Figura 1), como altos valores do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,96$) apropriado para isotermas lineares, sendo utilizado como medida de ajuste (Tabela 2). Os valores de N_s foram menores que 1 para os três solos e indicam a relação não linear entre as concentrações de herbicidas na solução e sorvidas aos solos (CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015). Esse comportamento matemático observado para o diuron nos três solos estudados mostra que as isotermas de sorção são curvas da classe L (convexas), indicando diminuição da adsorção do herbicida devido à saturação progressiva dos sítios sortivos do solo em altas concentrações (SINGH; SINGH, 2012).

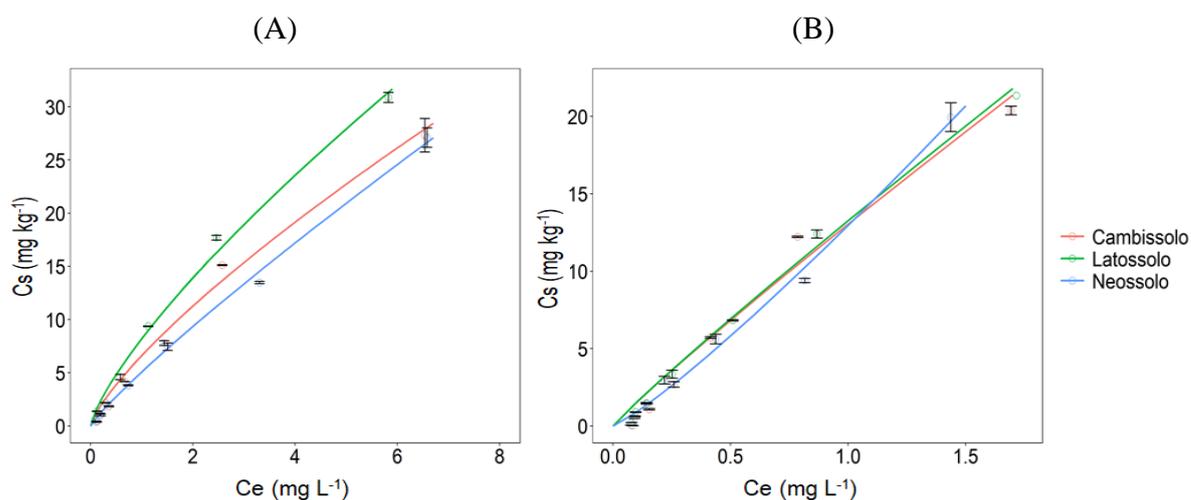


Figura 1. Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o diuron em três solos (Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ)). Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de sorção (K_f s e N_s) e dessorção (K_{fd} e N_d) de Freundlich no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ).

Parâmetros	Solos		
	CX	LV	RQ
Kfs	6,07 (1,07)	7,68 (0,64)	5,63 (0,88)
Ns	0,75 (0,05)	0,80 (0,11)	0,66 (0,08)
R ²	0,96	0,96	0,97
RMSE	0,44	0,78	0,66
Kfd	13,26 (0,36)	12,06 (0,31)	13,03 (0,49)
Nd	0,94 (0,04)	0,93 (0,06)	1,10 (0,05)
R ²	0,98	0,97	0,98
RMSE	0,24	0,32	0,19
Índice de histerese (H)	1,25	1,01	1,7

R²= coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro médio. Valor entre parênteses () indicam o ± erro padrão da média

O coeficiente de sorção (Kfs) foi maior para o LV (7,68 mg L⁻¹) comparado ao CX (6,07 mg L⁻¹) e RQ (5,63 mg L⁻¹) (Tabela 2). Geralmente, solos com alto COT permitem assumir alta sorção do diuron. No entanto, o solo LV, mesmo com menor teor para COT (5,3 g kg⁻¹), mostrou maior capacidade de sorção comparado aos demais solos estudados (CX =8,2 g kg⁻¹ e RQ =7,0 g kg⁻¹). Esse fato pode estar associado ao baixo teor de COT dos solos. Segundo Ghafoor et al. (2013), os componentes inorgânicos, como minerais de argila, óxidos de ferro e alumínio, elevam participação durante a sorção de herbicidas em solos com baixos teores de COT, de forma similar ao que foi observado nesse estudo.

A maior sorção observada para o LV comparado ao RQ pode ser atribuída ao maior teor de argila no LV (Tabela 1). Óxidos e minerais argilosos já mostraram considerável capacidade de adsorver o diuron (CARBO et al., 2007), e a maior presença dos óxidos goetita e hematita no LV resultou na maior sorção do diuron em relação ao RQ. Esses minerais também estão presentes no CX, explicando também a maior sorção observada nesse solo comparado ao RQ. Isso ocorre porque a superfície das moléculas de diuron são carregadas positivamente em pHs de 2,0 a 4,0 (LV), predominando interações eletrostáticas repulsivas. Em pH 7,0 (CX), as moléculas de diuron são neutras e, conseqüentemente, predominam interações não eletrostáticas e a capacidade de adsorção é aumentada (FONTECHA-CÁMARA et al., 2007). Além disso, o LV e o CX contêm frações de argila que favorecem a ocorrência de processos adsorptivos, tais como goetita e hematita, que não estão presentes no RQ (Tabela 1).

A equação de Freundlich descreveu adequadamente a dessorção do diuron aplicado nos solos (Figura 1 e Tabela 2). A dessorção foi menor para o CX (Kfd = 13,26 mg L⁻¹) e o NQ (Kfd = 13,03 mg L⁻¹) comparado ao LV (Kfd = 12,06) (Tabela 2). Apesar da maior capacidade

de sorção do diuron no LV que ao CX e RQ, uma maior parte do herbicida sorvido conseguiu retornar para solução devido a maior dessorção, o que se deve à menor estabilidade das ligações observadas entre o diuron e LV comparado aos solos CX e RQ, gerando menores valores de K_{fd} (RUBIO-BELLIDO et al., 2016).

A dessorção do diuron nos três solos estudados mostrou histerese (H) negativa ou ausência de histerese (Tabela 2). A histerese negativa indica a reversibilidade do processo adsorptivo, ou seja, a dessorção é alta quando a proporção $(N_d)/(N_s)$ é superior a 1 (PINNA et al., 2014; SINGH; SINGH, 2012). Portanto, os maiores índices representam menor capacidade dessorptiva. A menor estabilidade entre parte das moléculas de diuron sorvidas ao LV resultou em uma menor histerese (1,01) comparado ao CX (1,25) e ao RQ (1,7). Os maiores valores de histerese para o RQ e CX indicam que possivelmente uma porção sorvida do diuron nesses solos dificilmente retornará à solução. O CX e RQ têm maiores valores de carbono orgânico total (COT) do que o LV, o que pode ter favorecido uma sorção mais estável, reduzindo a dessorção. O diuron apresenta agrupamento de ureia e um anel aromático sem impedimento estérico, permitindo o estabelecimento de ligações de hidrogênio (EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017) e interações de Van der Waals em sítios carboxílicos, fenólicos e aromáticos da matéria orgânica (WANG et al., 2015). Assim, o diuron adsorvido em solos com maior COT mostraram maior estabilidade entre as ligações, requerendo maior energia durante o processo de dessorção do herbicida.

Os maiores valores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e, conseqüentemente, maior saturação por bases (V) no CX e RQ em relação ao LV (Tabela 1), podem ter contribuído para uma menor dessorção do diuron no CX e RQ. Além disso, os complexos gerados entre esses cátions e o herbicida são altamente estáveis (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2010), sendo necessária grande quantidade de energia para quebrar esses complexos, o que pode explicar a menor dessorção encontrada nos solos com maiores teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e V.

3.2 Meia-vida e formação de metabólitos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrição da degradação do diuron nos solos (Figura 2). O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais, com maiores valores de R^2 (0,98; 0,98 e 0,98) e menores para RMSE (0,54; 0,56 e 0,67) e AIC (154,64; 157,54 e 168,71) para o Cambissolo, Latossolo e Neossolo, respectivamente (Tabela 3). A constante da taxa de degradação do diuron k (d^{-1}) foi calculada usando a inclinação obtida a partir da

representação linear das equações exponenciais (Figura 2, Tabela 3). A menor taxa de degradação foi observada no LV, representando que neste solo a degradação das moléculas herbicidas foi mais lenta, resultando em uma maior meia-vida ($t_{1/2} = 101$ dias), seguido pelo CX ($t_{1/2} = 60$ dias) e RQ ($t_{1/2} = 59$ dias).

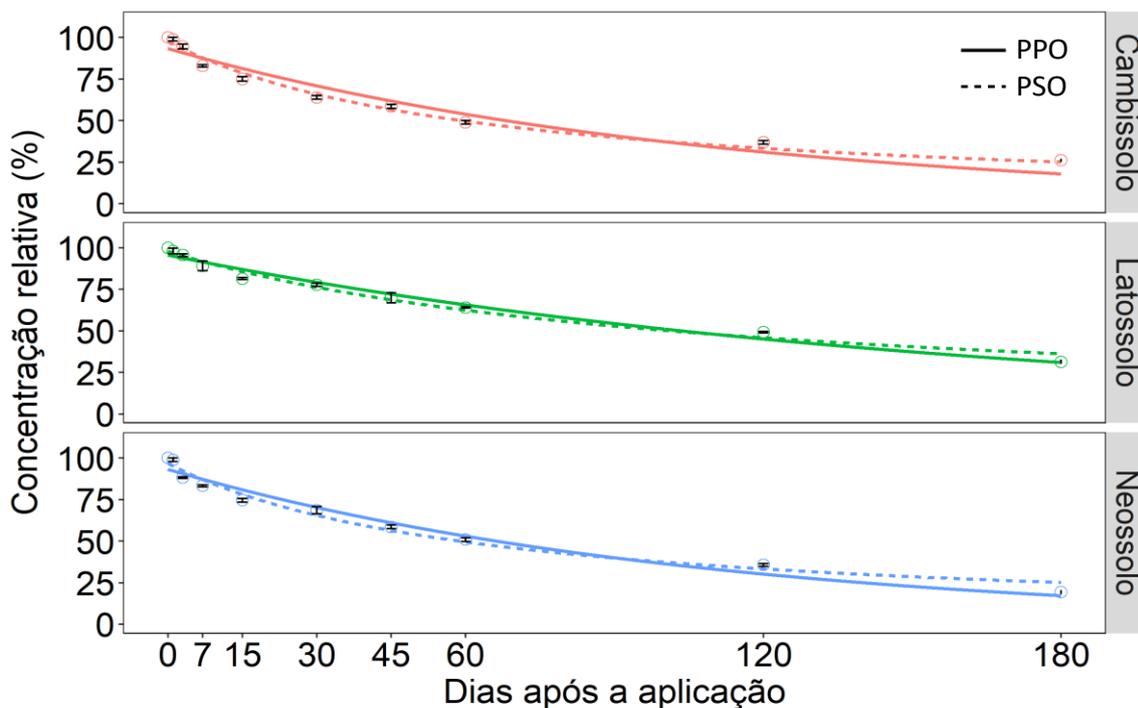


Figura 2. Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) até 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação de 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 no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ).

Solo	Modelo	Parâmetros				R^2	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		C_e	Std.Error	K	Std.Error				
CX	PPO	93,28	±1,70	9,2E-03	±5,9E-04	0,94	1,11	198,23	68
	PSO	97,77	±0,93	1,6E-04	±6,0E-06	0,98	0,54	154,64*	60
LV	PPO	95,55	±0,92	6,3E-03	±2,5E-04	0,97	0,63	164,57	103
	PSO	97,91	±0,91	9,7E-05	±3,9E-06	0,98	0,56	157,54*	101
RQ	PPO	93,19	±1,31	9,4E-03	±4,7E-04	0,96	0,86	183,01	66
	PSO	96,79	±1,17	1,6E-04	±7,6E-06	0,98	0,67	168,71*	59

*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.

A maior persistência do diuron no LV pode ser devido à maior sorção do herbicida neste solo devido à menor disponibilidade da molécula desse herbicida na solução do solo, limitando a degradação por agentes físicos, químicos e biológicos (VILLAVERDE et al., 2017). A maior CTC ($14,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) no CX comparada aos demais solos pode ter contribuído para a degradação mais rápida do diuron neste solo (60 dias), pois uma maior CTC proporciona maior quantidade de nutrientes disponíveis, tais como Ca^{2+} ($11,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), Mg^{2+} ($1,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), K^+ ($1,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e Na^+ ($0,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), favorecendo o crescimento e a atividade microbiana, aumentando indiretamente a degradação do diuron (GUIMARÃES et al., 2018), pois, dentre os solos estudados, esse é o que apresenta a maior fertilidade, permitindo a redução do tempo de meia-vida (Tabela 1). Caracciolo et al. (2005) verificaram que a meia-vida do diuron em solo esterilizado foi de 15 dias, ao passo que em solo não esterilizado foi de 129 dias, demonstrando a importância dos microrganismos na dissipação desse herbicida.

No RQ, o maior teor de areia (840 g kg^{-1}) contribuiu para uma menor sorção e, conseqüentemente, para uma maior exposição das moléculas do herbicida à biodegradação, fotodegradação, eletroquímica, dentre outros, reduzindo a persistência (59 dias). A dissipação dos herbicidas em solos arenosos é mais intensa devido à menor sorção do herbicida em solos argilosos, tornando-os mais disponíveis aos microrganismos para a degradação da molécula (INOUE et al., 2011). A menor meia-vida do diuron no CX e RQ pode também ser resultado do maior teor de COT e nitrogênio (Tabela 1) devido à maior população e à atividade microbiana, capazes de degradar o herbicida (GUIMARÃES et al., 2018). Ellegaard-Jensen et al. (2013), avaliando a degradação do diuron por microrganismos, relataram que a degradação foi mais rápida em meios ricos em carbono e nitrogênio, comparado a meios com níveis sub-ótimos desses nutrientes.

O menor $t_{1/2}$ do diuron nos solos RQ e CX indica a menor probabilidade do herbicida em contaminar águas superficiais e subterrâneas, bem como culturas cultivadas em sucessão, comparado ao LV. No entanto, o menor $t_{1/2}$ nos solos CX e RQ pode encurtar o efeito residual para o controle de plantas daninhas, implicando maior frequência de aplicações (GUIMARÃES et al., 2018). Para os três solos estudados nesse trabalho, o diuron demonstrou uma $t_{1/2}$ moderada a alta, exigindo cuidados em áreas e épocas com alta intensidade chuvosa devido ao risco de lixiviação.

O metabólito DCPMU foi formado em maior quantidade quando comparado ao DCA para os 3 solos estudados (Tabela 4). O RQ apresentou a maior formação de ambos os metabólitos, seguido do LV e o CX. O DCPMU atingiu a concentração máxima de $413,0 \text{ mg}$

kg⁻¹ aos 112 dias após aplicação do herbicida (Figura 3). O DCA atingiu a concentração máxima de 16,1 mg kg⁻¹ aos 92 dias após aplicação no RQ (Figura 3). A maior formação dos metabólitos no RQ pode ser resultado da degradação mais rápida do diuron (Tabela 4), resultante da menor sorção (5,63 mg kg⁻¹) e maior exposição das moléculas do herbicida aos processos de degradação. Devers-Lamrani et al. (2014) afirmaram que a mineralização do diuron ocorre através de um metabolismo cooperativo entre populações microbianas que catalisa a transformação do diuron em metabólitos e outras que degradam esse metabólito intermediário.

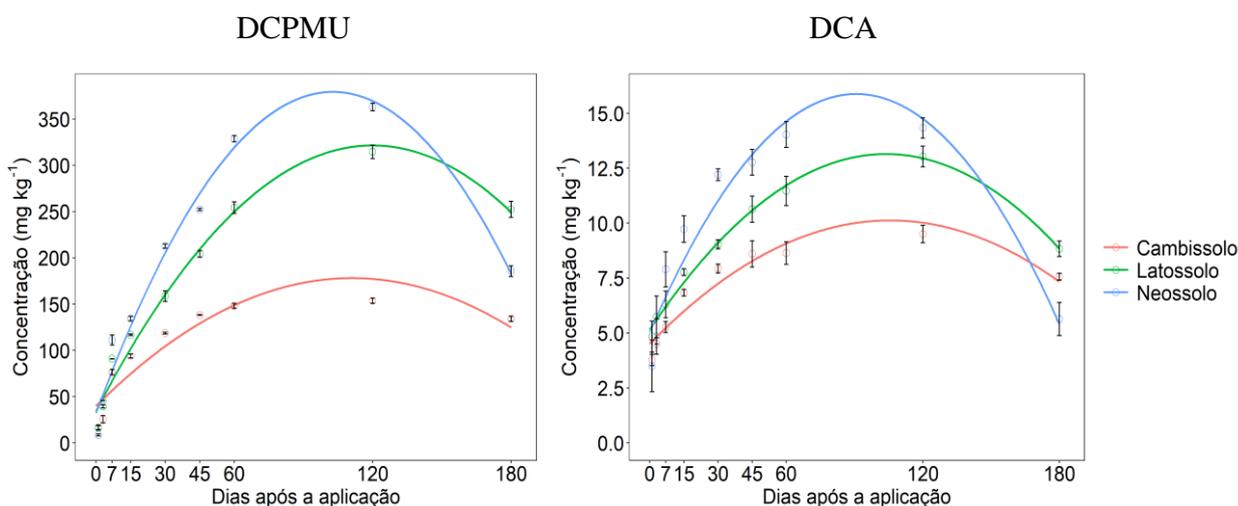


Figura 3. Concentração dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4-dicloroanilina (DCA) no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) durante 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 4. Parâmetros da regressão para o comportamento dos metabólitos 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU) e 3,4-dicloroanilina (DCA) no Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ).

