



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

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

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

MOSSORÓ

2020

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

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

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

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

Orientador: Prof. DSc. Daniel Valadão Silva

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados 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.

M488c Medeiros, Rita de Cassia Araujo de .
Comportamento no solo dos herbicidas diuron,
hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados
isoladamente e em mistura / Rita de Cassia Araujo
de Medeiros. - 2020.
94 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Coorientador: Carolina Malala Martins Souza.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Manejo de Solo e Água, 2020.

1. Processos de retenção. 2. cana-de-açúcar. 3.
controle químico. 4. contaminação ambiental. I.
Silva, Daniel Valadão , orient. II. Souza,
Carolina Malala Martins , co-orient. III. Título.

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.

RITA DE CÁSSIA ARAÚJO DE MEDEIROS

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

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

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

Defendida em: 31/07/2020

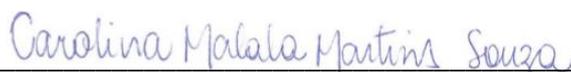
BANCA EXAMINADORA



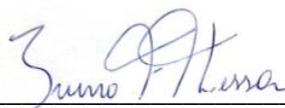
Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente



Dr. Matheus de Freitas Souza (UFERSA)
Membro Examinador



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



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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Agradeço a Quesia Sá Pavão pelo companheirismo durante as análises.

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

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

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

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

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

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

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

OFEREÇO

Dedico

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

Figura 1 Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho (Mossoró-RN), Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho-RN) e Cambissolo Háplico (Quixeré-CE).....	10
Figura 2 Difractometria de raios X da fração argila dos horizontes A do Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montimorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.	12
Figura 3 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).	17
Figura 4 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).	19
Figura 5 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo Quartzarênico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).	21
Figura 6 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).	22
Figura 7 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).	23
Figura 8 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).	25
Figura 9 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra do erro padrão da média ($n=3$).	27
Figura 10 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra de erro padrão da média ($n=3$).	29

Figura 11 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$). 31

Como a interação entre os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl afeta o destino final dessas moléculas no solo.

Figura 12 Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). 43

Figura 13 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do diuron isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = Diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl. 53

Figura 14 Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl. 55

Figura 15 Lixiviação do diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl. 58

Figura 16 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl. 60

Figura 17 Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl. 62

Figura 18 Lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl. 64

Figura 19 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do sulfometuron-methyl isolado em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.	65
Figura 20 Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.	68
Figura 21 Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.	70

LISTA DE TABELAS

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

Tabela 1 Caracterização física e química dos solos utilizados nos experimentos, Mossoró-RN, Brasil..... 11

Como a interação entre os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl afeta o destino final dessas moléculas no solo.

Tabela 2 Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd) utilizado no estudo. 44

Tabela 3 Propriedades físicas e químicas dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. 44

Tabela 4 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do diuron isolado e suas misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)..... 54

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 diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd)..... 56

Tabela 6 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)..... 60

Tabela 7 Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd)..... 63

Tabela 8 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico (LVd)..... 66

Tabela 9 Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd). 68

Tabela 10 Risco de contaminação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl baseados no índice de GUS e no novo índice proposto para estudos de herbicidas no solo. 71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS

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

Nm	Nanômetro
P	Fósforo
pKa	Constante de dissociação ácido/base
(Sol _{H₂O})	Solubilidade em água
Mm	Micrômetro
QA	Plastoquinona A
QB	Plastoquinona B
R ²	Coefficiente de determinação
®	Marca registrada
V	Saturação por base
%	Porcentagem

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO COMERCIAL NA LIXIVIAÇÃO DE TRÊS HERBICIDAS EM SOLOS DE TEXTURAS CONTRASTANTES	6
1 INTRODUÇÃO	8
2 MATERIAL E MÉTODOS	9
2.1 Delineamento Experimental	9
2.2 Caracterização dos Solos.....	10
2.2 Produtos químicos	12
2.3 Montagem e preparo das colunas	13
2.4 Aplicação dos herbicidas.....	13
2.5 Extração dos herbicidas	13
2.5.1 Validação do método de extração.....	14
2.5.2 Estudo de recuperação	15
2.6 Condições cromatográficas.....	15
2.7 Análise Estatística.....	16
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	16
3.1 Lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternária	16
3.1.1 Latossolo Vermelho (LVd).....	16
3.1.2 Cambissolo Háptico (CX)	17
3.1.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)	19
3.2 Lixiviação do Hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária.....	21
3.2.1 Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd).....	21
3.2.2. Cambissolo Háptico (CX)	23
3.2.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)	24
3.3 Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária.....	25
3.3.1 Latossolo Vermelho (LV).....	25
3.3.2 Cambissolo Háptico (CX)	27
3.3.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)	29
4 CONCLUSÃO.....	31
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

COMO A INTERAÇÃO ENTRE OS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL AFETA O DESTINO FINAL DESSAS MOLÉCULAS NO SOLO	39
1 INTRODUÇÃO	41
2 MATERIAL E MÉTODOS	43
2.1 Caracterização do solo	43
2.2 Produtos químicos	44
2.3 Condução dos experimentos	45
2.3.1 Sorção e dessorção.....	45
2.3.2 Meia-vida.....	47
2.3.3 Lixiviação	49
2.4 Condições cromatográficas e de espectrometria de massas.....	50
2.5 Validação do método de extração.....	51
2.5.1 Estudo de recuperação	51
2.6 Análise estatística.....	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternária	52
3.2 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária	58
3.3 Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do sulfometuron-mthyl isolado e em misturas binárias e ternária.....	65
3.4 Risco potencial de contaminação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas	70
4 CONCLUSÃO.....	72
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

INTRODUÇÃO

As plantas daninhas são um dos principais fatores bióticos que afetam negativamente o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil (Righetto et al., 2018). Estima-se que a presença dessas plantas, quando não são controladas, pode reduzir a produtividade da cana-de-açúcar em até 85% (Victoria Filho & Christoffoleti, 2004). Essa redução está relacionada à competição das plantas daninhas por recursos como água, luz e nutrientes (Soares et al., 2019), principalmente na fase inicial do desenvolvimento da cultura (Paula et al., 2018). Dessa forma, é indispensável o emprego de medidas de controle com o objetivo de diminuir os impactos causados pela comunidade infestante (Basinger et al., 2019).

Dentre os métodos de controle de plantas daninhas, o controle químico é a prática mais utilizada em função do menor custo e maior funcionalidade da utilização de herbicidas (Kuka & Salgado, 2014). Diversos herbicidas são registrados para o controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar, porém somente 15 a 20 moléculas são frequentemente empregadas (Reis et al., 2019).