Solo	Metabólito	Parâmetros			R ²	RMSE	Máxima formação dos metabólitos	
		A	B	C			Dia	Concentração (mg kg ⁻¹)
CX	DCPMU	-1,0E ⁻² (1,0E ⁻³)	2,5E ⁺⁰ (2,3E ⁻¹)	4,0E ⁺¹ (6,1E ⁺⁰)	0,87	3,64	124,0	193,6
	DCA	-5,0E ⁻⁴ (4,4E ⁻⁵)	1,1E ⁻¹ (7,8E ⁻³)	4,5E ⁺⁰ (2,1E ⁻¹)	0,90	0,12	106,0	10,1
LV	DCPMU	-2,0E ⁻² (9,8E ⁻⁴)	4,8E ⁺⁰ (1,7E ⁻¹)	3,5E ⁺¹ (4,6E ⁺⁰)	0,98	2,76	119,8	321,3
	DCA	-7,4E ⁻⁴ (3,9E ⁻⁵)	1,5E ⁻¹ (6,9E ⁻³)	5,2E ⁺⁰ (1,8E ⁻¹)	0,95	0,11	103,2	13,1
RQ	DCPMU	-3,0E ⁻² (1,2E ⁻³)	6,8E ⁺⁰ (2,2E ⁻¹)	3,2E ⁺¹ (5,9E ⁺⁰)	0,97	3,54	112,7	413,0

DCA	-1,3E-039 (8,6E ⁻⁵)	2,4E ⁻¹ (1,5E ⁻²)	5,0E ⁺⁰ (4,0E ⁻¹)	0,90	0,24	92,3	16,1
-----	------------------------------------	---------------------------------------------	---------------------------------------------	------	------	------	------

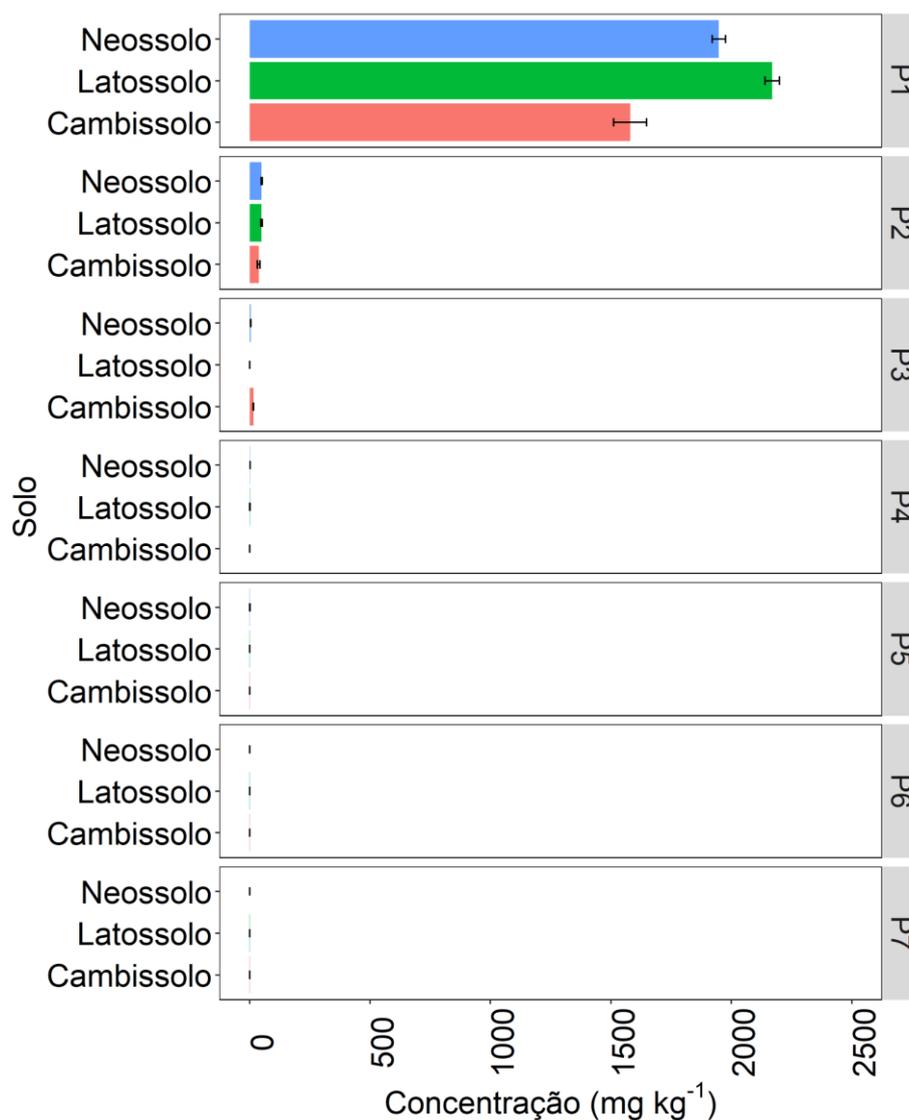
R² = coeficiente de determinação. RMSE = Raiz quadrada do erro médio. Valor entre parênteses () indicam o ± erro padrão da média.

O ODCPMU e o DCA são formados a partir da degradação da molécula do diuron, principalmente via microrganismos, onde a degradação desses metabólitos tóxicos depende da capacidade dos microrganismos em degradar essas moléculas (EGEA et al., 2017), fotólise e também por meio da desalogenação, reação fotoquímica mais comum para herbicidas como o diuron (INOUE et al., 2008). Ambos os metabólitos provenientes do diuron sofrem o processo de degradação nos solos, porém não foram analisados períodos acima dos 180 dias estudados, não sendo possível, portanto, confirmar sua presença por tempo superior.

Embora tenha sido constatada maior formação do DCPMU em relação ao DCA, é importante relatar que o metabólito DCA é mais tóxico do que o composto original e possui uma solubilidade em água 14 vezes maior (TIXIER et al., 2000; VILLAVERDE et al., 2017), o que pode favorecer a lixiviação desse composto.

3.3 Lixiviação

As maiores concentrações do diuron foram observadas na primeira camada do solo (0-5 cm) para o LV, RQ e CX, indicando que o diuron permaneceu nas camadas superiores do solo após a aplicação, o que confirma sua baixa mobilidade através do perfil do solo (Figura 4). A maior concentração do diuron na camada de 0 a 0,05 m para o LV e o RQ em comparação ao CX pode estar relacionada à maior sorção do herbicida no LV e à menor desorção no RQ (Tabela 2). Embora o diuron tenha apresentado maior concentração na profundidade de 0 a 5 cm, este herbicida foi detectado até a camada de 0,15 m para os três solos estudados. A partir da quarta camada (0,15 a 0,20 m), a lixiviação do diuron observada ficou abaixo do limite de quantificação.



Índice de GUS

Neossolo: 2,0 Latossolo: 2,5 Cambissolo: 2,3

Figura 4. Lixiviação do diuron e Índice de GUS calculados para o Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras horizontais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

O diuron apresentou moderado potencial de lixiviação para os três solos estudados (Figura 4) devido à elevada $t_{1/2}$, embora tenha apresentado maior concentração nas profundidades iniciais por possuir baixa solubilidade. Silva et al. (2019), avaliando o uso de uma rede neural artificial perceptron multicamada para estimar o risco de lixiviação do diuron em diferentes solos, observaram que dos 12 casos avaliados sete apresentaram de moderado a

alto risco de lixiviação do diuron com base na menor $t_{1/2}$, independentemente da região onde o solo foi coletado.

4. CONCLUSÕES

O comportamento do diuron no CX, LV e RQ revelou que os processos de sorção, dessorção, degradação e lixiviação podem variar de acordo com seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. A sorção do diuron nos solos segue a sequência: LV > CX > RQ, a dessorção: LV > RQ > CX, ao passo que a degradação segue a mesma sequência da sorção. A degradação do diuron nos três solos estudados gera os metabólitos DCPMU e o DCA, principalmente no RQ, aumentando a preocupação ambiental devido à maior toxicidade do DCA. O diuron apresentou moderado potencial de lixiviação para os três solos estudados.

REFERÊNCIAS

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+e+statistico+validacao+analitica.pdf/85b0e965-d72f-4b7c-bd2e-17de13af1976>>. Acesso em: 23 fev. 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.

BRYK, Maja. Macrostructure of diagnostic B horizons relative to underlying BC and C horizons in Podzols, Luvisol, Cambisol, and Arenosol evaluated by image analysis. **Geoderma**, v. 263, p. 86-103, 2016.

CARACCILO, A. Barra et al. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 3, p. 525-534, 2005.

CARBO, Leandro et al. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 5, p. 499-507, 2007.

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. **Indiana Geological Survey Report**, Bloomington, 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 Sergio Fernandes et al. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. **CATENA**, v. 188, p. 104440, 2020.

DAS CHAGAS, P. S. F.; DE FREITAS SOUZA, M.; DOMBROSKI, J. L. D.; DE OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; DE SOUSA NUNES, G. H.; PEREIRA, G. A. M.; ... & SILVA, D. V. 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.

DEVERS-LAMRANI, Marion et al. Evidence for cooperative mineralization of diuron by *Arthrobacter* sp. BS2 and *Achromobacter* sp. SP1 isolated from a mixed culture enriched from diuron exposed environments. **Chemosphere**, v. 117, p. 208-215, 2014.

DOS SANTOS, Jean Cheyson Barros et al. Gneiss saprolite weathering and soil genesis along an east-west regolith sequence (NE Brazil). **Catena**, v. 150, p. 279-290, 2017.

EGEA, Tassia C. et al. Diuron degradation by bacteria from soil of sugarcane crops. **Heliyon**, v. 3, n. 12, p. e00471, 2017.

ELLEGAARD-JENSEN, Lea et al. Strains of the soil fungus *Mortierella* show different degradation potentials for the phenylurea herbicide diuron. **Biodegradation**, v. 24, n. 6, p. 765-774, 2013.

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.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.

GARCÍA-JARAMILLO, Manuel et al. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. **Science of the total environment**, v. 466, p. 906-913, 2014.

GHAFOOR, Abdul; JARVIS, Nicholas J.; STENSTRÖM, John. Modelling pesticide sorption in the surface and subsurface soils of an agricultural catchment. **Pest management science**, v. 69, n. 8, p. 919-929, 2013.

GUIMARÃES, Ana Carolina Dias et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 13, p. 12419-12433, 2018.

GUSTAFSON, David I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

INOUE, Miriam Hiroko et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

INOUE, M. H. et al. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha**, v. 29, n. 2, p. 429-435, 2011.

KER, João Carlos. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, v. 5, n. 1, 1997.

LIU, Yihua et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

LÓPEZ-CABEZA, Rocío et al. Behavior of the enantiomers of the herbicide imazaquin in agricultural soils under different application regimes. **Geoderma**, v. 293, p. 64-72, 2017.

LÓPEZ-PIÑEIRO, Antonio et al. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation and persistence. **Chemosphere**, v. 78, n. 2, p. 139-146, 2010.

MARQUES, Flávio Adriano. **Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico**. 2009. 143f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009.

MARTINS, Elisandra C.; MELO, Vander F.; ABATE, Gilberto. Sorption and desorption of diuron on Typic Argiudoll, Oxic Argiudoll and on their clay fractions: environmental aspects. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, p. 1-8, 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.

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, A. B. R. J. et al. Persistence of picloram in soil with different vegetation managements. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23986-23991, 2018.

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.

POWLES, Stephen B.; YU, Qin. Evolution in action: plants resistant to herbicides. **Annual review of plant biology**, v. 61, p. 317-347, 2010.

PPDB, 2020. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

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.

RUBIO-BELLIDO, Marina; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.

SANTOS, H. G. et al. **Brazilian soil classification system**. 5th ed. rev. and exp. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SEBASTIAN, Derek J. et al. Influence of soil properties and soil moisture on the efficacy of indaziflam and flumioxazin on *Kochia scoparia* L. **Pest management science**, v. 73, n. 2, p. 444-451, 2017.

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.

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

TIXIER, C. et al. Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 56, n. 5, p. 455-462, 2000.

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.

WANG, D. et al. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.

WILKINSON, Adam D. et al. Combined effects of temperature and the herbicide diuron on Photosystem II activity of the tropical seagrass *Halophila ovalis*. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

XIANG, Huiming et al. Degradation of diuron by chlorination and UV/chlorine process: Degradation kinetics and the formation of disinfection by-products. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 365-372, 2018.

YAVARI, Saba et al. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. **Journal of hazardous materials**, v. 366, p. 636-642, 2019.

APÊNDICE I. Parâmetros cromatográficos otimizados para análise do diuron e metabólitos.

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	1,622	233 > 72	28	19	233 > 160	29	25
DCPMU ^d	1,403	219 > 64	27	9	219 > 127	22	25
DCA ^e	1,589	365 > 126,9	21	19	365 > 91,1	15	36

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

^d 1 – (3,4 – diclorofenil) – 3 – metilureia.

^e 3,4 – dicloroanilina.

CAPÍTULO 2

SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO HEXAZINONE EM SOLOS DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO

O comportamento dos herbicidas pelos coloides orgânicos e inorgânicos dos solos depende das características físico-químicas dos compostos, dos atributos do solo e das condições climáticas. Estudos envolvendo a sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais para avaliação da eficiência de controle das plantas daninhas e conhecimento do potencial de contaminação ambiental desta molécula. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do hexazinone em solos com diferentes atributos físicos e químicos. Três solos agrícolas com texturas contrastantes foram utilizados: Cambissolo Háplico (argila arenosa), Latossolo Vermelho (franco arenosa) e Neossolo Quartzarênico (areia franca), provenientes de áreas isentas de aplicação de herbicidas. A quantificação do hexazinone foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). As constantes de sorção (K_f) e dessorção (K_{fd}) do hexazinone apresentaram variação entre os solos de texturas contrastantes. O Latossolo apresentou maior K_f ($0,46 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido pelo Neossolo ($0,39 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cambissolo ($0,16 \text{ mg kg}^{-1}$) cujas dessorções seguiram na mesma ordem. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do hexazinone nos solos estudados apresentou valores semelhantes, sendo $t_{1/2} = 24$ dias para o Neossolo, $t_{1/2} = 23$ dias para o Cambissolo e $t_{1/2} = 22$ dias para o Latossolo. O Cambissolo apresentou maior capacidade de lixiviação, apresentando índice de GUS = 3,9, quando comparado ao Neossolo e Latossolo, que apresentaram índice de GUS de 3,6 e 3,2, respectivamente. O pH e a CTC dos solos foram os principais atributos que influenciaram no comportamento do hexazinone no ambiente.

Palavras-chave: Transporte. Retenção. Degradação. Herbicida. Impacto Ambiental.

CHAPTER 2

SORPTION, DESORPTION, HALF-LIFE AND HEXAZINONE LEEDING IN SOILS OF BRAZILIAN NORTHEAST

ABSTRACT

The behavior of herbicides by organic and inorganic colloids in soils depends on the physico-chemical characteristics of the compounds, soil attributes and climatic conditions. Studies involving sorption, desorption, leaching and half-life of herbicides in Brazilian soils are essential to evaluate the efficiency of weed control and knowledge of the potential for environmental contamination of this molecule. The objective of this work was to evaluate the behavior of hexazinone in soils with different physical and chemical attributes. Three agricultural soils with contrasting textures were used: *Cambissolo Háplico* (sandy clay), *Latossolo Vermelho* (sandy loam) and *Neossolo Quartzarênico* (straight sand), from areas exempt from herbicide application. The quantification of hexazinone was performed using Ultra High Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS/MS). The sorption (K_f s) and desorption (K_{fd}) constants of hexazinone showed variation between soils with contrasting textures. The *Latossolo* had the highest K_f s (0.46 mg kg^{-1}), followed by *Neossolo* (0.39 mg kg^{-1}) and *Cambissolo* (0.16 mg kg^{-1}), whose desorption followed in the same order. The half-life ($t_{1/2}$) of hexazinone in the studied soils showed similar values, with $t_{1/2} = 24$ days for the *Neossolo*, $t_{1/2} = 23$ days for the *Cambissolo* and $t_{1/2} = 22$ days for the *Latossolo*. The *Cambissolo* showed greater leaching capacity, with a GUS index = 3.9, when compared to the *Neossolo* and *Latossolo*, which had a GUS index of 3.6 and 3.2, respectively. Soil pH and CTC were the main attributes that influenced the behavior of hexazinone in the environment.

Keywords: Transport. Retention. Degradation. Herbicide. Environmental impact.