Herbicidas podem ser comercializados isolados na formulação juntamente com ingredientes inertes e há também opções de misturas formuladas dupla e tripla (Kuka & Salgado, 2014). Dentre os produtos registrados, a mistura de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl é recomendada para controle de corda-de-viola e gramíneas (*Brachiaria decumbens*, *B. plantaginea*, *Panicum maximum* e *Digitaria* sp.), dentre outras espécies. Esse produto é encontrado na forma de grânulo dispersível em água e sua aplicação é recomendada em pré-emergência, em época seca (MAPA, 2020).

Um dos componentes da mistura, o herbicida diuron, pertence ao grupo das ureias substituídas (fenilureias). Tem baixa solubilidade em água (42 mg L⁻¹ a 25 °C) e seu coeficiente de partição octanol/água é de 2,77. É um herbicida neutro, não ionizável (pKa não aplicável) e sua principal via de degradação se dá por microorganismos, apresentando meia-vida de degradação de 90-180 dias. A média para o coeficiente de sorção normalizado Koc é 480 mLg⁻¹ e é sorvido pela matéria orgânica e argila. É considerado moderadamente lixiviável (Rodrigues & Almeida, 2011; Shaner, 2014).

O hexazinone é uma base fraca (pKa 2,2) (University of Hertfordshire, 2017). Apresenta alta solubilidade em água (33 000 mg L⁻¹), média de Koc de 54 mL g⁻¹ e em condições naturais está na sua forma molecular ou neutra, esperando-se baixa sorção. Quando o pH do meio é menor que seu pKa, a molécula estará protonada, sendo sorvida fortemente aos solos (Silva et al.; 2014). A volatilização de hexazinone é insignificante, porém apresenta

alguma suscetibilidade à fotodegradação. É degradado por microorganismos do solo e apresenta meia-vida típica de campo de 90 dias (Rodrigues & Almeida, 2011; Shaner, 2014).

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

Diversos estudos foram realizados avaliando o comportamento nos solos destes herbicidas isolados quanto à lixiviação (Dousset et al, 2004; Landry et al., 2006), sorção (Giori et al., 2014) ou degradação dos herbicidas (Dias, 2012).

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

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

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

Durante a safra agrícola, herbicidas e outros defensivos são aplicados simultaneamente ou após a aplicação de outros defensivos. Isto permite a combinação de diferentes resíduos no solo, o que pode provocar interações que afetariam a população de microorganismos, a taxa de degradação de compostos, dentre outros processos (Singh et al., 2002). A aplicação em mistura tem sido relacionada com o aumento na persistência de defensivos agrícolas no solo (Fogg et al., 2003; Swarcewicz & Gregorczyk, 2012).

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Basinger, N. T.; Jennings, K. M.; Monks, D. W.; Jordan, D. L.; Everman, W. J.; Hestir, E. L.; Waldschmidt, M. D.; Smith S. C.; Brownie, C. Interspecific and intraspecific interference of Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*) and large crabgrass (*Digitaria sanguinalis*) in sweetpotato. *Weed Science*, 67(4), 426-432, 2019.

Dias, A. C. R. Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos. Piracicaba: (ESALQ/USP), 2012. 121p. Tese (Doutorado).

Dousset, S.; Chauvin, C.; Durllet, P.; Thévenot, M. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere*, v. 57, p. 265-272, 2004.

Fogg, P.; Boxall, A. B. A.; Walker, A. Degradation of pesticides in biobeds: The effect of concentration and pesticide mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, n. 18, p. 5344-5349, 2003.

Garcia, D. B.; Alves, S. N. R.; Cason, J. B.; Christoffoleti, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 11(2), 222-230, 2012.

Giori, F. G.; Tornisielo, V. L.; Regitano, J. B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils. *Water, Air, Soil Pollution*, 225(4), 1-9, 2014.

Inoue, M. H.; Mendes, K. F.; Goulart, M. O.; Mertens, T. B.; Souza, O. C.; Zubko, M. A. Potencial de lixiviação e efeito residual de diuron + hexazinone + sulfometuronmethyl em solos de textura contrastante. *Revista de Ciências Agrárias*, 58:418-26, 2015.

Kuva, M. A.; Salgado, T. Manejo de plantas daninhas nas principais culturas perenes no Brasil. In: Monquero, P. A. Manejo de plantas daninhas nas culturas agrícolas. São Carlos: Rima, 2014. p. 81-113.

Landry, D.; Dousset, S.; Andreux, F. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere*, 62(10), 1736-1747, 2006.

MAPA - Ministério da Agricultura, pecuária e do abastecimento. Agrofit. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 de abril 2020.

Mendes, K. F.; Inoue, M. H.; Goulart, M. O.; Pimpinato, R. F.; Tornisielo, V. L. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.

Paula, R. J.; Esposti, C. D.; Toffoli, C. R.; Ferreira, P. S. H. Weed interference in the initial growth of meristem-grown sugarcane plantlets. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 22, n. 9, p. 634-639, 2018.

- Reis, F. C.; Victoria Filho, R.; Andrade, M. T.; Barroso, A. A. M. Use of Herbicides in Sugarcane in the São Paulo State. *Planta Daninha*, 37, 2019.
- Righetto, A. J.; Ramires, T. G.; Nakamura, L. R.; Castanho, P. L.; Faes, C.; Savian, T. V. Predicting weed invasion in a sugarcane cultivar using multispectral image. *Journal of Applied Statistics*, 46(1), 1-12, 2019.
- Rodrigues, B. N.; Almeida, F. L. S. Guia de herbicidas. Londrina: Edição dos autores, 2011.
- Shaner, D. L. Herbicide handbook. Weed Science Society of America, 2014.
- Singh, N.; Kloepfel, H.; Klein, W. Movement of metolachlor and terbuthylazine in core and packed soil columns. *Chemosphere*, v. 47, p. 409-415, 2002.
- Soares, M. M.; Freitas, C. D. M.; Oliveira, F. S. D.; Mesquita, H. C. D.; Silva, T. S.; Silva, D. V. Effects of competition and water deficiency on sunflower and weed growth. *Revista Caatinga*, 32(2), 318-328, 2019.
- Swarcewicz, M. K.; Gregorczyk, A. The effects of pesticide mixtures on degradation of pendimethalin in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(5), 3077-3084, 2012.
- University of Hertfordshire Pesticide properties database, 2017. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2020.
- Victoria Filho, R.; Christoffoleti, P. J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. *Revista Visão Agrícola*, v. 1, p. 32-37, 2004.

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

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

1 INTRODUÇÃO

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

Várias formulações comerciais de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura estão disponíveis para proteção de culturas no Brasil (MAPA, 2020). Aplicação de herbicidas, em misturas ou sequenciais, é prática comum em áreas agrícolas (Reis et al., 2019).