1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são produtos amplamente utilizados na agricultura a fim de reduzir as perdas provocados pelas plantas daninhas. Dentre os herbicidas de maior utilização no Brasil, destaca-se o hexazinone, por ser utilizado em grandes culturas do país, pertencente ao grupo químico das triazinonas, indicado para o controle de folhas largas e gramíneas na cana-de-açúcar (AGROFIT, 2018; GUIMARÃES et al., 2018). Seu modo de ação consiste na interrupção do fluxo de elétrons do fotosistema I para o fotosistema II, paralisando a síntese de ATP e NADPH, impedindo a fotossíntese (OLIVEIRA JR, 2011). Independentemente de como e onde os herbicidas sejam aplicados, pulverização ou via irrigação em pré ou pós-emergência, o solo torna-se o componente de maior contato com esses químicos (MANCUSO et al., 2011).

As propriedades físicas e químicas dos solos e dos herbicidas resultam em diversas interações. Os atributos COT, pH e argila têm sido amplamente estudadas, bem como sua importância na sorção e dessorção de herbicidas para moléculas iônicas e não iônicas (SEBASTIAN et al., 2017). Os processos de sorção e dessorção determinam a quantidade de herbicida disponível na solução do solo. Dos Santos et al. (2019) mostraram que o material orgânico e a CTC foram os atributos de maior importância na capacidade de sorção e dessorção do hexazinone em diferentes solos. A CTC pode ser afetada pelo pH do solo, natureza dos cátions trocáveis e sua concentração na solução do solo e a natureza da fase sólida do solo. O aumento do pH no solo reduz a sorção do hexazinone devido às alterações de comportamento de herbicida de caráter básico (CHRISTOFFOLETI et al., 2009). Sendo assim, parte das moléculas que não são sorvidas podem sofrer lixiviação e atingir as águas subterrâneas (DENG et al., 2017; KHORRAM et al., 2017; FARIA et al., 2018), reduzindo também seu potencial para controlar plantas daninhas (INOUE et al., 2003).

O hexazinone é um herbicida de elevado período residual no solo, que pode ser superior a 180 dias (TONIÊTO, 2014), de base fraca, $pK_b = 2,2$, $Kow = 1,17$ (PPDB, 2020), que, apesar de baixa volatilização, apresenta suscetibilidade à degradação por microrganismos e à fotodegradação (KIDD & JAMES, 1991; SHANER, 2014). Devido à sua alta solubilidade em água, $33\ 000\ mg\ L^{-1}$ (SHANER, 2014), apresenta alta mobilidade no solo e alto potencial de lixiviação, sendo bastante susceptível à contaminação de águas (MENDES et al., 2013). A mobilidade e a lixiviação de herbicidas no solo são influenciadas pela quantidade de água

disponível para o movimento descendente ou lateral. Um estudo mostrou que a lixiviação do hexazinone é facilitada sob condição de solo de textura arenosa (GARCIA et al., 2012).

As consequências de não reconhecer a dinâmica dos herbicidas no solo é que as culturas podem se tornar mais vulneráveis com o uso inadequado destes produtos, podendo sofrer riscos de contaminação do ambiente e seus recursos, principalmente pela lixiviação de agrotóxicos para águas subterrâneas e a biodiversidade (COBBUCI; MACHADO, 1999; FERRI; VIDAL, 2003). Mediante o exposto, percebe-se a necessidade de se conhecer a interação solo-herbicida, com intuito de prevenir um possível desequilíbrio no ambiente e manter a eficiência do controle de plantas daninhas.

Em decorrência da variabilidade nas propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos, espera-se que esses parâmetros influenciem nos processos de sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do hexazinone no ambiente. Compreender como esses herbicidas se comportam nos solos é fundamental tanto para controle de plantas daninhas quanto para minimização de impactos ambientais negativos. Assim, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a sorção e dessorção do hexazinone, bem como o risco de contaminação ambiental proveniente da lixiviação e persistência deste herbicida em três solos do nordeste brasileiro com diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e caracterização dos solos

As amostras de solos foram coletadas da camada superficial (0-0,20 m de profundidade) provenientes de regiões canavieiras isentas de aplicação de hexazinone (Tabela 1). As amostras foram secas ao ar e peneiradas com auxílio de peneiras granulométricas com malha de 2 mm de abertura. Posteriormente, as amostras de solo foram caracterizadas por análises físicas e químicas propostas por Teixeira et al. (2017), como descrito na Tabela 2.

Tabela 1. Localização dos solos coletados.

ESTADO	SOLO	COORDENADAS
CE	Cambissolo Háplico	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
RN	Latossolo Vermelho	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
RN	Neossolo Quartzarênico	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ).

Tabela 2. Atributos químicos e físicos dos solos.

Atributos	Unidades	CX	LV	RQ
pH (água)	-	7,6	4,7	4,9
CE	dS m ⁻¹	0,1	0,14	0,1
N	g kg ⁻¹	1,8	0,7	1,1
MO	g kg ⁻¹	14,1	9,2	12,1
P	mg dm ⁻³	4,5	5,1	4,3
Na ⁺	cmol _c dm ⁻³	0,1	0,1	0,2
K ⁺	cmol _c dm ⁻³	1,5	0,1	0,2
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	11,7	1,1	1,4
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	1,0	0,2	0,5
Al ⁺³	cmol _c dm ⁻³	0,0	0,1	0,2
H+Al	cmol _c dm ⁻³	0,0	1,7	1,7
CTC	cmol _c dm ⁻³	14,3	1,6	2,5
V	%	100,0	48,0	59,0
m	%	0,0	6,0	6,0
COT	g kg ⁻¹	8,2	5,3	7,0
Areia	g kg ⁻¹	500,0	810,0	840,0
Silte	g kg ⁻¹	150,0	50,0	100,0
Argila	g kg ⁻¹	350,0	140,0	60,0
Classe de Textura	-	Argilo-arenosa	Franco-arenosa	Areia franca

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ). Potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), nitrogênio (N), matéria orgânica (MO), fósforo (P), sódio (Na⁺), potássio (K), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m), carbono orgânico total (COT).

A caracterização mineralógica (Tabela 3) foi realizada na fração argila, pela dispersão química com hexametafosfato de sódio 0,025 mol L⁻¹ e mecânica com agitador tipo “Wagner” por 16 h, de acordo com Teixeira et al. (2017). A identificação dos minerais foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) – UFERSA. O pico dos minerais foi identificado através do programa Raio X v. 1.0.0.37, de acordo com Chen (1977).

Tabela 3. Minerais da fração argila dos solos.

Solos	Local	Estado	Nome	Mineral
CX	Quixeré	CE	Cambissolo Háplico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
LV	Mossoró	RN	Latossolo Vermelho	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
RQ	Pedro Velho	RN	Neossolo Quartzarênico	Ct; Il-Mi; Qz

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montmorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Gb: Gibbsita; Mi: Mica e Qz: Quartzo.

2.2.1 Sorção e dessorção

2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção

O tempo de equilíbrio para os estudos da sorção e dessorção do herbicida foram realizados a partir método “*batch equilibrium*”, em triplicata, numa temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (OECD, 2000). Um volume de 10 mL da solução do herbicida na concentração de $1,0\text{ mg L}^{-1}$, preparada em CaCl_2 10 mM, foi adicionado em tubos Falcon contendo 2 g de solo (terra fina seca ao ar – TFSA). Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente nos intervalos de tempo de 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g durante sete minutos em equipamento Sigma 3K30. O sobrenadante foi retirado e, com auxílio de uma seringa, foi filtrado em membrana de Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ para “*vials*” de 1,5 mL para serem analisadas por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS) de matriz de diodo da Shimadzu (modelo Nexera X2 SPD-M30A, Tóquio, Japão). O tempo de equilíbrio dos herbicidas estabelecido no estudo cinético foi de 12 horas (dados não mostrados).

2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd)

As soluções foram preparadas a partir da solução estoque, segundo recomendações da OECD (2000). As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,10; 0,22; 0,45; 1,00; 2,00; 3,50 e $7,00\text{ mg L}^{-1}$ preparadas em CaCl_2 10 mM. Essas concentrações foram definidas com base na maior dose comercial recomendada para o produto comercial ($0,22\text{ mg L}^{-1}$). Nos ensaios da sorção, uma alíquota de 10 mL de cada uma das concentrações foi adicionada em tubos Falcon contendo 2 g de solo. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi filtrado em membrana Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ para “*vials*”. Posteriormente, a amostra contida nos “*vials*” foi analisada por LC-MS/MS para quantificação do herbicida. A quantificação e interpretação da sorção se deram através dos valores de C_e e de C_s , ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fs} C_e^{N_s}$), em que C_s representa as concentrações do herbicida sorvidas aos solos e C_e indica a concentração encontrada na solução de equilíbrio.

Nos ensaios de dessorção, removeu-se todo o sobrenadante dos tubos usados no ensaio de sorção e adicionou-se uma alíquota de 10 mL de solução de CaCl_2 10 mM isenta de

herbicida. Os tubos foram agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e agitados verticalmente à temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas (estabelecido no estudo cinético). Após agitação, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de Nylon de 0,22 µm diretamente em “vials” de 1,5 mL. Para quantificar a concentração do hexazinone, as amostras contidas nos “vials” foram analisadas por cromatografia. A quantificação da dessorção realizou-se através dos valores de C_e e de C_s , ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fd} C_e^{N_s}$). A intensidade da dessorção significa o grau de reversão do processo sortivo, originando o fenômeno de histerese (ALLEONI; MELO, 2009).

2.2.2 Meia-vida

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos foram arranjados em esquema de parcelas subdivididas, com as parcelas correspondentes aos três solos avaliados e as subparcelas as nove épocas de avaliação (1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 dias após a aplicação do tratamento).

As unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de 0,5 L, revestidos com sacolas plásticas e preenchidos com os solos. Logo após, foram realizadas as aplicações dos herbicidas, segundo dosagem recomendada, na parte superior dos vasos (superfície do solo), com pulverizador de pressão constante da Herbicat®, à base de CO₂, munido de quatro pontas do tipo leque Teejet XR 110.02, espaçados 0,50 m entre si, à pressão de 0,25 MPa. O volume de calda aplicado foi o equivalente a 200 L ha⁻¹. Posteriormente, foi feita a irrigação dos vasos para umedecimento do solo até próximo à capacidade de campo. Em seguida, os recipientes foram armazenados em ambiente protegido. Em cada época de coleta, o solo contido nos vasos foi retirado e homogeneizado e uma amostra de 0,05 dm³ foi coletada para posterior extração e quantificação do herbicida por LC-MS/MS. A extração do herbicida nas amostras de solo foi efetuada seguindo a mesma metodologia do experimento de lixiviação (QuEChERS), de acordo com Pang (2016).

A meia-vida do hexazinone foi calculada com base nos modelos de cinética de degradação e pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem:

Pseudo-primeira ordem

$$\text{Equação (1)} \quad \frac{dCt}{dt} = k (C_e - Ct)$$

Para ajuste linear, a equação (1) foi reorganizada para:

$$\text{Equação (2)} \ln(C_e - C_t) = -kt + \ln C_e$$

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

Pseudo-segunda ordem

$$\text{Equação (3)} \frac{dC_t}{dt} = k (C_e - C_t)^2$$

Para ajuste linear, a equação (3) foi reorganizada para:

$$\text{Equação (4)} \frac{t}{C_t} = \frac{t}{C_e} + \frac{1}{kC_e^2}$$

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

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

O valor da meia-vida ($t_{1/2}$) relatado neste estudo foi calculado usando o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O *software* gráfico RStudio (versão 3.4.1, Team R Core 2019) foi utilizado para ajustar os dados ao modelo.

2.2.3 Lixiviação

As unidades experimentais consistiram de colunas produzidas em tubos de PVC com 10 cm de diâmetro por 35 cm de comprimento. Os tubos de PVC foram previamente revestidos com parafina na superfície interna, para evitar a percolação da solução do solo nas bordas da coluna. A extremidade inferior das colunas foi fechada com tampas de PVC contendo furos, para passagem do lixiviado, e uma camada de fibra de vidro, para evitar a passagem de partículas do solo. As colunas foram preenchidas com os diferentes solos (3.800 kg) e saturadas por 3 horas. Após esse tempo, foram deixadas para drenagem da água por 24 horas.

As colunas de solo receberam uma aplicação única de herbicida (10 mL de solução e dose de 0,307 mg L do herbicida) de acordo com a dose técnica recomendada. A extremidade superior da coluna foi protegida com papel alumínio para evitar a degradação dos herbicidas pela luz. Após 24 h, com auxílio de um bécquer, foi simulada uma chuva de 60 mm fracionada em 4 horas de aplicação, para que a cada hora as colunas recebessem 15 mm de chuva simulada.

O volume percolado de cada hora foi coletado e analisado por LC-MS/MS. Após 24 horas da última simulação, as colunas foram seccionadas longitudinalmente a cada 5 cm, totalizando as sete profundidades (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 cm). As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm e realizadas em triplicata. Elas foram armazenadas a -20 °C para análises posteriores.

A extração do herbicida do solo foi realizada segundo método de QuEChERS modificado (PANG, 2016). Em tubo Falcon, pesou-se 5 g de solo adicionado de 10 mL de acetonitrila, 100 µL de ácido acético e 2 mL de água destilada para cada amostra. Posteriormente, as amostras permaneceram 15 minutos em banho ultrassônico. Foi acrescentado a cada tubo 1 g de NaCl e 2 g de MgSO₄ e o sistema foi agitado em vórtex. Após agitação, retirou-se 1 mL do sobrenadante, que foi colocado em microtubos (eppendorf) de 2 mL contendo 0,2 g de MgSO₄, misturados em agitador vortex por 60 segundos e centrifugados novamente a 5000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante foi retirado do microtubo, filtrado em filtro de membrana de Nylon de 0,22 µm e colocado em 'vials' para análises cromatográficas.

O Índice de GUS (Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas) foi utilizado para avaliar o risco potencial da lixiviação do herbicida e, conseqüentemente, a contaminação por agrotóxico. Esse índice baseia-se no coeficiente de partição entre carbono orgânico e água, mL g⁻¹ (Koc) e na meia-vida (t_{1/2}, em dias) do herbicida no solo, calculado segundo Gustafson (1989) com a Equação (5):

$$\text{Eq. (5): } GUS = \log\left(\frac{t_1}{2}\right) \times [4 - \log(Koc)]$$

Em que:

Koc é a constante de sorção normalizada;

t_{1/2} representa a meia-vida do herbicida no solo (dias).

2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado

As análises do material lixiviado foram realizadas a cada hora de chuva simulada. Consistiu na coleta de 1 mL do lixiviado inseridas em microtubos para centrifugação a 2.260 g. Após 5 minutos, o sobrenadante foi retirado e filtrado em 'vials' com auxílio de uma seringa e filtro de membrana de Nylon de 0,22 µm.

2.3 Condições cromatográficas

O LC-MS/MS é um sistema de cromatografia líquida de ultra alta performance (UHPLC) (Shimadzu) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo da Shimadzu (LCMS-8040). Esse equipamento é provido de 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, desgaseificador DGU – 20A_{5R}, um auto - sampler Sil - 30AC, forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador.

Suas condições de operação no sistema cromatográfico para obter a melhor resolução durante a realização das análises foram eluição isocrática com fluxo de 0,3 mL/min, com volume de injeção de 5 µL e temperatura do amostrador automático de 15 °C. A fase móvel A é constituída por água com 0,1% de ácido fórmico e na fase móvel B constituída por acetonitrila, na proporção de 30 para 70%, respectivamente. Foi ajustada a temperatura do forno da coluna a 40 °C.

O ESI (espectrômetro de massa com fonte de ionização por eletrospray) foi operado em modo de ionização positiva. Parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos no Apêndice II. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C, com fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L/min; temperatura do bloco de 400 °C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L/min e gás argônio de colisão com uma pressão de 230 kPa (ANEXO II).

2.4 Validação do método de extração

A validação do método de extração foi realizada por meio da avaliação dos parâmetros de desempenho, seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e efeito matriz, com a finalidade de avaliar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo método (ANVISA, 2017).

A seletividade do método de extração foi avaliada pela comparação dos cromatogramas obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de 10 µg/kg em cada matriz de solo. A linearidade para o hexazinone foi avaliada através de oito níveis de calibração com concentrações que variaram de 0,5 a 100 µg/, preparados por diluições sucessivas da solução de trabalho.

O LD e o LQ foram calculados com base nos parâmetros da curva de calibração, sendo o LD e LQ 3 e 10 vezes, respectivamente, o valor da relação do desvio padrão do coeficiente linear da regressão e do coeficiente angular da curva analítica. A repetibilidade do método de trabalho foi demonstrada por meio do desvio padrão relativo (RSD), calculado para três

medições consecutivas em três níveis de concentração distintos (1, 10 e 100 mg/L) de soluções contendo o padrão de hexazinone.

2.4.1 Estudo de recuperação

Os estudos de recuperação do método de extração nos três solos foram avaliados nos níveis de fortificação 1, 10 e 100 µg/kg para o hexazinone. Foram adicionados 50 mL em tubos Falcon contendo 5,00 g de solo e adição de 1 mL da solução de incorporação. As amostras foram deixadas em repouso na ausência de luz para completa evaporação do solvente. Amostras não fortificadas foram submetidas às mesmas condições como controle. Após a extração, soluções de amostra fortificadas e soluções de amostra não fortificadas foram utilizadas para quantificação da recuperação. Foram realizadas três repetições para cada nível de concentração.