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

Os efeitos diretos e indiretos do uso das misturas de herbicidas podem ser agravados no que diz respeito à contaminação ambiental. Avaliando o risco ecológico de misturas de diuron e hexazinone e os efeitos em longo prazo de múltiplas aplicações em concentrações normalmente encontradas no ambiente, alguns autores verificaram que a exposição crônica ao diuron e hexazinone resultou em mudança na comunidade fitoplanctônica, levando a distúrbios (geralmente diminuições) das espécies de zooplâncton e macroinvertebrados (Hasenbein et al., 2017). Outro levantamento realizado no delta Sacramento-San Joaquin na Califórnia identificou concentrações dos herbicidas hexazinone (984 ng/L) e diuron (695 ng

/L) em 100 % e 72 % das amostras de águas superficiais analisadas, respectivamente (Orlando et al., 2014).

Existem vários fatores que afetam o destino de herbicidas no ambiente. Esses fatores podem estar relacionados diretamente à produção agrícola (como tempo, tipo e modo de aplicação, dose), fatores ambientais (condições atmosféricas, terreno, tipo de solo), propriedades físico-químicas de uma substância ativa ou uma formulação pesticida (Włodarczyk & Siwek, 2016).

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

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

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Delineamento Experimental

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

2.2 Caracterização dos Solos

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

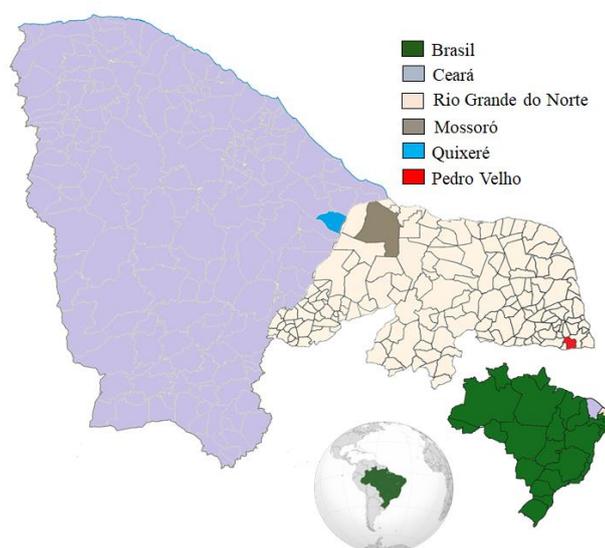


Figura 1 Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho (Mossoró-RN), Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho-RN) e Cambissolo Háplico (Quixeré-CE).

Tabela 1 Caracterização física e química dos solos utilizados nos experimentos, Mossoró-RN, Brasil.

Atributos	Solos		
	LV	RQ	CX
Textura	Franco arenosa	Areia franca	Argila arenosa
Areia (g/kg)	810	840	500
Silte (g/kg)	50	100	150
Argila (g/kg)	140	60	350
pH (água)	4,70	4,90	7,60
MO (g/kg)	9,24	12,05	14,06
P (mg dm ⁻³)	5,10	4,30	4,50
K (mg dm ⁻³)	55,50	95,20	574,50
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,10	1,40	11,70
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,20	0,50	1,00
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,10	0,15	0,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	1,65	1,65	0,00
CTC (cmol _c dm ⁻³)	3,16	3,99	14,29
V (%)	48	50	100
m (%)	6	6	0

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

A caracterização mineralógica dos solos foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) – UFERSA (Figura 2). A identificação dos minerais foi realizada na fração argila, pela dispersão química com hexametáfosfato de sódio 0,025 mol L⁻¹ e mecânica com agitador tipo “Wagner” por 16 h (Teixeira et al., 2017). O ensaio de DRX foi realizado se utilizado um difratômetro

(Shimadzu®, modelo XRD – 6000), com emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre, nas seguintes condições de operação: potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA; velocidade de varredura com um passo de $0,02^\circ$ a cada segundo e faixa de varredura de 5 a 65° (escala 2θ). As interpretações qualitativas do espectro e identificação dos picos dos minerais foi realizada com o auxílio do programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases identificadas seguindo metodologia de Chen (1977).

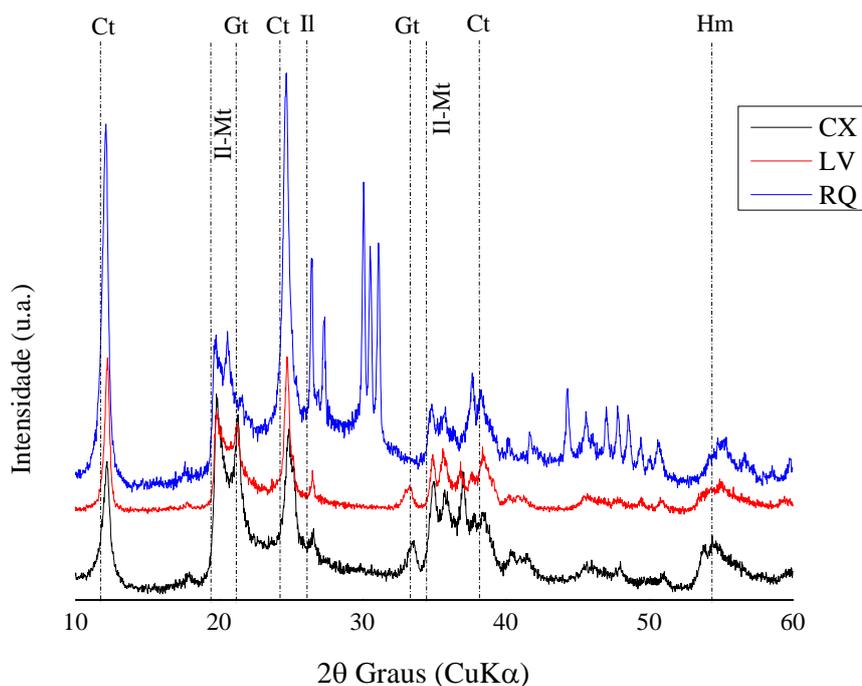


Figura 2 Difractometria de raios X da fração argila dos horizontes A do Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho (LV) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ct: Caulinita; Il: Ilita; Mt: Montmorilonita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.

2.2 Produtos químicos

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

S/A); Curavial® (750 g/L⁻¹ i.a.) e Front® (603+170+14,5 g/L⁻¹ i.a.) (Du Pont do Brasil S/A). Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico e HPLC.

2.3 Montagem e preparo das colunas

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

2.4 Aplicação dos herbicidas

As soluções de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foram preparadas de acordo com a maior dose comercial recomendada (0,73, 0,45 e 0,8 mg L⁻¹, respectivamente), para a cultura da cana-de-açúcar. Cada coluna de solo foi tratada individualmente, recebendo 10 mL de solução herbicida em sua superfície. A solução foi distribuída uniformemente com auxílio de uma proveta. Após um período de 24 horas de aplicação, uma chuva de 60 mm foi simulada durante quatro horas e aplicada às colunas de solo. O lixiviado das colunas foi coletado em intervalos de uma hora após a simulação da chuva em cada coluna de solo e armazenado a -20 °C até a quantificação.