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no *software* RStudio (versão 3.4.1, Team R Core, 2019). Os valores de coeficiente de sorção (K_f) e dessorção (K_d) foram estimados através das isotermas de Freundlich, e os solos foram comparados por meio da análise descritiva das médias e erro padrão. Nos ensaios de lixiviação, os dados foram comparados pelo intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). A meia-vida ($t_{1/2}$) foi calculada usando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e comparados quanto aos valores de raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (R^2) e teste akaike (AIC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção e dessorção do hexazinone

As avaliações de sorção e dessorção foram realizadas a partir da construção de isotermas de sorção e dessorção, respectivamente (Figura 1). A linearidade das isotermas de sorção apresentou a seguinte ordem de N_s nos solos: LV (0,72) > CX (0,56) > RQ (0,38), demonstrando a maior não linearidade da isoterma de sorção para o solo RQ (Tabela 4). Baixos valores de N_s ($n < 1$) caracterizam a não linearidade da isoterma (MANNA et al, 2020). A comparação dos valores de N_d para os três solos sugeriu que os valores da linearidade da dessorção para o LV (0,96) foi maior do que nos solos CX (0,66) e RQ (0,37), indicando que as isotermas do LV

eram mais lineares. Sendo assim, na medida em que o parâmetro N aumenta, indica o aumento da não linearidade da isoterma (DUARTE-NETO; MENEZES; NEVES, 2014). O parâmetro $1/n$ apresenta valor menor que 1, sugerindo aumento da não linearidade da isoterma em ambas as interações (SELVAM et al., 2008). Portanto, o modelo é bem ajustado aos processos de sorção e dessorção.

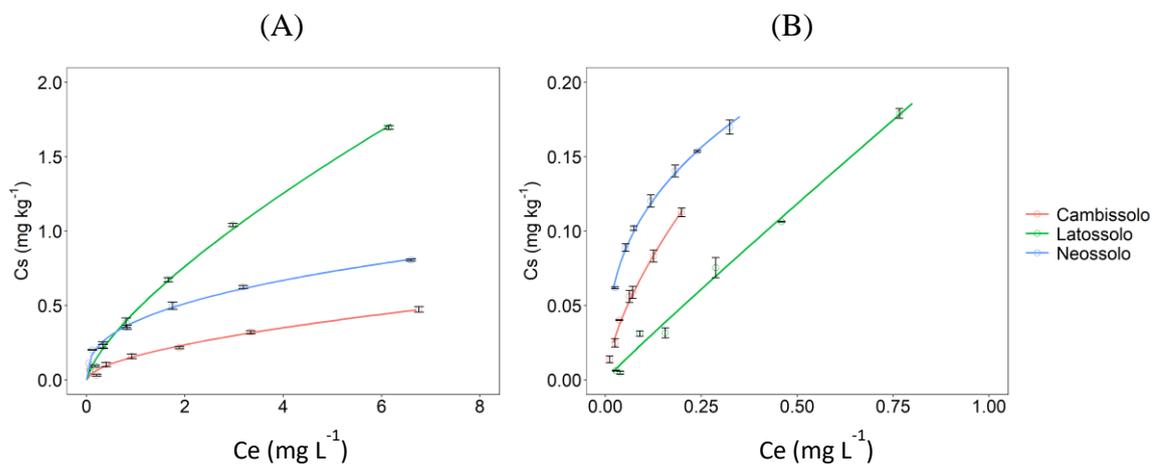


Figura 1. Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o hexazinone em três solos (Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico). Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de sorção (K_f s e N_s) e dessorção (K_{fd} e N_d) de Freundlich e índice de histerese (H) para o hexazinone em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).

Solo	Sorção				Dessorção				Índice de histerese (H)
	K_f s	N_s	R^2	RMSE	K_{fd}	N_d	R^2	RMSE	
Cambissolo Háplico	0,16 (0,01)	0,56 (0,03)	0,96	0,01	0,32 (0,02)	0,66 (0,03)	0,97	0,01	1,18
Latossolo Vermelho	0,46 (0,01)	0,72 (0,01)	0,99	0,01	0,23 (0,01)	0,96 (0,04)	0,98	0,01	1,33
Neossolo Quartzarênico	0,39 (0,01)	0,38 (0,01)	0,98	0,01	0,26 (0,02)	0,37 (0,01)	0,97	0,02	0,97

R^2 = coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrada do erro-médio. Valor entre parênteses () indicam o \pm erro padrão da média.

Os valores da K_f s variaram entre os solos 0,16, 0,39 e 0,46 para CX, RQ e LV, respectivamente (Tabela 4). O maior valor para K_f s no LV pode estar associado ao menor pH (4,7) e menor CTC ($1,61 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) do solo, compensando seu menor teor de COT ($5,3 \text{ g kg}^{-1}$). Em estudos com atrazine, alguns autores observaram que na medida em que ocorre um incremento no pH do solo, a sorção da molécula é reduzida e a dessorção aumentada (YUE et

al. 2017; MARTINS et al., 2018). Shaner et al. (2012) verificaram correlação negativa na sorção do mesotrione com o pH do solo e positivamente correlacionada com o teor de COT do solo. Maiores valores de pH do solo também forneceram menor sorção de mesotrione, aplicado isoladamente ou misturada (MENDES et al., 2016).

O CX, apesar de apresentar o maior teor de COT ($8,2 \text{ g kg}^{-1}$), teve a menor sorção por ocasião do elevado pH (7,6) e alta CTC ($14,29 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Espera-se que herbicidas de base fraca, como o hexazinone, seja absorvido mais na medida em que o valor do pH diminui (GUIMARÃES et al., 2018). Quando o pH do meio é maior que o pK_b do herbicida, ocorre a predominância das moléculas na forma protonada (SILVA et al., 2014), comportamento observado nesse estudo, onde o hexazinone apresenta um pK_b igual a 2,2, sendo inferior aos pH dos solos, prevalecendo as cargas positivas. Devido ao pH alcalino do CX, as moléculas de hexazinone em estado neutro não são adsorvidas pelos sítios negativos do solo, reduzindo os valores da constante de sorção (K_f s) (DOS SANTOS et al., 2019).

Os dados dos coeficientes de dessorção (K_{fd}) do hexazinone nos três solos variaram de 0,23; 0,26 e 0,32 para LV, RQ e CX, respectivamente (Tabela 4). Quanto maior o valor para K_{fd} , menor a dessorção do herbicida, e maior será a energia necessária para a quebra das ligações herbicida-solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2016). A maior dessorção verificada no LV pode ser atribuída ao baixo pH, onde parte das moléculas herbicidas se encontram em comportamento catiônico resultando na repulsão de cargas. Resultados semelhantes foram encontrados por Arsego (2009), em que os valores de K_f s e K_{fd} do hexazinone foram maiores em solos com maior teor de COT e argila, e os valores de K_{fd} foram maiores nos solos com menores teores de COT e argila, indicando que a dessorção necessita de mecanismos com maior energia de ligação do que a sorção.

No CX, o maior teor de COT (8,2 %) (Tabela 2) observado neste solo pode ter dificultado o processo de dessorção do hexazinone. Esse fato pode estar associado à formação de ligações mais estáveis que dificultam o retorno dessas moléculas para a solução do solo. Outros herbicidas de grupos químicos diferentes, porém de mesmo mecanismo de ação, também mostraram comportamento similar ao hexazinone. Por exemplo, Liu et al. (2010) relataram que, apesar da taxa de dessorção de diuron em seis solos coletados da China ter sido baixa, a taxa de dessorção foi maior no solo que apresentava menor teor de matéria orgânica. Outro exemplo foi verificado por Di Marsico et al. (2018), estudando o comportamento de quatro herbicidas (MCPA, Diuron, Clomazone e Terbutylazine) em três solos distintos. Esses autores observaram que a dessorção dos herbicidas foi altamente inibida nos solos tratados com

mucilagem das sementes de chia utilizadas como condicionador do solo, podendo reduzir a mobilidade dos herbicidas.

Outro atributo do solo que pode ter influenciado o processo de dessorção é a saturação por bases (V). Sendo assim, o atributo do solo que mais contribuiu na maior dessorção do LV e RQ foi a quantidade de cátions básicos, configurando o valor de V (48,0 % e 59,0%, respectivamente) (Tabela 2). Baixo V% significa que existem quantidades menores dos cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+}), adsorvidos nos coloides do solo. A interação de cátions bivalentes forma complexos de alta estabilidade (BESSAC; HOYAU, 2011; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017), o que pode ter influenciado para maior dessorção das moléculas do hexazinone no LV e RQ, ao passo que o maior valor de V (100,0 %) no CX permitiu menor dessorção. Neste estudo, o CX apresentou menor sorção entre os solos, embora tenha o maior teor de COT (8,2 g kg^{-1}) e argila (350,0 g kg^{-1}), componentes importantes no processo de adsorção.

O solo RQ apresentou a segunda maior sorção, com $\text{pH} = 4,9$, $\text{CTC} = 2,49 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $\text{COT} = 7,0 \text{ g kg}^{-1}$. O hexazinone sorvido no RQ também apresentou a segunda maior dessorção, provavelmente devido ao menor teor de argila (60,0 g kg^{-1}) e areia (840,0 g kg^{-1}) no RQ em relação ao CX e LV (Tabela 2) e às variações da composição mineralógica (Tabela 3). A argila é o componente que apresenta maior atividade e capacidade de adsorver pesticidas orgânicos por meio de interações que podem ocorrer entre a molécula e as cargas elétricas desse coloide (PRADO et al. 2014). Portanto, devido o RQ apresentar o menor teor de argila entre os solos, esse atributo colaborou para os resultados de sorção e dessorção para o RQ.

Quanto ao índice de histerese, elevados valores indicam menor dificuldade para o herbicida sorvido retornar à solução do solo, possibilitando maior permanência deste no ambiente. Se o índice de histerese for menor que 1, isto indica que as concentrações do sorbato no solo aumentaram, logo a sorção de moléculas adicionais sobre a superfície sólida se torna mais difícil (SHAFQAT; PIERZYNSKI, 2014). A histerese negativa indica a reversibilidade do processo adsorptivo (PINNA et al., 2014), ou seja, a histerese ($H=1$) é negativa quando $H > 1$ e positiva quando $H < 1$.

O índice de histerese (H) apresentado na Tabela 4 para o hexazinone nos três solos estudados mostrou resultado negativo para o CX (1,18) e LV (1,33), significando que a dessorção ocorreu tão rapidamente quanto a sorção e nenhuma histerese. O maior valor de H observado no LV (1,33), por apresentar alto grau de desenvolvimento, pode sugerir que a predominância de argilas do tipo 1:1 tenha permitido ligações mais fracas, facilitando a dessorção. Já para o RQ (0,97) ocorreu histerese, indicando resultado positivo e,

consequentemente, que as moléculas deste herbicida apresentam dificuldade de retornar para a solução do solo, resultando em uma menor disponibilidade do herbicida para o controle de plantas daninhas nesses dois solos.

3.2 Meia-vida

A obtenção dos menores valores de RMSE e altos valores de R^2 indica que o modelo fornece melhor desempenho de previsão dos resultados (REMINI et al., 2015). Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (PSO) (Figura 2) apresentaram melhor acurácia na predição da cinética de degradação do hexazinone para os três solos estudados: Cambissolo ($R^2 = 0,99$; RMSE = 0,53; AIC = 153,9), Latossolo ($R^2 = 0,96$; RMSE = 1,10; AIC = 197,8) e Neossolo ($R^2 = 0,95$; RMSE = 1,23; AIC = 204,4) (Tabela 5).

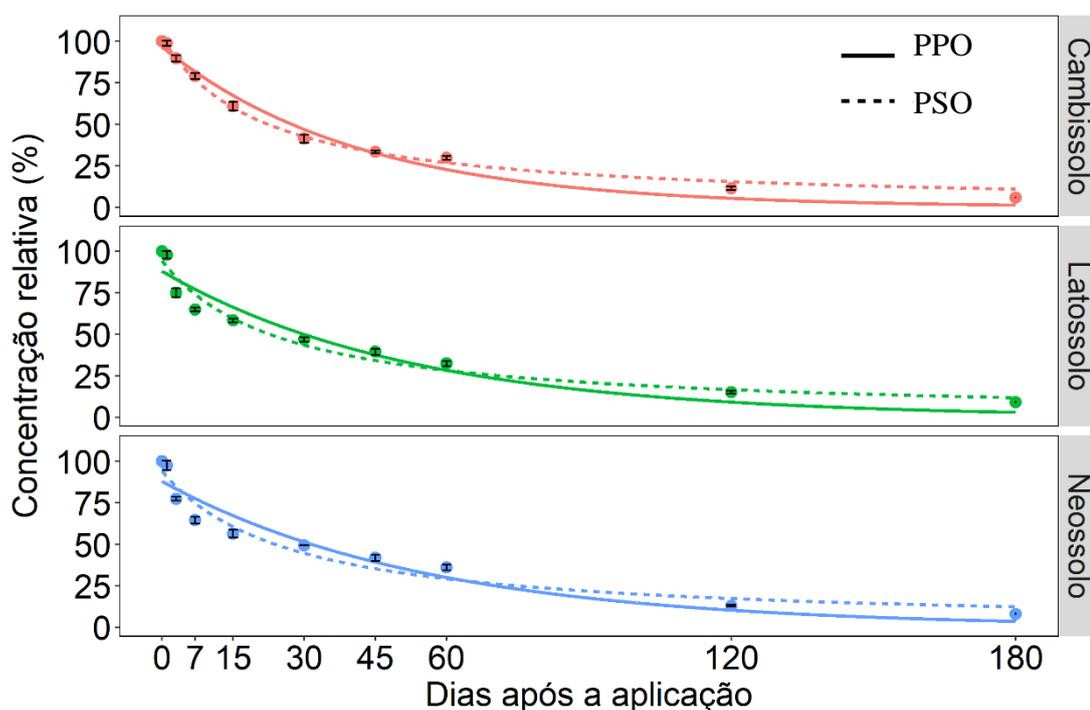


Figura 2. Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 5. 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 em três solos (Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico).

Solo	Modelo	Parâmetros	R^2	RMSE	AIC
------	--------	------------	-------	------	-----

		Co	Std. Error	k	Std. Error				t _{1/2} (dias)
Cambissolo	PPO	96,77	1,62	2,40E-02	1,20E-03	0,98	0,92	187,1	28
Háplico	PSO	102,3	1,09	4,57E-04	1,58E-05	0,99	0,53	153,9*	22
Latossolo	PPO	88,05	2,63	1,90E-02	1,60E-03	0,92	1,55	218,4	30
Vermelho	PSO	94,42	2,19	4,14E-04	3,19E-05	0,96	1,1	197,8*	23
Neossolo	PPO	87,96	2,63	1,80E-02	1,70E-03	0,92	1,56	218,9	31
Quartzarênico	PSO	94,31	2,43	3,95E-04	3,38E-05	0,95	1,23	204,4*	24

*Melhor modelo segundo teste Akaike para cada solo. Std.Error = Erro padrão da média. R²= coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrada do erro-médio.

O modelo de pseudo-primeira (PPO) não foi adequado para descrever a degradação do hexazinone nos três solos estudados (maiores valores de AIC e RMSE) (Tabela 5). O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais eficaz na descrição da cinética, possivelmente devido à adsorção química (quimissorção), envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, resultando em interações mais fortes (MAYAKADUWA et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014), diferentemente do que ocorre nos modelos de PPO, comandados por forças físicas mais lentas, podendo ser atribuída às forças de Van der Waalls, similares às forças de coesão molecular. A distinção quanto à adsorção ser física ou química não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997), já que muitas vezes estes processos podem ser descritos como princípios da adsorção física.

Os t_{1/2} apresentaram valores próximos entre os solos estudados, exibindo resultados de 22, 23 e 24 dias para o CX, LV e RQ, respectivamente (Tabela 5). Apesar dos valores semelhantes de t_{1/2} entre os solos, diferindo apenas em um dia entre os valores obtidos, a maior meia-vida para o RQ e LV pode estar relacionada ao alto teor de areia (84% e 81%, respectivamente) nestes solos (Tabela 2), reduzindo a atividade microbiana (SILVA, 2016). Esse comportamento para a persistência do hexazinone também pode estar relacionado ao conteúdo de COT. Outro fator que pode ter contribuído para a maior persistência apresentada pelo RQ (24 dias) se deve, provavelmente, ao menor pH, favorecendo o aumento do número de moléculas protonadas de hexazinone, que promove a maior sorção do herbicida no solo e, conseqüentemente, torna o herbicida menos disponível para degradação.

Outros trabalhos obtiveram resultados semelhantes para a t_{1/2} do hexazinone em solos com diferentes atributos: 18 dias para solos florestais na Nova Zelândia (GARRETT et al., 2015), 20 dias para solos tropicais do Quênia (LALAH et al., 2009). Em outra fonte, foi possível verificar variações no tempo de meia-vida no solo de 30 dias (arenoso) a 180 dias (argiloso)

após a aplicação (PPDB, 2020), o que pode ser atribuído às diferenças nos atributos físicos e químicos do solo, influenciando a persistência e o destino da molécula do hexazinone.

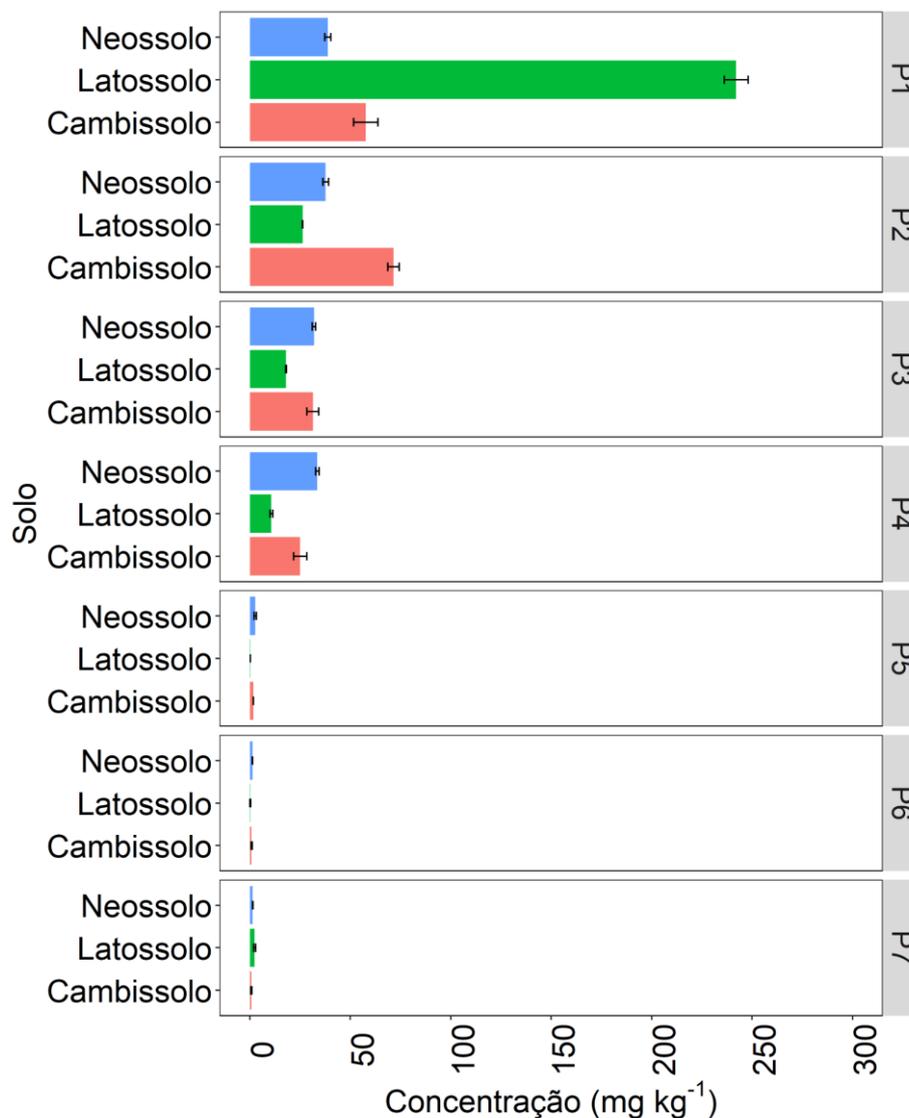
A menor persistência do hexazinone no CX (22 dias) está relacionada ao seu maior teor de COT ($8,18 \text{ g kg}^{-1}$) quando comparado ao LV, que apresentou $\text{COT} = 5,33 \text{ g kg}^{-1}$ e RQ que apresentou teor de $\text{COT} = 7,02 \text{ g kg}^{-1}$, indicando que o processo de degradação microbiana nas condições estudadas foi o principal caminho para a degradação do hexazinone. A degradação biológica (microbiana) é responsável pela decomposição da maioria dos pesticidas (POSSAMAI et al., 2013). Silva (2016), avaliando a persistência do ametryn em solos da região canavieira do nordeste brasileiro, em cinco solos de texturas diferentes, semeando pepino como bioindicador, verificou a persistência do ametryn em Neossolo com $t_{1/2}$ de 49 dias, apresentando a maior persistência, variando em função dos atributos físicos e químicos entre os solos estudados. A diminuição do efeito residual do hexazinone no CX, com 22 dias, também pode estar relacionada à maior lixiviação do herbicida, já que o processo de sorção neste solo foi inferior comparado aos demais solos.

Vale ressaltar que, embora o herbicida tenha apresentado K_{fd} diferentes, o hexazinone apresenta maior facilidade em retornar à solução do solo, o que permitiu valores de meia-vida tão semelhantes, sugerindo-se, assim, que o herbicida esteja disponível para a degradação nas três condições de solos diferentes. Essa característica no comportamento do herbicida está relacionada à afinidade polar da molécula, sendo bastante influenciada pela quantidade de água disponível no meio. Todos os solos estudados apresentaram $\text{pH} > \text{pK}_b$ do herbicida, o que favoreceu a molécula em sua forma molecular, permitindo ligações mais fracas de sorção. Essa justificativa liga-se diretamente à alta solubilidade do hexazinone.

3.3 Lixiviação

A profundidade de lixiviação do hexazinone em três solos (Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico) é mostrada na Figura 3. Após simular 60 mm de precipitação, a presença de hexazinone foi detectada até a profundidade P4 (0,15-0,20 m) para os três solos analisados (Figura 3). A partir da quinta camada, o hexazinone foi encontrado apenas em seu limite de detecção (LD). A maior parte da concentração do hexazinone ($\pm 245 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação à quantidade aplicada no LV foi encontrada na profundidade P1 (0-0,05 m) (Figura 3). Nos solos RQ e CX, as concentrações de hexazinone recuperadas em relação ao

inicial aplicado ficaram distribuídas de maneira mais uniforme até a quarta profundidade, indicando maior lixiviação quando comparado ao LV.



Índice de GUS

Neossolo: 3,6 Latossolo: 3,2 Cambissolo: 3,9

Figura 3. Lixiviação do hexazinone Índice de GUS calculado em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Esses resultados concordam com o estudo de sorção do hexazinone descrito acima, que mostrou a seguinte ordem de sorção $LV > RQ > CX$. Portanto, quanto maior for a capacidade do solo de imobilizar herbicidas menor será o seu movimento, reduzindo, assim, a chance de lixiviação no meio ambiente (MENDES et al., 2019; YAVARI et al., 2020).

A lixiviação do hexazinone é justificada principalmente por sua alta solubilidade unida

à sua forma molecular não dissociada sob condições de pH entre 4,0 e 6,5. Por apresentar um pH superior ao pK_b (2,2) nos três solos estudados, a forma molecular do herbicida será favorecida e, assim, a capacidade de adsorção será reduzida (OLIVEIRA JR.; CONSTANTIN, 2011), permitindo sua lixiviação. Outro fator que pode explicar a elevada lixiviação de hexazinone no solo é a sua elevada persistência (47-91 dias) (CALDERÓN et al., 2004).

Outro fator importante é o teor de COT, que exerce papel importante na adsorção de moléculas ionizáveis de caráter básico (SILVA et al., 2012). Sendo assim, solos com menores teores de COT tendem a lixiviar mais o hexazinone, corroborando com os resultados obtidos nesta pesquisa. Estudos realizados por Dos Reis et al. (2017), avaliando a lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, isolados e em mistura, em solos de textura argilosa e arenosa, concluíram que a COT e o teor de argila foram atributos decisivos para os resultados de lixiviação. Uma vez que o herbicida mais sorvido ao solo por influência desses atributos, lixiviariam menos juntamente com a água.

De acordo com os índices de GUS calculados, o CX (3,9) apresentou maior capacidade de lixiviação quando comparado aos solos NQ (3,6) e LV (3,2) (Figura 3). Apesar do maior valor encontrado no CX, todos os solos apresentam alto potencial para lixiviação do hexazinone. De acordo com Gustafson (1989), herbicidas com $GUS < 1,8$ são classificados como não-lixiviados, ao passo que herbicidas com $GUS > 2,8$ são classificados como lixiviáveis e aqueles com GUS entre 1,8 e 2,8 são considerados transitórios. Por ser um herbicida altamente solúvel, o hexazinone é bastante móvel no solo, sendo considerado um dos principais herbicidas com maior probabilidade de contaminação de águas subterrâneas (MCRAE, 1991).

Devido às suas propriedades físico-químicas (alta solubilidade e baixo K_{ow}), o hexazinone tende a ser sorvido principalmente por forças fracas, sob condições naturais, tais como de Van der Waals (KOSKINEN et al., 1996), resultando em baixa sorção, como apresentado neste trabalho. Contudo, a baixa sorção dessa molécula herbicida resulta em uma maior lixiviação desse composto para águas subterrâneas, comprometendo o meio ambiente e o controle de plantas daninhas.

4. CONCLUSÕES

Atributos físicos e químicos do solo, como pH e CTC, são determinantes na sorção e dessorção do hexazinone no solo, permitindo que o LV apresentasse maior sorção entre os solos. A meia-vida do hexazinone entre os solos estudados se mostraram semelhantes, com apenas um dia de diferença ($CX < LV < RQ$). O Cambissolo Háplico apresentou maior risco de

lixiviação pelo Índice de GUS. O hexazinone apresenta alto risco de contaminação de águas subterrâneas, causado pelo elevado potencial de lixiviação nos solos estudados.

REFERÊNCIAS

ADAMSOM, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of surfaces**. 1997.

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+e+statistico+validacao+analitica.pdf/85b0e965-d72f-4b7c-bd2e-17de13af1976>>. Acesso em: 23 fev. 2020.

AGROFIT (2018). Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: <http://www.extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 31 out. 2019.

ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II– Aplicações. **Viçosa, MG**, 2009.

ARSEGO, Itacir Bandiera. **Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes**. 2009. 66f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2009.

BESSAC, F.; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 966, n. 1-3, p. 284-298, 2011.

CALDERON, M. J. et al. Hexazinone and simazine dissipation in forestry field nurseries. **Chemosphere**, v. 54, n. 1, p. 1-8, 2004.

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. **Indiana Geological Survey Report**, Bloomington, p. 67, 1977.

CHRISTOFFOLETI, Pedro Jacob et al. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. **Piracicaba: CP**, v. 2, p. 72, 2009.

COBBUCI, T.; MACHADO, E. Seletividade, eficiência de controle de plantas daninhas e persistência no solo de imazamox aplicado na cultura do feijoeiro. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 419-432, 1999.

DENG, Hui et al. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381-390, 2017.

DE OLIVEIRA JR, Rubem Silvério; CONSTANTIN, Jamil; INOUE, Miriam Hiroko. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

DI MARSICO, A. et al. Mucilage from seeds of chia (*Salvia hispanica* L.) used as soil conditioner; effects on the sorption-desorption of four herbicides in three different soils. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 531-538, 2018.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DOS REIS, Fabricia Cristina 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, Luiz Odonil Gomes et al. 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.

DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Processo adsorptivo dos corantes-alaranja de metila e rodamina B-por esmectitas do município de Boa Vista-Paraíba. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, 2014.

DRZEWIECKA-ANTONIK, Aleksandra et al. The Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid–Synthesis and structural studies. **Chemical Physics Letters**, v. 667, p. 192-198, 2017.

FARIA, Autieres Teixeira et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental earth sciences**, v. 77, n. 5, p. 214, 2018.

FERRI, Miguel Vicente Weiss; VIDAL, Ribas Antonio. Persistência do herbicida acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência Rural**, v. 33, n. 3, p. 399-404, 2003.

GARCIA, Danilo Brito et al. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 222-230, 2012.

GARRETT, 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.

GUIMARÃES, Ana Carolina Dias et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 13, p. 12419-12433, 2018.

GUSTAFSON, David I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

INOUE, Mirian Hiroko et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta daninha**, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

KIDD, Hamish; JAMES, David R. **The agrochemicals handbook**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Information Services, 1991.

KHORRAM, Mahdi Safaei et al. Effects of aging process on adsorption–desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 180-191, 2017.

KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.

LALAH, Joseph O.; MUENDO, Bonface M.; GETENGA, Zachary M. The dissipation of hexazinone in tropical soils under semi-controlled field conditions in Kenya. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 44, n. 7, p. 690-696, 2009.

LIU, Yihua et al. 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.

MANCUSO, Mauricio Antonio Cuzato; NEGRISOLI, Eduardo; PERIM, Lucas. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151-164, 2011.

MANNA, Suman et al. Effect of deashing on physico-chemical properties of wheat and rice straw biochars and potential sorption of pyrazosulfuron-ethyl. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1247-1258, 2020.

MARTINS, Elisandra Carolina et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.

MAYAKADUWA, S. S. et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 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. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 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.

MCRAE, B. **Backgrounder**: the characterization and identification of potentially leachable pesticides and areas vulnerable to ground-water contamination by pesticides in Canada. Direction générale des pesticides. **Agriculture Canada (1989, révisé en 1991)**, 1991.

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

OLIVEIRA JÚNIOR, Rubem Silvério de. Mecanismos de ação de herbicidas. **Biologia e manejo de plantas daninhas**, Curitiba, v. 1, p. 141-192, 2011.

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.

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

POSSAMAI, Ana Cássia Silva et al. Potencial de lixiviação e efeito residual de amicarbazone em solos de texturas contrastantes. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 5, p. 2203-2210, 2013.

PPDB, 2020. Pesticide properties database. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 08 jan. 2020.

PPDB - Pesticide Properties Database. Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

PRADO, B. et al. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232, p. 628-639, 2014.

REMINI, Hocine et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage. **Food chemistry**, v. 173, p. 665-673, 2015.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption–desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.

SEBASTIAN, Derek J. et al. Influence of soil properties and soil moisture on the efficacy of indaziflam and flumioxazin on *Kochia scoparia* L. **Pest management science**, v. 73, n. 2, p. 444-451, 2017.

SELVAM, P. Panneer et al. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 39-44, 2008.

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

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

SHANER, Dale et al. Role of soil sorption and microbial degradation on dissipation of mesotrione in plant-available soil water. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 1, p. 170-178, 2012.

SILVA, A. A. DA et al. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A. (Ed.). **Aspectos da Biologia e Manejo das Plantas Daninhas**. São Carlos: Rima, 2014. p. 165–216.

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

SILVA, Kaliane de Souza. **Lixiviação e persistência de ametryn em solos da região canavieira do nordeste brasileiro**. 2016. 72 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2016.

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. (org.). **Manual de métodos de análise de solos**. 3^a. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2017.

TONIÊTO, Thiago Antônio Pinheiro. **Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

YAVARI, S. et al. Sorption of imazapic and imazapyr herbicides on chitosan-modified biochars. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2020.

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

APÊNDICE II. Transições MRM e parâmetros otimizados para o hexazinone.

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)
Hexazinone	1,22	253,1 > 70,3	29	54	253,1 > 170,5	16	30

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

CAPÍTULO 3

SORÇÃO, DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E MEIA-VIDA DO SULFOMETURON-METHYL EM DIFERENTES SOLOS

RESUMO

O conhecimento do comportamento dos herbicidas no solo pode contribuir para adequação da dose correta para o eficiente controle das plantas daninhas com o menor impacto ambiental. Nesta pesquisa, foram avaliadas a sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do sulfometuron-methyl em três solos distintos cultivados com cana-de-açúcar: Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). A sorção e dessorção foram estimadas através do método “*Batch Equilibrium*”. O estudo da meia-vida foi realizado utilizando vasos com 300 g de solo, nos quais se procedeu à aplicação única do sulfometuron-methyl e as amostras foram coletadas ao longo de 180 dias, ao passo que o potencial de lixiviação foi determinado com o uso de tubos de PVC. A quantificação do herbicida nos três experimentos foi realizada por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS). Os resultados demonstraram que a sorção e a dessorção foram influenciadas principalmente pelo pH e CTC dos solos. Desta maneira, o LV, solo com presença de óxidos de ferro e alumínio e maior pH, teve maior sorção e menor dessorção do herbicida, o que contribuiu para a maior $t_{1/2}$ (19 dias) entre os solos estudados. O RQ apresentou maior risco de lixiviação do sulfometuron-methyl pelo Índice de GUS, em decorrência da sua maior dessorção, podendo contaminar fontes de água.

Palavras-chave: Retenção. Transporte. Transformação. Contaminação ambiental.

CHAPTER 3

SORPTION, DESORPTION, LEACHING AND HALF-LIFE OF SULFOMETURON-METHYL IN DIFFERENT SOILS

ABSTRACT

The knowledge on the behavior of herbicides in the soil can contribute to the adequacy of the correct dose for the efficient control of weeds with the least environmental impact. In this research, the sorption, desorption, leaching and half-life of sulfometuron-methyl were evaluated in three different soils cultivated with sugar cane: *Cambissolo Háplico* (CX), *Latossolo Vermelho* (LV) and *Neossolo Quartzarênico* (RQ). Sorption and desorption were estimated using the “*Batch Equilibrium*” method. The half-life study was carried out using pots with 300 g of soil, in which proceeded with a single application of sulfometuron-methyl and the samples were collected over 180 days, while the leaching potential was determined with the use of PVC pipes. The quantification of the herbicide in the three experiments was performed by Ultra High-Performance Liquid Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (LC-MS/MS). The results showed that sorption and desorption were especially influenced by the pH and CTC of the soils. Thus, LV, soil with the presence of iron and aluminum oxides and a higher pH, had higher sorption and less desorption of the herbicide, which contributed to the higher $t_{1/2}$ (19 days) among the studied soils. The RQ presented a higher risk of leaching of sulfometuron-methyl by the GUS Index, due to its greater desorption, which can contaminate water sources.