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

2.5 Extração dos herbicidas

Para a análise dos herbicidas diuron (D), hexazinone (H) e sulfometuron-methyl (S) nas amostras do lixiviado, uma alíquota de 1 mL foi adicionada em microtubos de 1,5 mL. Posteriormente, os microtubos foram centrifugados a 2.260 g por cinco minutos. Toda a amostra foi removida e filtrada por meio de uma membrana de fluoreto de polivinilideno

(PVDF) com um tamanho de poro de 0,22 μm com auxílio de uma seringa e transferida para ‘vials’ para posterior análise por LC-MS/MS.

O método QueChERS foi aplicado para extração dos herbicidas do solo (PANG et al., 2016), após modificação e validação. Uma solução de 10,0 mL de acetonitrila, 100 μL de ácido acético e 2,0 mL de água destilada foram adicionados aos tubos Falcon contendo 5 g de solo. Em seguida, os tubos foram submetidos a um banho de ultrassom por 15 minutos, para posterior adição de 1,0 g de NaCl e 2,0 g de MgSO_4 em cada tubo Falcon. As amostras foram agitadas em um vórtex a $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ até homogeneização da solução. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g por cinco minutos. Uma alíquota de 1 mL foi coletada do sobrenadante contido nos tubos Falcon e colocadas diretamente em frascos de 1,5 mL contendo 0,2 g de MgSO_4 . Os frascos foram submetidos a uma nova agitação no vórtex durante cinco minutos, centrifugados a 2.260 g por cinco minutos e o sobrenadante foi vertido para uma seringa acoplada a uma membrana de Nylon de 0,22 μm e transferidas para ‘vials’ para posterior quantificação dos herbicidas por LC-MS/MS.

2.5.1 Validação do método de extração

A validação da modificação do método QueChERS modificado considerou os seguintes parâmetros: linearidade, seletividade, limite de quantificação (LOQ), limite de quantificação (LOD), exatidão (recuperação) e precisão (repetibilidade e precisão intermediária), estando de acordo com as orientações da ANVISA (2017).

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

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

2.5.2 Estudo de recuperação

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

2.6 Condições cromatográficas

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

Para operação do sistema cromatográfico, usou-se eluições isocráticas com fluxo de 0,3 mL min^{-1} , volume de injeção de 5 μL e a temperatura do amostrador automático de 15 °C. O solvente utilizado na fase móvel foi água com 0,1 % de ácido fórmico e acetonitrila na proporção de 30:70, utilizando uma temperatura de 40 °C no forno da coluna.

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

Os seguintes parâmetros foram utilizados para a análise LC-MS/MS: tensão de interface de 4,5 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. Para confirmação da seletividade do método, foram consideradas as transições de MRN (m/z) e a ausência de sinais dos compostos interferentes da matriz no mesmo tempo de retenção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (APÊNDICE II).

2.7 Análise Estatística

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Lixiviação do diuron isolado e em misturas binárias e ternária

3.1.1 Latossolo Vermelho (LVd)

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

A baixa solubilidade do diuron e a maior afinidade da molécula com compostos hidrofóbicos permite que o diuron fique retido nas camadas mais superficiais do solo, resultando em baixa lixiviação no perfil do solo (Liu et al., 2010; Mendes et al., 2016). Além disso, o LV é um solo muito intemperizado, que apresenta maior teor de argila, favorecendo a ocorrência de processos adsorptivos, tais como a montmorilonita (Figura 3), mineral de argila expansivo, que tem uma grande área de superfície interna devido ao seu espaço entre camadas, o que fornece espaço considerável para o armazenamento de compostos orgânicos

(Liu et al., 2018). Estudos indicaram que os minerais argilosos expansivos atuam como excelentes adsorventes naturais nos sedimentos devido a seus locais estruturais ativos, como cátions trocáveis, superfícies hidrofóbicas e Si-OH (Cornejo et al., 2008).

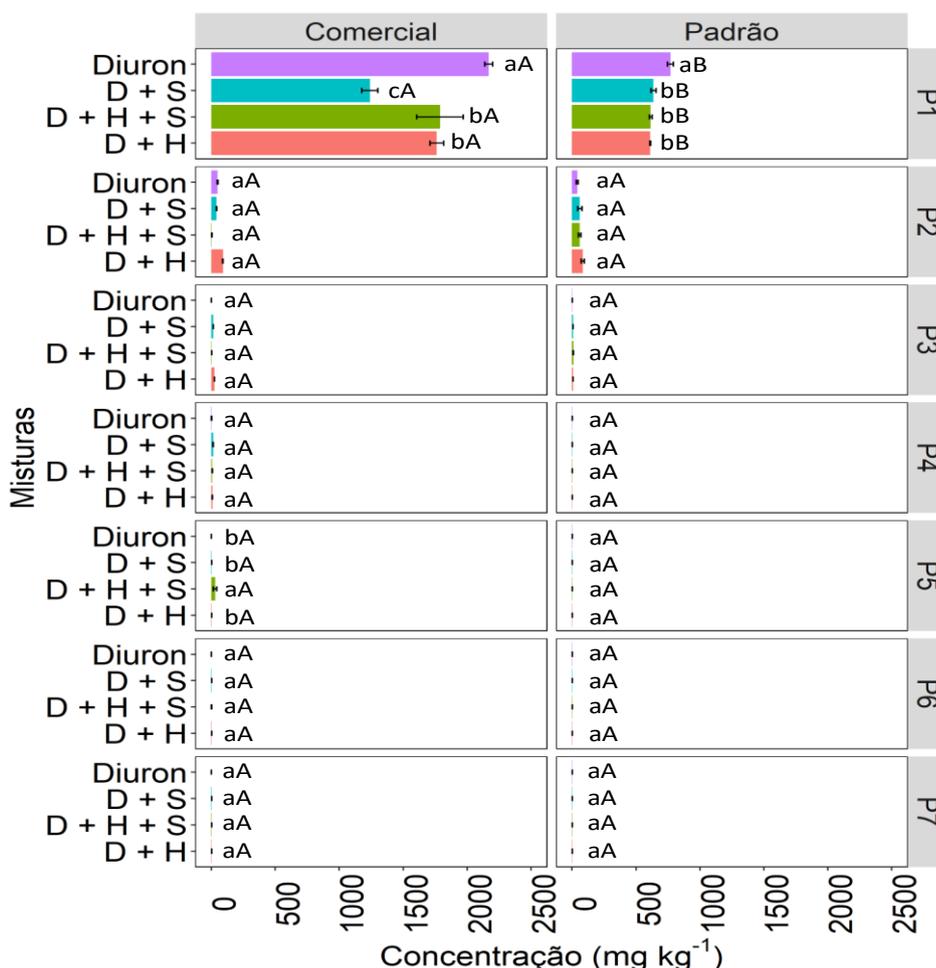


Figura 3 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).