Keywords: Retention. Transport. Transformation. Environmental contamination.

1. INTRODUÇÃO

O sulfometuron-methyl é um herbicida utilizado no Brasil como regulador de crescimento da cana-de-açúcar, quando aplicado isoladamente, e no controle de plantas daninhas, quando aplicado em mistura com outros herbicidas, como o diuron e hexazinone. Seu mecanismo de ação baseia-se na inibição da enzima acetolactato sintase (ALS), bloqueando a síntese dos aminoácidos valina, leucina e isoleucina (CHRISTOFFOLETI; NICOLAI, 2016). É um herbicida ácido fraco (pK_a 5,2), tem solubilidade moderada em água (300 mg L^{-1} a $\text{pH } 7$; 25°C) e K_{ow} de 1,04 (SHANER, 2014).

O destino ambiental e a eficiência do controle de plantas daninhas dos herbicidas dependem das suas interações com solo (SILVA, 2012). Essas interações influenciam diretamente a magnitude dos processos de retenção, transporte e transformação dos herbicidas no solo, alterando sua biodisponibilidade (FARIA, 2016). Herbicidas ácidos fracos, como o sulfometuron-methyl, tendem a ficar mais disponíveis na solução do solo quando o pH do meio é maior que seu pK_a (KRAEMER, 2009). Isso pode influenciar positivamente o controle das plantas daninhas e também aumentar o risco de transporte via lixiviação.

No contato do herbicida com o solo, inicia-se o processo de retenção da molécula herbicida com os coloides orgânicos e inorgânicos do solo, sendo esta relação chamada de sorção, dependente das características físicas e químicas do pesticida, dos atributos do solo e do clima (INOUE et al., 2008; FARIA et al., 2018). A sorção influencia diretamente os processos de transporte e transformação e por isso é considerado o principal processo que afeta o impacto ecotoxicológico, mobilidade ambiental e taxa de degradação.

Partindo desse princípio, levantou-se a hipótese de estudar o comportamento do sulfometuron-methyl nos solos do nordeste brasileiro, onde tais solos apresentam grande variabilidade de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, resultando em comportamentos diferentes (MENDES et al., 2016; FRANCISCO et al., 2017). Portanto, informações sobre a dinâmica de herbicidas em solos cultivados podem melhorar a eficiência no controle de plantas daninhas e reduzir o impacto ambiental causado por estes produtos.

A busca por maior produtividade agrícola resulta no uso de agrotóxicos, que tem se intensificado consideravelmente (FERREIRA, 2016). A cana-de-açúcar, grande monocultura, é considerada um dos cultivos que mais utilizam agrotóxicos no Brasil (DE OLIVEIRA; FAVARETO; ANTUNES, 2013). O impacto do uso inadequado incide na contaminação

humana por agrotóxicos, percebido por três vias principais: ocupacional, ambiental e alimentar (ISMAEL; ROCHA, 2019).

Diante disso, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a sorção, dessorção e meia-vida sulfometuron-methyl em três solos cultivados com cana-de-açúcar do nordeste brasileiro: Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ); posteriormente, avaliou-se experimentalmente a lixiviação do herbicida nos mesmos solos, cujos valores empíricos foram comparados ao índice de ubiquidade das águas subterrâneas (GUS), sob condições de diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e caracterização dos solos

Os solos foram coletados a uma profundidade de 0 – 0,20 m em regiões canavieiras (Tabela 1) sem histórico de aplicação deste herbicida. Após a coleta dos solos, as amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 2), de acordo com Teixeira et al. (2017).

Tabela 2. Localização dos solos coletados.

ESTADO	SOLO	COORDENADAS
CE	Cambissolo Háplico	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
RN	Latossolo Vermelho	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
RN	Neossolo Quartzarênico	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ).

Tabela 2. Atributos químicos e físicos dos solos.

Atributos	Unidades	CX	LV	RQ
pH (água)	-	7,6	4,7	4,9
CE	dS m ⁻¹	0,1	0,14	0,1
N	g kg ⁻¹	1,8	0,7	1,1
MO	g kg ⁻¹	14,1	9,2	12,1
P	mg dm ⁻³	4,5	5,1	4,3
Na ⁺	cmol _c dm ⁻³	0,1	0,1	0,2
K ⁺	cmol _c dm ⁻³	1,5	0,1	0,2
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	11,7	1,1	1,4
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	1,0	0,2	0,5
Al ⁺³	cmol _c dm ⁻³	0,0	0,1	0,2
H+Al	cmol _c dm ⁻³	0,0	1,7	1,7
CTC	cmol _c dm ⁻³	14,3	1,6	2,5

V	%	100,0	48,0	59,0
m	%	0,0	6,0	6,0
COT	g kg ⁻¹	8,2	5,3	7,0
Areia	g kg ⁻¹	500,0	810,0	840,0
Silte	g kg ⁻¹	150,0	50,0	100,0
Argila	g kg ⁻¹	350,0	140,0	60,0
Classe de Textura	-	Argilo-arenosa	Franco-arenosa	Areia franca

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Quartzarênico (RQ). Potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), nitrogênio (N), matéria orgânica (MO), fósforo (P), sódio (Na⁺), potássio (K), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m), carbono orgânico total (COT).

A caracterização 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 horas. Os minerais foram identificados por difratometria de raios X (DRX) (Tabela 3) utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo XRD - 6000, Tóquio, Japão) empregando a emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre com potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Aplicou-se uma velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) foi de 5 a 65°. Os picos dos minerais foram identificados com o auxílio do programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases foram identificadas de acordo com Chen (1977).

Tabela 3. Minerais da fração argila dos solos.

Solos	Local	Estado	Nome	Mineral
CX	Quixeré	CE	Cambissolo Háplico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
LV	Mossoró	RN	Latossolo Vermelho	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
RQ	Pedro Velho	RN	Neossolo Quartzarênico	Ct; Il-Mi; Qz

Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montmorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Gb: Gibbsita; Mi: Mica e Qz: Quartzo.

2.2 Condução dos experimentos

2.2.1 Sorção e dessorção

2.2.1.1 Estudo de cinética de sorção

A determinação da cinética de sorção do herbicida nos solos foi realizada à temperatura de 25 °C ± 2 °C através do método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Em tubos Falcon, amostras com 4 g de solo foram misturadas com uma alíquota de 16 mL de uma solução aquosa do herbicida a 1 mg L⁻¹, preparada em CaCl₂ 10 mM. As avaliações das amostras foram realizadas em triplicata. Agitou-se os tubos em intervalos de tempo de 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos. Posteriormente, foram centrifugados a

2.640 g durante sete minutos e o sobrenadante foi retirado e filtrado em membranas de Nylon de 0,22 μm para “vials” e submetidas à análise por cromatografia. O tempo de equilíbrio estabelecido foi de 12 horas (dados não mostrados) para os ensaios de sorção e dessorção.

2.2.1.2 Determinação do coeficiente de sorção (K_f) e dessorção (K_d)

As concentrações das soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque, segundo recomendações da OECD (2000). Concentrações de 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0, 1,5 e 3,0 mg L^{-1} foram preparadas em CaCl_2 10 mM e definidas com base na maior dose comercial recomendada para o produto comercial (0,1 mg L^{-1}). Nos ensaios da sorção do sulfometuron-methyl, realizado em triplicata, foi adicionada uma alíquota de 16 mL de cada uma das concentrações em cada tubo Falcon contendo 4 g de solo. Os tubos foram agitados a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas (horas estabelecidas para o tempo de equilíbrio). As amostras foram centrifugadas a 2.260 g por sete minutos. Todo o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de Nylon de 0,22 μm para “vials” de 1,5 mL para análises de cromatográficas para quantificação do herbicida (LC-MS/MS).

As concentrações do herbicida sorvidas aos solos (C_s), em mg kg^{-1} , foram calculadas por diferença entre a concentração na solução inicialmente adicionada ao solo e a concentração encontrada na solução de equilíbrio (C_e). Para a interpretação da sorção, os valores de C_e e de C_s foram ajustados pela Equação (1) de Freundlich:

$$\text{Eq. (1): } (C_s = K_f C_e^{N_s}).$$

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

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

K_f = Capacidade de sorção

N_s = Linearidade

Nos ensaios de dessorção, realizou-se as análises removendo todo o sobrenadante dos tubos Falcon no ensaio de sorção e adicionando 16 mL de solução de CaCl_2 10 mM isenta de herbicida. Agitou-se os tubos em misturador vortex por 10 segundos, e agitados verticalmente à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ durante o tempo estabelecido no estudo cinético (12 horas). Posteriormente, o sobrenadante dos tubos Falcon foi recolhido e filtrado com membrana de

Nylon de 0,22 μm diretamente em “vials” de 1,5 mL. A amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificação do herbicida.

A dessorção 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 foram ajustados na Equação (2) de Freundlich ($C_s = K_{fd} C_e^{N_s}$). A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, podendo ter total dessorção das moléculas sorvidas ou apenas parte delas originado o fenômeno de histerese (ALLEONI; MELO, 2009).

2.2.2 Meia-vida

O experimento foi conduzido em vasos com tamanho 8 (200 mL), revestidos com sacos plásticos e preenchidos com 300 g de cada solo. Posteriormente, foi realizada a aplicação única do sulfometuron-methyl na superfície do solo, de acordo com a dosagem recomendada (1386,9 g i.a. ha^{-1}). A umidade do solo foi mantida diariamente próximo à capacidade de campo. As épocas de avaliação consistiram em 1, 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 dias após a aplicação do herbicida cujas amostras de solo foram homogeneizadas e armazenadas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

A extração do sulfometuron-methyl nas amostras de solo foi realizada pelo método de QuEChERS, com modificações, de acordo com Pang et al. (2016), cujo processo de extração seguiu igualmente ao realizado no tópico de lixiviação. Após a extração, as amostras foram analisadas por LC-MS/MS para quantificação do herbicida.

Para estimar a meia-vida do sulfometuron-methyl nos três solos estudados, modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 4) foram testados através do teste Akaike (AIC). O critério AIC prioriza modelos de poucas variáveis, sendo preferíveis menores valores em seus resultados, reduzindo o percentual do erro, portanto esse parâmetro foi utilizado para definir o melhor modelo de cinética de degradação do herbicida.

Pseudo-primeira ordem

$$\text{Equação (3): } \frac{dCt}{dt} = k (Ce - Ct)$$

Para o ajuste linear, a equação (3) foi reorganizada para: $\ln(Ce - Ct) = -kt + \ln Ce$ onde k é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem e pode ser estimada a partir da inclinação após plotar $\ln(Ce - Ct)$ versus t e Ce é a concentração de equilíbrio de diuron.

Pseudo-segunda ordem

$$\text{Equação (4): } \frac{dCt}{dt} = k (Ce - Ct)^2$$

Para ajuste linear, a equação (4) foi reorganizada para: $\frac{t}{Ct} = \frac{t}{Ce} + \frac{1}{kCe^2}$

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 $1/Ce^2$, e Ce é a concentração de equilíbrio do sulfometuron-methyl. Os valores estimados de $t_{1/2}$ foram calculados a partir da equação linear obtida da regressão entre $\ln Ct$ (modelo de pseudo primeira ordem), t/Ct (modelo de pseudo-segunda ordem) dos dados experimentais.

2.2.3 Lixiviação

O estudo foi conduzido em colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 35 cm de comprimento parafinadas internamente e preenchidas com os solos (CX, LV e RQ). Uma camada de fibra de vidro foi inserida na base da coluna para impedir a passagem de partículas de solo e permitir somente a passagem de água, que foi coletada para análise do material lixiviado.

As colunas de solo foram saturadas por capilaridade durante três horas e após esse tempo as colunas foram arranjadas para drenagem do excesso da água durante 24 horas. Após a drenagem, as colunas de solo receberam do herbicida 10 mL de solução de 0,0262 mg L⁻¹ do herbicida em cada tipo de solo de acordo com a dose técnica recomendada. Depois da aplicação do sulfometuron-methyl, a extremidade superior da coluna foi protegida com papel alumínio a fim de evitar a degradação do produto por meio da luz. Passadas 24 horas da aplicação, foi simulada uma precipitação uniforme de 60 mm na superfície do solo dividido em quatro horas de aplicação. O volume de água lixiviada foi coletado e armazenado a -20 °C para análises por cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS).

Após 24 horas da última precipitação, as colunas de solos foram seccionadas longitudinalmente a cada 5 cm, totalizando em sete profundidades (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). As amostras de cada profundidade foram acondicionadas até que estivessem completamente secas. As amostras secas foram

destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm (terra fina seca ao ar – TFSA) e posteriormente armazenadas a -20 °C para análises cromatográficas.

A extração foi realizada a partir do método QuEChERS com modificações (PANG, 2016). Pesou-se 5 g de solo em tubos Falcon, seguindo-se adição de 10 mL de acetonitrila, 100 µL de ácido acético e 2 mL de água destilada. A mistura foi submetida a banho ultrassônico por 15 minutos. Adicionou-se 1 g de NaCl e 2 g de MgSO₄ em cada tubo após o banho de ultrassom e estes foram agitados para homogeneização da solução. Retirou-se 1 mL do sobrenadante para microtubos de 1,5 mL contendo 0,2 g de MgSO₄ e estes foram centrifugados a 2.260 g por cinco minutos para decantação da fase sólida. O sobrenadante foi retirado, filtrado com filtros de Nylon de 0,22 µm para “vials” e analisado por cromatografia líquida.

Utilizou-se o Índice de GUS (*Índice de Vulnerabilidade de Águas. Subterrâneas*) para avaliar o risco potencial de contaminação por agrotóxico. Esse parâmetro é baseado no coeficiente de partição entre carbono orgânico e água, mL g⁻¹ (Koc) e na meia-vida (t_{1/2}), em dias), ou persistência do herbicida no solo, calculado segundo a Equação (5) proposta por Gustafson (1989):

$$\text{Eq. (5): } GUS = \log\left(\frac{t_1}{2}\right) \times [4 - \log(Koc)]$$

Onde: Koc é a constante de sorção normalizada;

t_{1/2} representa a meia-vida do herbicida no solo (dias).

2.2.3.1 Leitura do herbicida nas amostras do lixiviado

A extração consistiu na coleta de 1 mL do lixiviado e colocados em eppendorf para centrifugação. Após 5 minutos, o sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro de membrana de Nylon de 0,22 µm para os ‘vials’ com auxílio de uma seringa para leituras cromatográficas.

2.3 Condições cromatográficas

O LC-MS/MS é um sistema de cromatografia líquido de ultra alta performance (UHPLC) (Shimadzu) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo da Shimadzu (LCMS-8040). 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 - sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador.

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

O espectrômetro de massa com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização positiva. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos no Apêndice III. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L/min; temperatura do bloco de 400 °C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L/min; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa (ANEXO III).

2.4 Validação do método de extração

A validação do método foi feita por meio da avaliação dos seguintes parâmetros de desempenho, seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e efeito matriz, a fim de avaliar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo método (ANVISA, 2017).

A seletividade do método foi avaliada através da comparação dos cromatogramas obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de 10 µg/kg em cada matriz de solo. A linearidade para o sulfometuron-methyl foi avaliada a partir de oito níveis de calibração, com concentrações variando de 0,5 a 100 µg/, preparados por diluições sucessivas da solução de trabalho.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados com base nos parâmetros da curva de calibração, sendo o LD e LQ 3 e 10 vezes, respectivamente, o valor da relação do desvio padrão do coeficiente linear da regressão com o coeficiente angular da curva analítica. A repetibilidade do método trabalhado foi demonstrada por meio do desvio padrão relativo (RSD), calculado para três medições consecutivas em três níveis de concentração (1, 10 e 100 mg/L) de soluções contendo o padrão de sulfometuron-methyl.

2.4.1 Estudo de recuperação

Os estudos de recuperação do método nos três solos foram avaliados nos níveis de fortificação 1, 10 e 100 µg/kg para o sulfometuron-methyl, em tubos Falcon de 50 mL foi adicionado 5 g de solo, seguido da adição de 1 mL da solução de incorporação. Estas amostras foram deixadas em repouso no escuro para completa evaporação do solvente e amostras não fortificadas foram submetidas às mesmas condições como controle. Após a extração, soluções de amostra fortificadas e soluções de amostra não fortificadas foram utilizadas para quantificar a recuperação. Três repetições foram feitas para cada nível de concentração.

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no *software* RStudio (versão 3.4.1, Team R Core, 2019). Os valores de Kfs e Kfd foram estimados pelas isotermas de Freundlich e comparados por meio da análise descritiva das médias e erro padrão. Nos ensaios de lixiviação, os dados foram estimados pelo intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). A $t_{1/2}$ foi calculada usando modelo cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais foram comparados quanto aos seus valores de raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (R^2) e teste akaike (AIC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção e dessorção do sulfometuron-methyl

As atividades de água, comumente conhecidas como isotermas de sorção, são curvas de equilíbrio, compostas pelas unidades de equilíbrio do material correspondentes às unidades relativas para dada temperatura. Sendo assim, uma isoterma é a curva que descreve a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor a uma dada temperatura. A curva de uma isoterma pode se apresentar de duas formas: isotermas de adsorção e isoterma de dessorção (PARK et al., 2008).