3.1.2 Cambissolo Háplico (CX)

A lixiviação do diuron no Cambissolo Háplico (CX) foi afetada entre o diuron isolado comparado com as misturas binárias e ternária, tanto na formulação comercial quanto no padrão (Figura 4). O diuron isolado apresentou comportamento semelhante na P1 entre as formulações comercial e padrão, verificando maior concentração desta molécula na comparação com as misturas. No entanto, nas misturas da formulação comercial da P1, observaram-se valores superiores quando comparada às misturas da formulação padrão. Na formulação comercial da P1, o diuron isolado apresentou maior concentração ($1.611,05 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido da mistura D + S ($1.239,15 \text{ mg kg}^{-1}$) e das misturas D + H + S e D + H com

1.150,13 e 1.099,21 mg kg⁻¹, respectivamente. Na formulação padrão, o diuron isolado apresentou maior concentração (1.500,08 mg kg⁻¹), seguido pelas misturas D + S (912,40 mg kg⁻¹) e D + H + S (850,51 mg kg⁻¹) e por último a mistura D + H, que apresentou 627,32 mg kg⁻¹, que corresponde a uma redução de 58,18 % comparado ao diuron isolado. Na P2 não houve diferença estatística entre o diuron isolado nas formulações comercial e padrão. No entanto, quando se compara as misturas, observa-se que na formulação comercial a lixiviação do diuron foi mais evidente nessa camada P2 em comparação à formulação padrão. Comportamento similar foi observado nas profundidades P3 e P4, evidenciando que na formulação comercial o diuron tende a lixiviar mais do que a formulação padrão, especialmente quando aplicados na forma de misturas binárias e ternária. Da profundidade P5 a P7, não foi encontrada mais a presença do diuron, tanto na aplicação isolada quanto nas misturas, para os dois tipos de formulações.

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

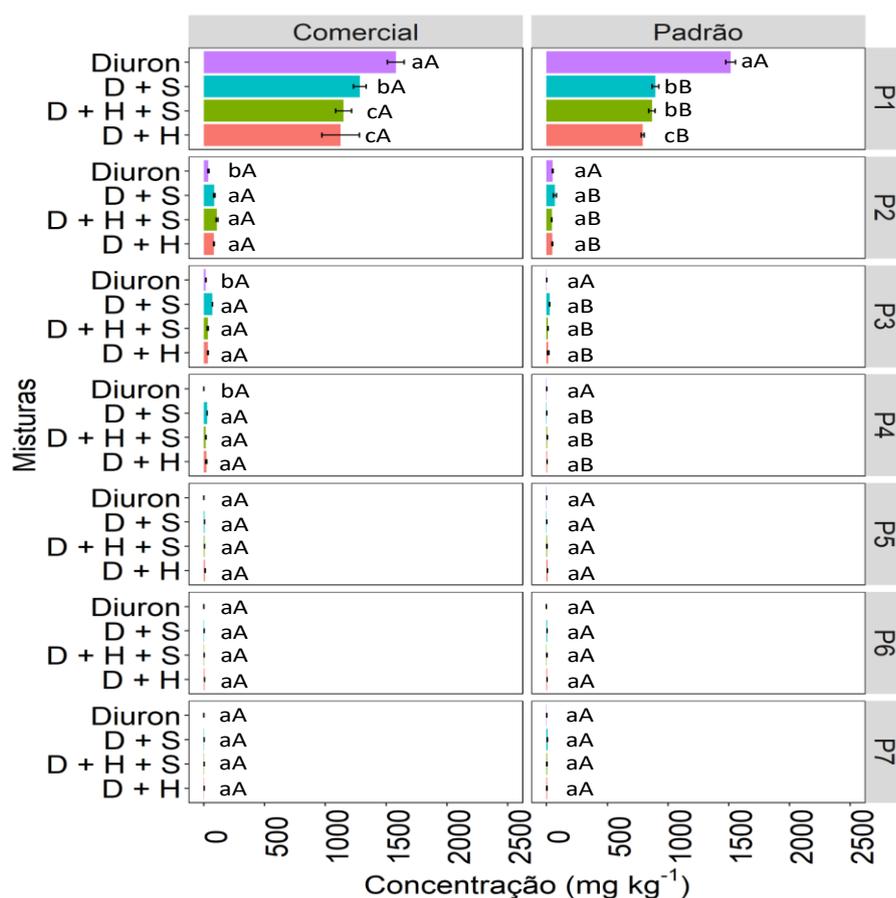


Figura 4 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).

3.1.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

A maior concentração do diuron isolado e nas misturas binárias e ternária foi observada na formulação comercial, em comparação com a formulação padrão (Figura 5). Na P1, foi observada maior concentração do diuron isolado e em misturas na formulação comercial, comparada com a formulação padrão. Dentro da formulação comercial, a concentração do diuron isolado ($1.958,3 \text{ mg kg}^{-1}$) se sobressaiu das formulações em mistura, seguida pela mistura D + H ($1.811,5 \text{ mg kg}^{-1}$), D + S ($1.723,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e D + H + S ($1.415,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Na formulação padrão, foi constatado que na P1 houve predominância da concentração do diuron isolado ($1.243,7 \text{ mg kg}^{-1}$) com relação às combinações binárias e ternária, seguida pela mistura D + H ($1.136,8 \text{ mg kg}^{-1}$), D + S ($853,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e D + H + S ($761,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Na P2, a concentração do diuron isolado apresentou comportamento semelhante nas formulações comercial e padrão. No entanto, nas misturas verificou-se que a formulação comercial apresentou maiores concentrações do que na formulação padrão. Dentro da formulação comercial, os herbicidas D + S e D + H + S foram mais lixiviados na

P2 que o diuron isolado e a mistura D + H. Para a formulação padrão, todas as concentrações de diuron da P2, tanto aplicada na forma isolada quanto em misturas, tiveram o mesmo comportamento. Na P3, apenas a mistura ternária da formulação comercial apresentou maior concentração do que na formulação padrão, e os demais herbicidas aplicados se comportaram de maneira semelhante. O diuron isolado teve comportamento igual entre as formulações comercial e padrão na P4, ao passo que as misturas da formulação comercial apresentaram concentrações superiores que na formulação padrão. Nas demais profundidades (P5 – P7), não foi verificada presença do diuron isolado e em misturas nas formulações comercial e padrão.

O destino ambiental dos herbicidas no solo é influenciado pela solubilidade da substância ativa na água (Langeron et al., 2014). Neossolos Quartzarênicos (RQ) são considerados ecologicamente frágeis, por apresentarem baixa capacidade de retenção de água e nutrientes (Zuo et al., 2008). No entanto, a baixa lixiviação do diuron no RQ, para as camadas inferiores, pode ser explicada pelo elevado teor de matéria orgânica presente no solo (12,05 g kg⁻¹). Alguns estudos mostraram forte correlação entre a retenção do diuron e o conteúdo de matéria orgânica do solo (Dores et al., 2013). Além disso, a alta hidrofobicidade do diuron aumenta sua afinidade pelos locais de adsorção lipofílica na matéria orgânica (Das Chagas et al., 2020). Esse fato ocorre porque a matéria orgânica favorece a ocorrência de ligações de hidrogênio, devido à presença de grupos carboxílicos e fenólicos, elevando a estabilidade de adsorção do herbicida (Silva et al., 2014).

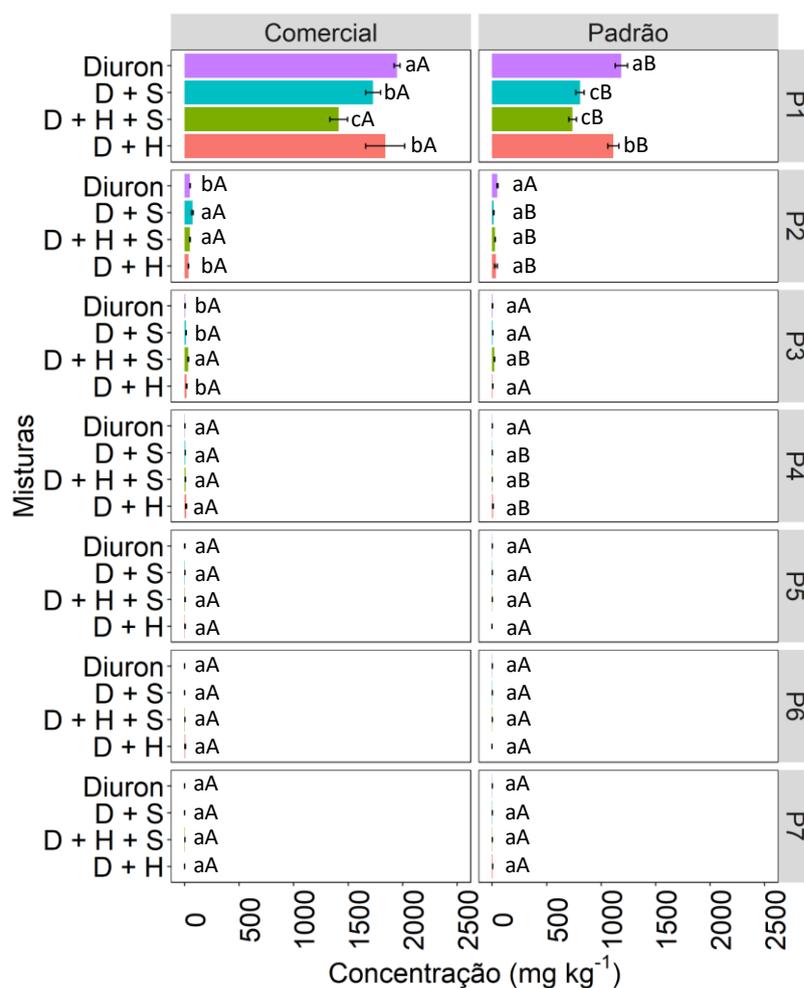


Figura 5 Lixiviação (mg kg^{-1}) do diuron isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo Quartzarênico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro da média ($n=3$).

3.2 Lixiviação do Hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária

3.2.1 Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd)

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

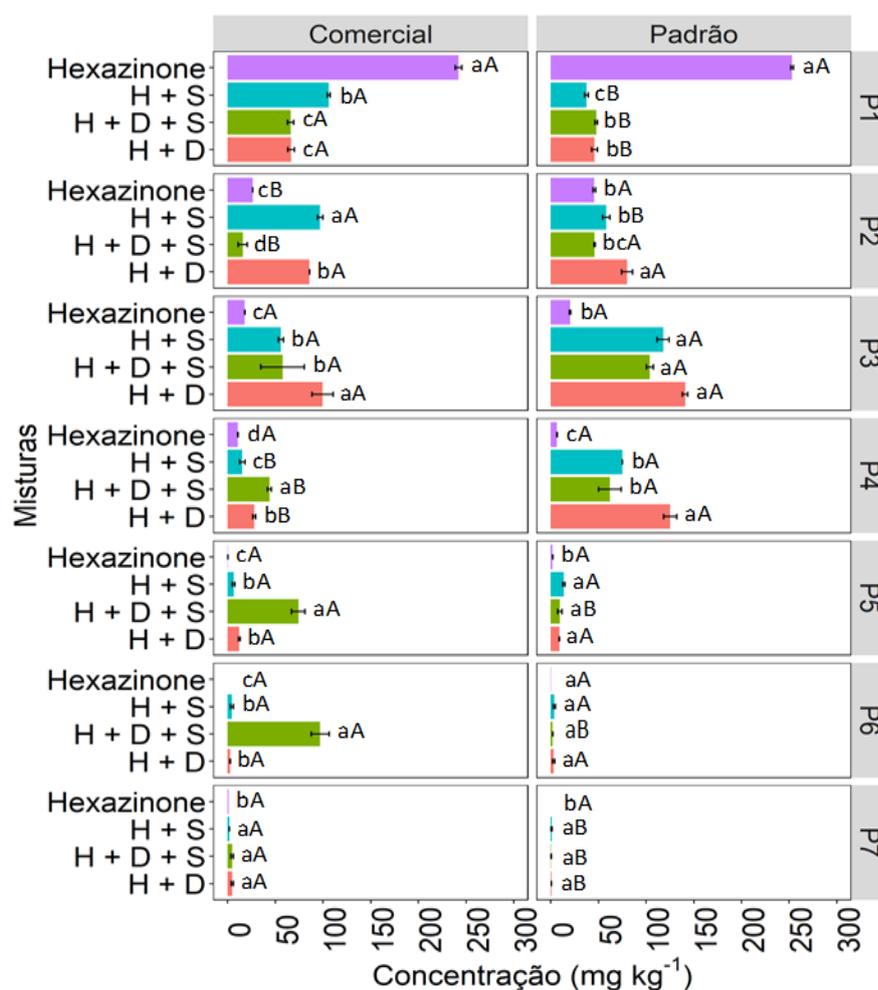


Figura 6 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).