A sorção e dessorção do herbicida dependem dos diferentes atributos e das interações entre eles, que podem ser complexas e não lineares (SINGH; SINGH, 2012). Os valores do coeficiente de sorção (Kfs) do herbicida variaram de 1,91 a 2,81 para o RQ e LV, respectivamente (Figura 1, Tabela 4). O CX obteve sorção moderada comparado aos demais solos (2,43).

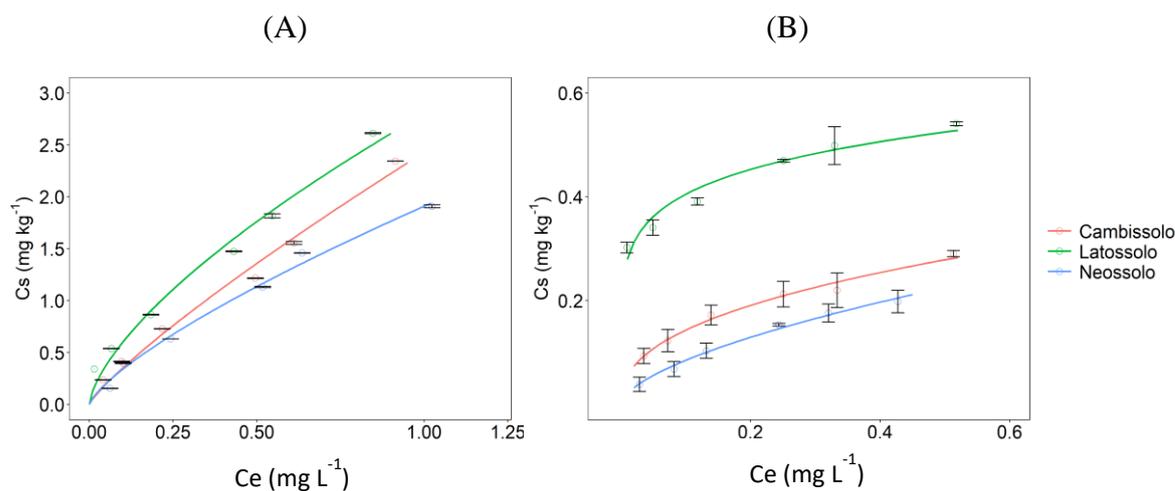


Figura 1. Isothermas de sorção (A) e dessorção (B) de Freundlich para o sulfometuron-methyl em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo). Barras verticais indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de sorção (K_f s e N_s) e dessorção (K_d f e N_d) de Freundlich e índice de histerese (H) para o sulfometuron-methyl em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).

Solo	Sorção				Dessorção				Índice de histerese (H)
	K_f s	N_s	R^2	RMSE	K_d f	N_d	R^2	RMSE	
Cambissolo	2,43 (0,06)	0,83 (0,04)	0,98	0,03	0,37 (0,03)	0,41 (0,06)	0,79	0,01	0,49
Latossolo	2,81 (0,09)	0,67 (0,04)	0,97	0,02	0,59 (0,02)	0,16 (0,02)	0,87	0,01	0,23
Neossolo	1,91 (0,04)	0,75 (0,03)	0,98	0,02	0,34 (0,03)	0,61 (0,07)	0,88	0,01	0,82

R^2 = coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrada do erro-médio. Valor entre parênteses () indicam o \pm erro padrão da média.

O LV utilizado no trabalho apresentava o menor valor de pH (4,7), o que favoreceu a maior sorção do sulfometuron-methyl (2,81). Isso ocorre devido à predominância do herbicida em sua forma molecular. Herbicidas ácidos fracos, tal como o sulfometuron-methyl, em valores de pH do solo inferiores ao valor de pKa, tendem a permanecer em seu estado molecular, reduzindo a repulsão entre o herbicida e as cargas negativas do solo e, conseqüentemente, favorecendo a sorção.

Outros herbicidas classificados como ácidos fracos também mostraram comportamento semelhante no solo, como no caso do estudo realizado por Marinho et al. (2018), que verificaram maior sorção dos herbicidas imazethapyr e imazapic ($pK_a = 3,9$ para ambos os herbicidas) em solos brasileiros e observaram, respectivamente, valores de K_f s de 2,52 e 2,72

em um Argissolo com pH de 5,2. Segundo esses autores, o pH e o carbono orgânico do solo foram os principais preditores de sorção para estes herbicidas. Ainda relataram que em solos de $\text{pH} > 5,5$ teriam grande efeito na retenção desses herbicidas, podendo contribuir para sua menor sorção.

Outro fator que pode favorecer a maior sorção do LV em relação aos demais solos é a presença de óxidos de ferro e alumínio (ROUCHAUD et al., 2001). Isso ocorre porque os ânions podem ser adsorvidos em superfícies de óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro. Estes óxidos presentes no Latossolo exibem cargas de superfície dependentes do pH, sendo que o grau de carga positiva depende do pH do sistema (MOTT et al., 1981). Um valor de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) resulta em excesso de íons H^+ acumulando na superfície do colóide, gerando, assim, carga líquida positiva, propiciando a sorção do herbicida (STEVENSON, 1982; HAYES et al., 2018). Rocha et al. (2003), estudando a sorção do imazaquin, herbicida ácido, em solos ácidos, concluíram que quando a quantidade de carbono orgânico é muito baixa os óxidos de Fe e Al são fundamentais na sorção deste herbicida.

A menor sorção do RQ (1,91) pode ter sido influenciada pela sua mineralogia. A predominância de minerais silicatados do tipo 1:1, como caulinita, mica e quartzo (Tabela 3) reduzem o processo sortivo do solo, além de revelar menor grau de desenvolvimento do solo e, conseqüentemente, os sedimentos (argilas) provenientes do intemperismo serão menos presentes, reduzindo a capacidade plástica das argilas no RQ. Além disso, grande quantidade de areia, conforme presente neste solo, fornece uma superfície eletrostática de troca mais lenta, favorecendo menor adsorção (MARINHO et al., 2018).

Outro fator que pode ter contribuído para a menor sorção do RQ (1,91) é que os teores de silte formam uma estrutura composta por microagregados formados por pequenos grânulos que de alguma forma estão funcionando como silte e areia (RESENDE, 1985). Portanto, no RQ, os teores de silte ($0,10 \text{ kg kg}^{-1}$), relacionados à quantidade de microagregados, podem estar retendo o herbicida, o impedindo de retornar à solução do solo.

Apesar do pH elevado (7,60), o CX, obteve maior sorção (2,43) comparada ao RQ (1,91) devido aos teores mais elevados de argila e COT ($8,2 \text{ g kg}^{-1}$). Sabe-se que o COT permite elevado poder de sorção dos solos. Porém, em estudo realizado por Sodré et al. (2001), os autores não identificaram relação positiva entre o COT e sua capacidade de sorção em função de outros atributos que, juntos, desempenharam papel de maior destaque na adsorção. Dessa maneira, assim como foi notado neste estudo, o COT e argila não apresentaram a maior

contribuição esperada nesses processos, já que a sorção no LV (2,81) foi superior à registrada nos demais solos.

O valor de Kfs encontrado para o CX (2,43), que teve o valor de pH 7,6, favoreceu sua menor sorção quando comparado ao LV (2,81). No entanto, de acordo com a análise química dos solos avaliados, o CX foi o que apresentou os maiores teores de COT ($8,2 \text{ g kg}^{-1}$) e CTC ($14,29 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), justificando a segunda maior sorção entre os solos (Tabela 4), o que também permitiu igual capacidade de dessorção (0,37). A composição mineralógica presente no RQ, que contribuiu para sua baixa sorção (1,91), também permitiu que este solo apresentasse a menor dessorção (0,34) dentre os solos estudados.

O menor valor para Kfd no RQ (0,34) indica maior dessorção do herbicida, demonstrando menor estabilidade das ligações entre solo e herbicida, além de menor energia necessária para romper essas interações. O valor reduzido de COT do RQ ($7,0 \text{ g kg}^{-1}$), comparado ao CX ($8,2 \text{ g kg}^{-1}$), também permite reduzir as interações entre solo e herbicida, sendo assim menor energia é necessária para que o herbicida retorne à solução do solo (SANTOS, 2018).

O coeficiente de dessorção (Kfd) do LV (0,59) foi 37 e 42% superior ao observado para o CX (0,37) e RQ (0,34), respectivamente (Figura 1). A dessorção é caracterizada pelo retorno das moléculas do composto sorvidas às partículas de solo para a solução. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, sendo que a dessorção pode ser completamente ou parcialmente reversível; se apenas parte do herbicida sorvido retorna à solução do solo, origina o fenômeno denominado histerese (ALLEONI; MELO, 2009; OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009).

A ocorrência da dessorção é um processo importante por denotar que as moléculas dos herbicidas, uma vez dessorvidas, podem ser degradadas. Por outro lado, a depender da solubilidade do herbicida, a fácil dessorção pode significar um rápido processo de lixiviação dos herbicidas, promovendo a contaminação de águas subterrâneas.

O coeficiente de histerese (H) é uma medida da dessorção de herbicidas (PINNA et al., 2014). Assim, pode-se observar que o índice de histerese (H) do RQ foi maior entre os solos estudados (Tabela 4). Índices de histerese $H < 1$ indica que a taxa de dessorção é menor do que a taxa de sorção (PINNA et al., 2014), ocorrendo histerese positiva. Com base nos dados, a sorção e dessorção dos herbicidas foi histerética nos três solos: CX (0,49), LV (0,23) e RQ (0,82) (Tabela 4).

3.2 Meia-vida

Modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO) são empregados com maior frequência na determinação da degradação (ROCHA et al., 2012). Esses modelos foram testados para a cinética de degradação do sulfometuron-methyl (Figura 2). Geralmente, o modelo PSO descreve melhor a cinética, possivelmente devido à adsorção química, onde estão envolvidas forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (MAYAKADUWA et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014), diferentemente dos modelos de PPO, onde atuam as forças físicas que são mais lentas.

As qualidades dos ajustes aos dois modelos testados foram realizadas com base na análise do coeficiente de determinação (R^2), na raiz quadrada do erro-médio (RMSE) e, principalmente, no teste Akaike (AIC), para determinar o desempenho preditivo do modelo de melhor ajuste. O teste Akaike indicou que ambos os modelos foram apropriados para descrever os dados observados de degradação do sulfometuron-methyl nos solos estudados, pois os demais parâmetros de RMSE e R^2 não puderam ser usados como critério, considerando que menores valores de RMSE e altos valores de R^2 indicam que o modelo fornece melhor desempenho de previsão dos resultados (REMINI et al., 2015), contrariando os valores obtidos por AIC. O modelo de PPO se ajustou melhor ao LV, ao passo que o modelo de PSO forneceu o melhor ajuste aos dados para os solos CX e RQ (Tabela 5).

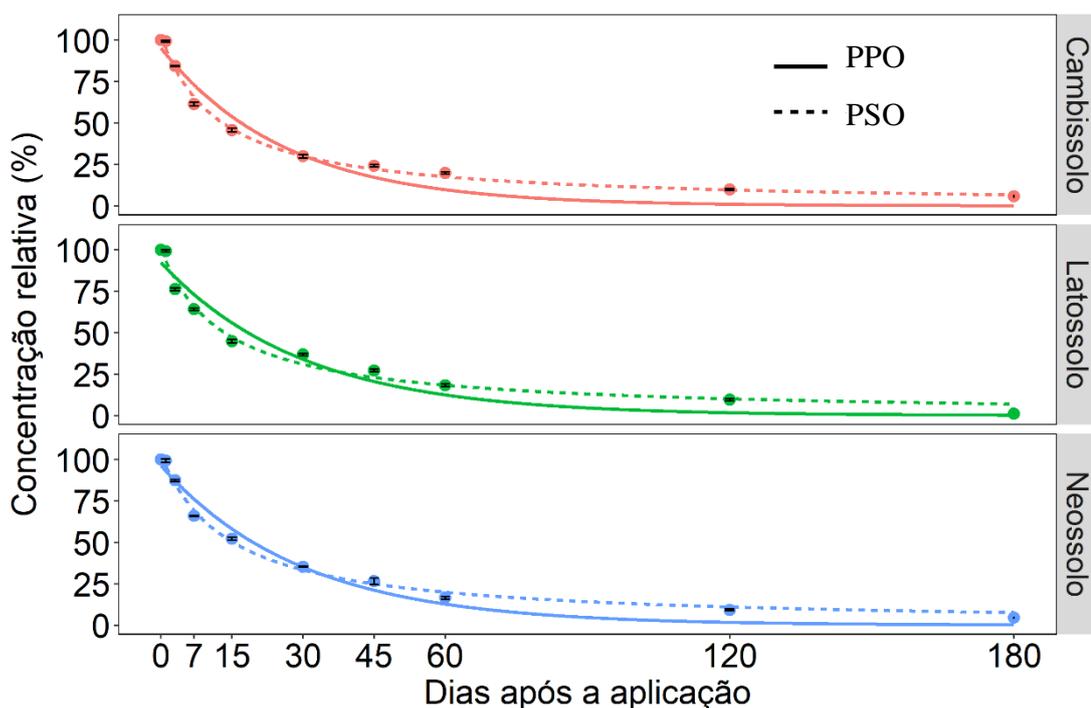


Figura 2. Cinética de degradação do sulfometuron-methyl (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) 180 dias após a aplicação. Barras verticais indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

Tabela 5. 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 em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo).

Solo	Modelo	Parâmetros				R ²	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		Co	Std. Error	K	Std. Error				
Cambissolo	PPO	95,32	2,65	3,80E-02	3,10E-03	0,96	1,4	212,4	17
	PSO	102,9	1,07	7,88E-04	2,54E-05	0,99	0,47	146,7*	13
Latossolo	PPO	92,43	2,64	3,30E-02	2,80E-03	0,95	1,43	176,5*	19
	PSO	100,5	1,74	7,45E-04	4,02E-05	0,99	0,77	213,4	13
Neossolo	PPO	96,42	1,96	3,37E-02	2,00E-03	0,98	1,06	195,4	19
	PSO	103,1	1,12	6,75E-04	2,31E-05	0,99	0,51	151,3*	15

*Melhor modelo segundo teste Akaike para cada solo. Std.Error = Erro padrão da média. R²= coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrada do erro-médio.

No LV, o modelo que melhor se encaixou foi o de pseudo-primeira ordem, devido ao menor valor de AIC (176,5) (menor erro assumido pelo modelo) (Tabela 5). Além disso, este solo foi o que teve maior tempo de meia vida ($t_{1/2}$), 19 dias. A maior persistência do LV se deveu à maior sorção do herbicida no solo, reduzindo as moléculas disponíveis na solução para a degradação, provavelmente devido ao baixo pH e à composição mineralógica presente neste solo. As sulfonilureias são degradadas no solo como resultado de processos microbiológicos e

químicos (BURNET; HODGSON, 1991). Poucos estudos determinaram a persistência do sulfometuron-methyl isolado em campo, com valores típicos de $t_{1/2}$ de 28-30 dias (HARVEY; DULKA; ANDERSON, 1985).

O CX (AIC = 146,7) e o RQ (AIC = 151,3) apresentaram $t_{1/2}$ aos 13 e 15 dias após aplicação do herbicida, respectivamente, e, conseqüentemente, menor persistência ao herbicida sulfometuron-methyl (Tabela 5). Considerando a preocupação com a contaminação da água, a importância desses resultados se baseia no fato de que a curta meia-vida do herbicida favorece a preservação dos recursos naturais. Em contrapartida, pensando na eficiência agrônômica, esse fato reduzirá o controle de plantas daninhas. A curta $t_{1/2}$ dos herbicidas também permite que os resíduos das moléculas não interfiram nas culturas subsequentes.

A menor persistência do sulfometuron-methyl no CX (13 dias) pode estar relacionada ao seu maior teor de COT = 8,2 g kg⁻¹ quando comparado ao LV, que apresentou COT = 5,3 g kg⁻¹ e o RQ, que apresentou teor de COT = 7,0 g kg⁻¹, indicando que a degradação microbiológica nas condições estudadas foi um dos fatores para a degradação do sulfometuron-methyl.

O sulfometuron-methyl é degradado por hidrólise, principalmente em solos ácidos e degradado por microrganismos em condições de altos valores de (BLAIR; MARTIN, 1988; SMITH, 1995). A hidrólise parece predominar durante a degradação inicial do herbicida em solos ácidos (LYM; SWENSON, 1991). Este herbicida é decomposto no solo a uma taxa principalmente dependente do pH e do teor de umidade do solo (ANDERSON; DULKA, 1985).

Trubey; Bethem; Peterson (1998), avaliando a degradação e mobilidade do sulfometuron-methyl em reais condições de campo nos Estados Unidos, obtiveram valores de $t_{1/2}$ que variaram de 12 a 25 dias e o herbicida degradou rapidamente nos quatro locais de teste. Em outra pesquisa, avaliando a $t_{1/2}$ de herbicidas, Smith (1995) concluiu que a meia-vida das sulfoniluréias chlorsulfuron, chlorimuron-ethyl, metsulfuron methyl e sulfometuron methyl em meio aquoso a 45 °C e pH 5,0 foi de 1,7; 0,6; 2,1; e 0,4 dias, ao passo que com pH 7,0 os dados de meia-vida foram de 51, 14, 33 e 6 dias, respectivamente, em condições similares, mostrando que os resultados obtidos pelos autores foram adversos aos encontrados nesta pesquisa.

3.3 Lixiviação

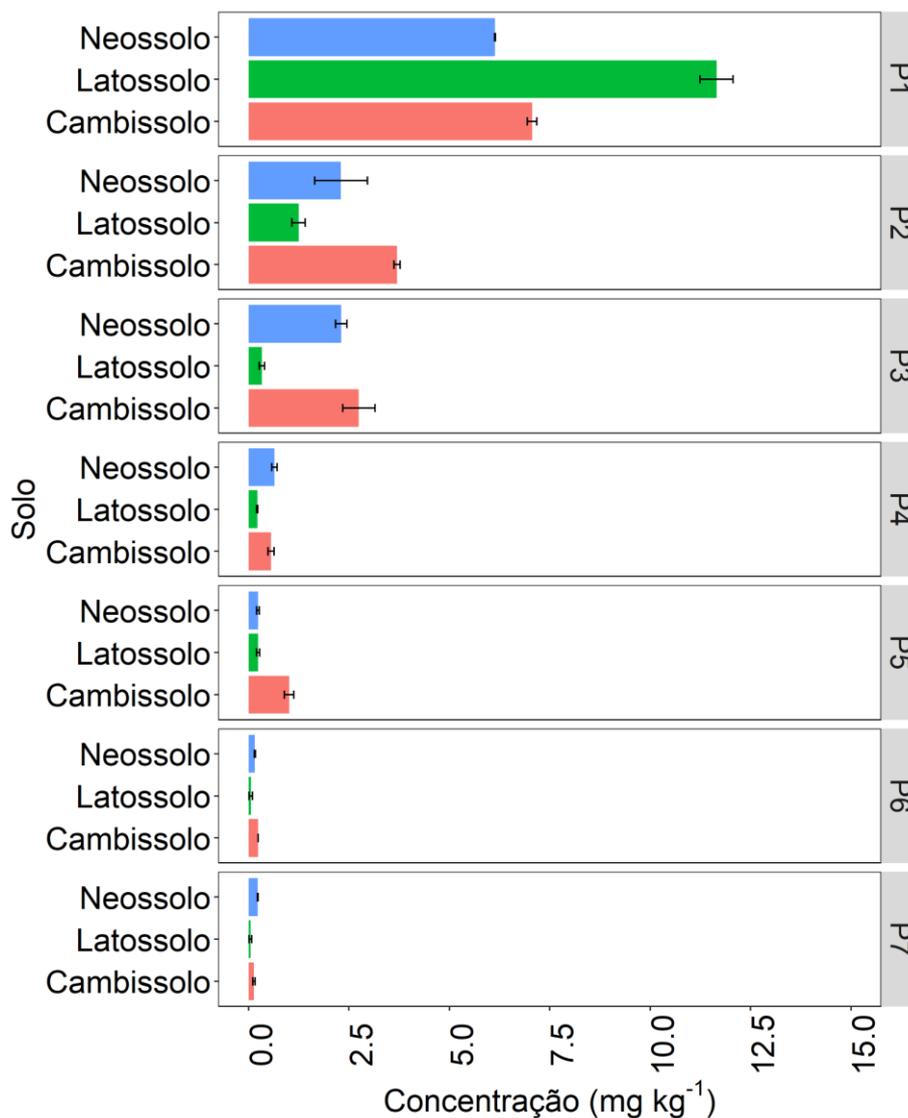
A lixiviação do herbicida ocorreu de maneira diferente nos solos estudados (Figura 3). Maior concentração do sulfometuron-methyl foi verificada nas camadas superiores de todos os solos, porém o LV teve maior retenção do herbicida na camada de 0-0,05 m (P1). O herbicida

lixiviou de modo mais acentuado até a camada de 0,10-0,15 m (P3) do LV, ao passo que para o RQ e CX foi até as camadas de 0,15-0,20 m (P4) e 0,20-0,25 m (P5), respectivamente. Nas camadas de 0,25-0,30 m (P6) e 0,30-0,35 m (P7), o herbicida lixiviou abaixo do seu limite de detecção.

Em estudo realizado por Dos Reis et al. (2017), a maior concentração de sulfometuron-methyl foi encontrada na primeira camada do solo (0-0,05 m), verificando-se que a lixiviação do herbicida foi maior em solo arenoso (terceira camada) e menor para solo argiloso (segunda camada), indicando que a lixiviação sulfometuron-methyl é maior em solos arenosos do que em solos argilosos. Tais resultados foram semelhantes aos obtidos no presente estudo, no qual o RQ apresentou maior risco de lixiviação pelo índice de GUS.

Os herbicidas do grupo das sulfonilureias são ácidos fracos, significando que em condições de neutras a alcalinas as moléculas são carregadas negativamente e na medida em que o pH do solo aumenta a mobilidade do herbicida também é aumentada (DE OLIVEIRA; BRIGHENTI., 2011), conforme observado na movimentação do herbicida no CX na P5 (profundidade 5). Essa condição justifica o fato de o CX ter apresentado maior lixiviação (mobilidade) entre as camadas no perfil do solo (Figura 3). Segundo Sondhia (2009), a solubilidade do sulfometuron-methyl se eleva com o aumento do pH do solo.

Herbicidas do grupo das sulfonilureias, por serem ácidos fracos, geralmente apresentam pK_a na faixa de 3 a 5 (BROWN, 1990; HAY, 1990). Devido a isso, sua solubilidade em água a pH 7 é aproximadamente dez vezes maior que em pH 5 (BLAIR; MARTIN, 1988; SMITH, 1995), o que pode ter contribuído para maior mobilidade do herbicida no CX.



Índice de GUS

Neossolo: 2,2 Latossolo: 1,7 Cambissolo: 2,0

Figura 3. Lixiviação do sulfometuron-methyl e Índice de GUS calculado em três solos (Cambissolo, Latossolo e Neossolo) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$).

A acentuada lixiviação do sulfometuron-methyl observada no CX (0,20-0,25 m) (P5) se deve provavelmente ao seu valor de pH (7,60), que favorece a ocorrência do herbicida na forma dissociada e com menor sorção ao solo, estando mais disponível na solução do solo e, conseqüentemente, com maior risco de lixiviação. A lixiviação do sulfometuron-methyl em solos alcalinos é maior do que em solos ácidos, pois apresenta baixa sorção e alta solubilidade com aumento do pH (SENSEMAN, 2007). Em solos com pH menor que o pKa do

sulfometuron-methyl (pKa 5,2), a molécula está na forma não aniônica e será menos lixiviada (KOSKINEN et al., 1996).

Em outros trabalhos realizados com herbicidas ácidos fracos (picloram e imazethapyr), o aumento do pH do solo elevou o número de moléculas em um estado dissociado, promovendo maior lixiviação desses herbicidas (NETO et al., 2017). Isto acontece devido à maior quantidade de cargas negativas no solo, que repulsam as ligações com as moléculas do herbicida na forma aniônica, sendo estas carregadas pelas lâminas de água (SILVA et al., 2007; DE PAULA et al., 2016; MARTINS et al., 2018).

O LV apresentou menor lixiviação do herbicida devido à alta sorção e baixa dessorção. Isso significa que a maioria das suas moléculas sorvidas permaneceu nessa condição. Em outras palavras, os atributos do solo que permitiram sua maior sorção também favoreceram a baixa dessorção, o que é confirmado pelo menor índice de histerese do LV (0,23), o que significa que a taxa de sorção foi maior que a dessorção. Em contraste com o presente trabalho, Oliveira et al. (2001), avaliando a lixiviação do sulfometuron-methyl em Latossolos brasileiros, calcularam o valor de $t_{1/2}$ maior que 16,5 dias, classificando o herbicida como lixiviável.

Devido à sua alta solubilidade e fraca sorção nos solos com valores de pH neutros e alcalinos, geralmente as sulfoniluréias apresentam grande potencial de lixiviação, principalmente sob altas precipitações (BLAIR & MARTIN, 1988; HAY, 1990; BROWN, 1990; SMITH; AUBIN, 1993). O uso de modelos matemáticos serve para prever o potencial de contaminação, destacando-se o Índice de GUS para águas superficiais (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). Segundo Gustafson (1989), herbicidas que apresentam valores de GUS <1,8 são classificados como não-lixiviados, GUS entre 1,8 e 2,8 são transitórios e os herbicidas com GUS > 2,8 são classificados como lixiviáveis. O RQ apresentou moderado risco de percolação do sulfometuron-methyl pelo Índice de GUS, que avalia o risco potencial da lixiviação de um herbicida contaminar águas subterrâneas. Esse fato é justificado pela maior dessorção que o herbicida apresentou no RQ.

Ismael; Rocha (2019) estimaram o potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, comparando os métodos de EPA (Environmental Protection Agency) e Índice de GUS Sulfometurom-methyl, e os herbicidas Clomazone, Imazapic Tebutiuron, Sulfentrazone, Hexazinone, Picloram, Amicarbazone e Imidacloprido possuíam tendência de lixiviação; além disso, observou-se que a maioria dos princípios ativos classificou-se como contaminantes potenciais.

4. CONCLUSÕES

A sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do sulfometuron-methyl são dependentes do solo e de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. A maior sorção do herbicida no LV está relacionada ao baixo pH e à composição mineralógica, principalmente pelos óxidos de Fe e Al, deste solo. A maior persistência do herbicida no LV se deveu à sua maior sorção e menor dessorção, reduzindo as moléculas disponíveis na solução para a degradação. O RQ indicou moderado risco de lixiviação podendo contaminar de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II–Aplicações. **Viçosa, MG**, 2009.

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+e+statistico+validacao+analitica.pdf/85b0e965-d72f-4b7c-bd2e-17de13af1976>>. Acesso em: 23 fev. 2020.

ANDERSON, Jeffrey J.; DULKA, Joseph J. Environmental fate of sulfometuron methyl in aerobic soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 33, n. 4, p. 596-602, 1985.

AT, Faria. Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos. **Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa**, 2016.

BLAIR, Alister M.; MARTIN, Timothy D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. **Pesticide Science**, v. 22, n. 3, p. 195-219, 1988.

BROWN, Hugh M. Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides. **Pesticide Science**, v. 29, n. 3, p. 263-281, 1990.

BURNET, Michael; HODGSON, Brian. Differential effects of the sulfonylurea herbicides chlorsulfuron and sulfometuron methyl on microorganisms. **Archives of microbiology**, v. 155, n. 6, p. 521-525, 1991.

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. Indiana Geological Survey Report, Bloomington, p. 67, 1977.

CHRISTOFFOLETI, Pedro Jacob; NICOLAI, Marcelo. Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. [S.l: s.n.], 2016.

DE OLIVEIRA, Maurílio Fernandes; BRIGHENTI, Alexandre Magno. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **Embrapa Milho e Sorgo-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2011.

DE OLIVEIRA, Tamiris Garbiatti; FAVARETO, Ana Paula Alves; ANTUNES, Patricia Alexandra. Agrotóxicos: levantamento dos mais utilizados no oeste Paulista e seus efeitos como desreguladores endócrinos. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, 2013.

DE PAULA, Rodrigo T. et al. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red–yellow latosol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 2, p. 90-95, 2016.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DOS REIS, Fabricia Cristina 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.

FARIA, Autieres Teixeira et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental earth sciences**, v. 77, n. 5, p. 214, 2018.

FERREIRA, Marcelo José Monteiro et al. Gestão e uso dos recursos hídricos e a expansão do agronegócio: água para quê e para quem? **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 21, p. 743-752, 2016.

FRANCISCO, J. G. et al. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

GAMA, Allyne F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013.

GUSTAFSON, David I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HARVEY JR, John; DULKA, Joseph J.; ANDERSON, Jeffrey J. Properties of sulfometuron methyl affecting its environmental fate: aqueous hydrolysis and photolysis, mobility and adsorption on soils, and bioaccumulation potential. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 590-596, 1985.

HAY, James V. Chemistry of sulfonylurea herbicides. **Pesticide Science**, v. 29, n. 3, p. 247-261, 1990.

HAYES, Michael H. B.; SWIFT, Roger S. An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances. **Journal of soils and sediments**, v. 18, n. 4, p. 1212-1231, 2018.

INOUE, Miriam Hiroko et al. Leaching potential and degradation of diuron in two soils of contrasting texture. **Acta Scientiarum-Agronomy**, v. 30, n. Suplemento Especial, p. 631-638, 2008.

ISMAEL, Luara Lourenço; ROCHA, Elisângela Maria Rodrigues. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019.

KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.

KRAEMER, A. F. et al. Environmental fate of imidazolinone herbicides: a review. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 3, p. 629-639, 2009.

LYM, Rodney G.; SWENSON, Orval R. Sulfometuron persistence and movement in soil and water in North Dakota. **Journal of environmental quality**, v. 20, n. 1, p. 209-215, 1991.

MARINHO, M. I. C. et al. Comportamento de Sorção-Dessorção do Imazethapyr e do Imazapic em Seis Solos Brasileiros. **Planta Daninha**, v. 36, 2018.

- MARTINS, Elisandra Carolina et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.
- MAYAKADUWA, S. S. et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016.
- 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.
- MOTT, C. J. B. Anion and ligand exchange: in *The Chemistry of Soil Processes*, DJ Greenland and MHB Hayes, eds. 1981.
- 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.
- OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (org.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, 2009. p. 187-248.
- OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.
- 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.
- PARK, Kil Jin Brandini et al. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.
- 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.
- RESENDE, Mauro. Aplicações de conhecimentos pedológicos à conservação de solos; [Aplicación de los conocimientos pedológicos a la conservación de suelos]. [Application of the knowing pedologies in the soil conservation]. **Informe Agropecuário (Brasil)**, v. 111, n. 128, p. 3-18, 1985.
- REMINI, Hocine et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage. **Food chemistry**, v. 173, p. 665-673, 2015.
- ROCHA, Otidene Rossiter Sá da et al. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reactive gray BF-2R dye. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- ROUCHAUD, J. et al. Mobilidade e adsorção do herbicida triketone mesotrione no solo de culturas de milho. **Química Toxicológica e Ambiental**, v. 79, n. 3-4, p. 211-222, 2001.
- SANTOS, Luiz Odonil Gomes dos et al. **Influência dos atributos do solo na sorção e dessorção do herbicida hexazinone**. 2018. 87f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2018.

- SENSEMAN, Scott A. et al. **Herbicide handbook**. Lawrence, US: Weed Science Society of America, 2007.
- SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10th Edition. 10. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 2014.
- SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Ed UFV, 2007.
- SILVA, L. O. C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. **Planta daninha**, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.
- SINGH, N.; SINGH, S. B. 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.
- SMITH, A. E. A review of analytical methods for sulfonylurea herbicides in soil. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 59, n. 2-4, p. 97-106, 1995.
- SMITH, Allan E.; AUBIN, Andrew J. Degradation of [¹⁴C] amidosulfuron in aqueous buffers and in an acidic soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 2400-2403, 1993.
- SODRÉ, Fernando Fabriz; LENZI, Ervim; COSTA, Antonio Carlos Saraiva da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SONDHIA, Shobha. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 154, n. 1-4, p. 111-115, 2009.
- STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. **Humus chemistry. Genesis, composition, reactions**, p. 26-54, 1982.
- 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. (org.). **Manual de métodos de análise de solos**. 3^a. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2017.
- TRUBEY, Richard K.; BETHEM, Robert A.; PETERSON, Bob. Degradation and mobility of sulfometuron-methyl (Oust herbicide) in field soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2360-2367, 1998.

APÊNDICE III. Transições MRM e parâmetros otimizados para o sulfometuron methyl.

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)
Sulfometuron methyl	1,14	365 > 150	28	17	365 > 106,8	19	45

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desequilíbrio ambiental que pode ser causado por substâncias exógenas, como os herbicidas, podem ser bastantes preocupantes, visto que esse risco causado aos recursos, principalmente a água, pode trazer prejuízos à agricultura e à vida. Considerando os herbicidas estudados, o hexazinone é o que apresenta o maior risco de lixiviação e, conseqüentemente, de atingir fontes de água, contaminando-as. Portanto, o objetivo deste estudo incide no fato de compreender que o comportamento dos herbicidas no solo é variável de acordo com suas características e que os resultados deste trabalho podem contribuir para a seleção de dosagens de herbicidas mais adequados, mantendo o controle das plantas daninhas. Sendo assim, este trabalho apresenta grande contribuição acerca do comportamento dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em alguns solos do nordeste brasileiro e as interações entre esses componentes. Para cada ambiente distinto, estas interações irão definir a sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação das moléculas dos herbicidas e, conseqüentemente, sua capacidade de contaminar o ambiente e a água.