Os atributos químicos e físicos do solo e do herbicida definem o processo de lixiviação. A alta solubilidade do hexazinone na água (33.000 mg L^{-1} a 25°C) agrava o risco de lixiviação deste herbicida (Dos Santos et al., 2019). Além disso, o pH do LV (4,7) utilizado neste estudo era maior do que o valor de pK_a de hexazinone (2,2), portanto o herbicida estava predominantemente na sua forma molecular na solução do solo, favorecendo sua lixiviação. A presença de diuron e sulfometuron-methyl aumentou a lixiviação de hexazinone. Estes herbicidas podem ter competido por sítios de sorção dos solos, deixando hexazinone mais disponível na solução e mais propenso à lixiviação. Mendes et al. (2016), avaliando a lixiviação do hexazinone em mistura com diuron e sulfometuron-methyl em solos com texturas contrastantes, encontraram uma recuperação percentual mais alta de hexazinone em relação à quantidade aplicada na camada de 0-0,20 m no solo de textura de argila arenosa

e 0,20-0,30 m no solo de textura de areia arenosa, mostrando a alta mobilidade desse herbicida no perfil do solo.

3.2.2. Cambissolo Háplico (CX)

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

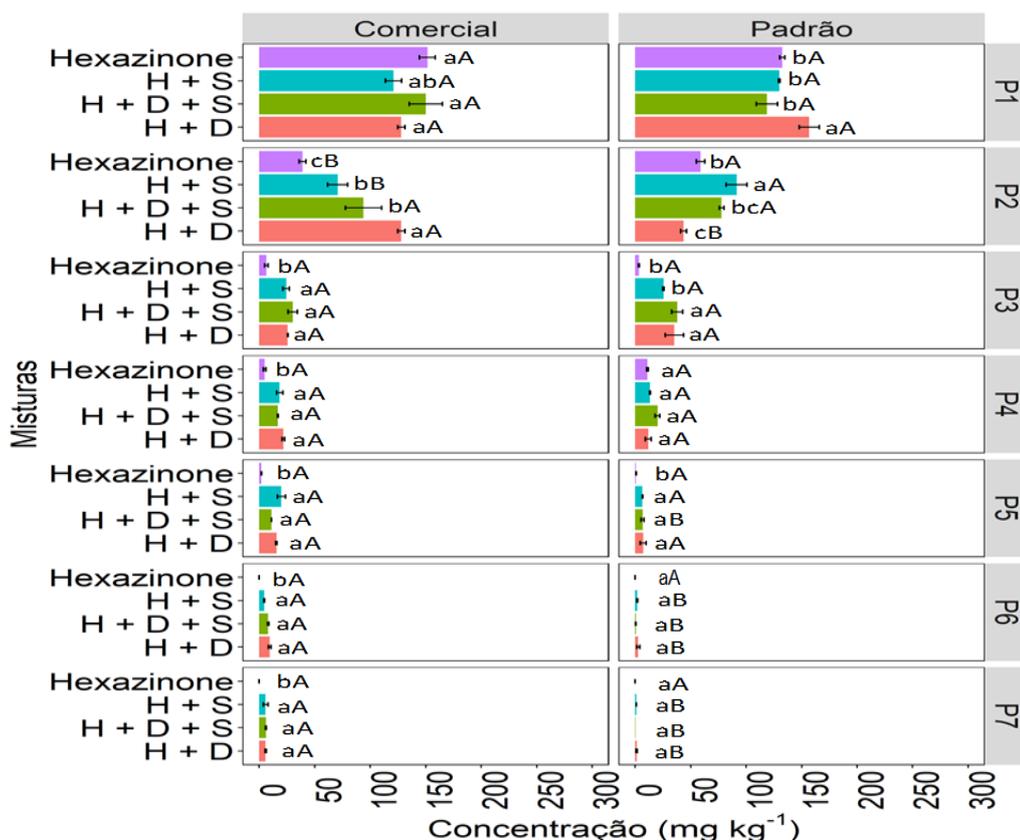


Figura 7 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média (n=3).

A maior lixiviação observada no CX para a formulação comercial comparada à formulação padrão possivelmente é resultante da inserção de aditivos na formulação comercial para aumentar a disponibilidade do ingrediente ativo na solução do solo, facilitando assim a absorção pelas plantas. Khan & Brown (2017) relataram que os aditivos de produtos, incluindo solventes, surfactantes, espalhantes e adesivos, podem ser incluídos como co-formulantes para melhorar o desempenho de uma substância ativa, modificando as características físicas e químicas da mistura de pulverização. Esses mesmos autores trabalhando com dois solos de York, Reino Unido verificaram maior lixiviação da propizamida utilizada da formulação comercial do que da técnica (padrão). Outros autores verificaram que os surfactantes de alquil poliglucosídeo (APG) usados como agentes espumantes aumentou a mobilidade de diuron e glifosato em colunas de lixiviação montadas com areia lavada (Cederlund & Börjesson, 2016).

3.2.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

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

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

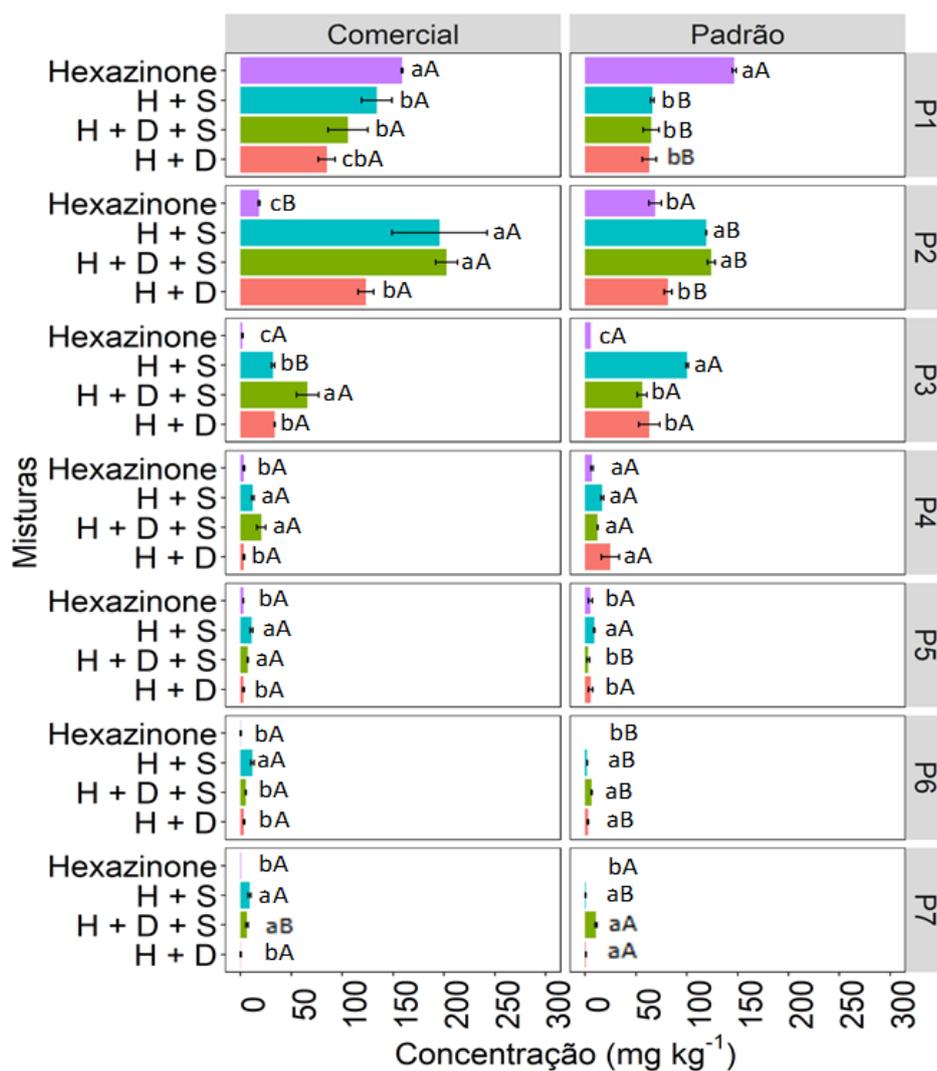


Figura 8 Lixiviação (mg kg^{-1}) do hexazinone isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra indicam o erro padrão da média ($n=3$).

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

3.3.1 Latossolo Vermelho (LV)

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

formulação. A mistura ternária D + H + S foi a que atingiu maiores profundidades de lixiviação para a formulação comercial, encontrando uma concentração de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ na P7 (30 – 35 cm), porém na formulação padrão essa mistura foi quantificada até a P4 (15 – 20 cm). A mistura binária S + D obteve maior concentração na P1 ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$) para a formulação comercial, sendo lixiviado em menores proporções até a P4 (15 – 20 cm) para as duas formulações estudadas.

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

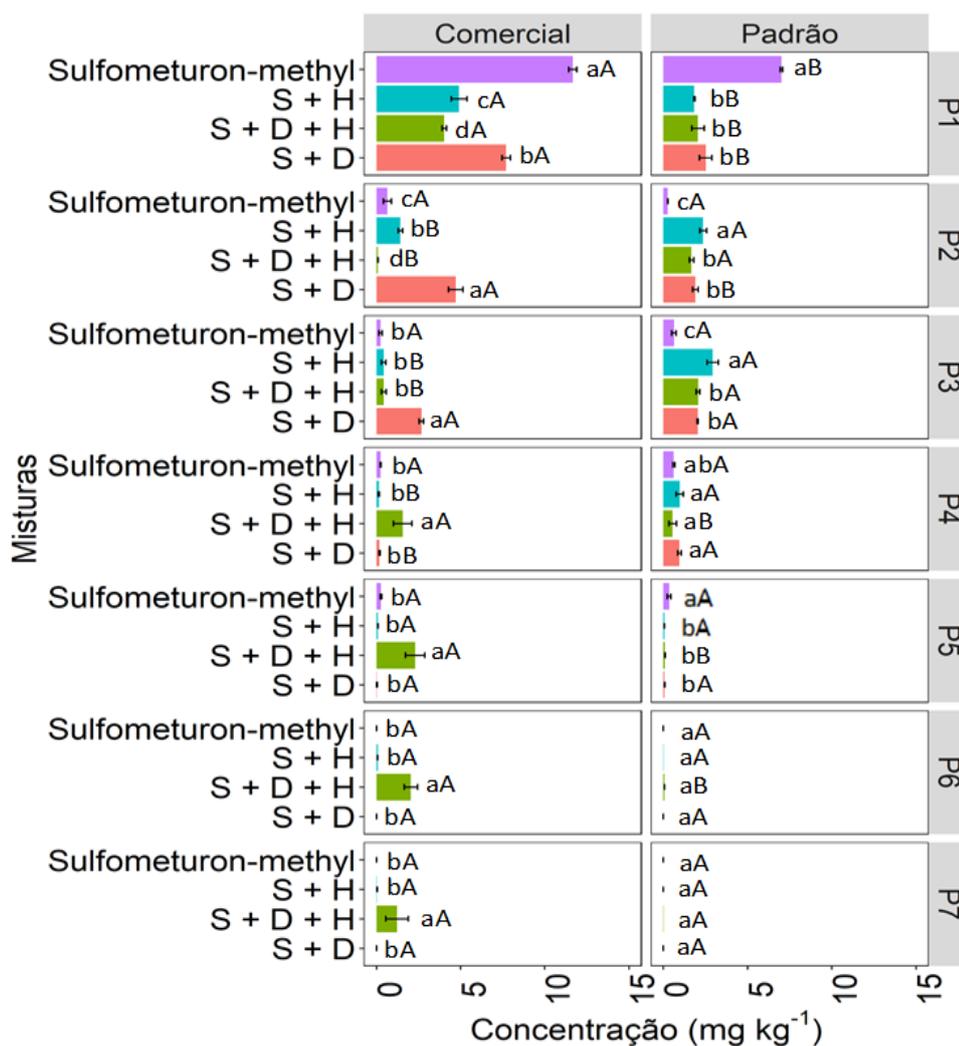


Figura 9 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Latossolo Vermelho. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra do erro padrão da média ($n=3$).

3.3.2 Cambissolo Háplico (CX)

A Figura 10 apresenta a lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e em misturas, aplicados em diferentes formulações (comercial e padrão) em um Cambissolo Háplico. Na P1 o sulfometuron-methyl isolado se sobressaiu das aplicações em mistura na formulação comercial, encontrando uma concentração de $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Já na formulação padrão, a mistura binária S + D foi a que se destacou, apresentando uma concentração de $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Na P2 as maiores concentrações de sulfometuron-methyl observadas na formulação comercial foram as aplicadas na mistura S + H ($6,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D + H ($4,8 \text{ mg kg}^{-1}$), na formulação padrão as maiores concentrações observadas foram nas misturas S + H ($3,9 \text{ mg kg}^{-1}$), S + D + H ($2,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D ($3,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Na P3 as concentrações de sulfometuron-methyl apresentaram comportamento semelhante entre e dentro das formulações comercial e padrão, seguindo a

seguinte ordem de concentração ($S + H > S + D + H > S + D > S$). O sulfometuron-methyl isolado e nas misturas foram detectados até a P7 nas duas formulações, no entanto foi observado que nas misturas contendo o hexazinone ($D + H$ e $D + H + S$) as concentrações foram mais acentuadas, especialmente na formulação comercial.

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

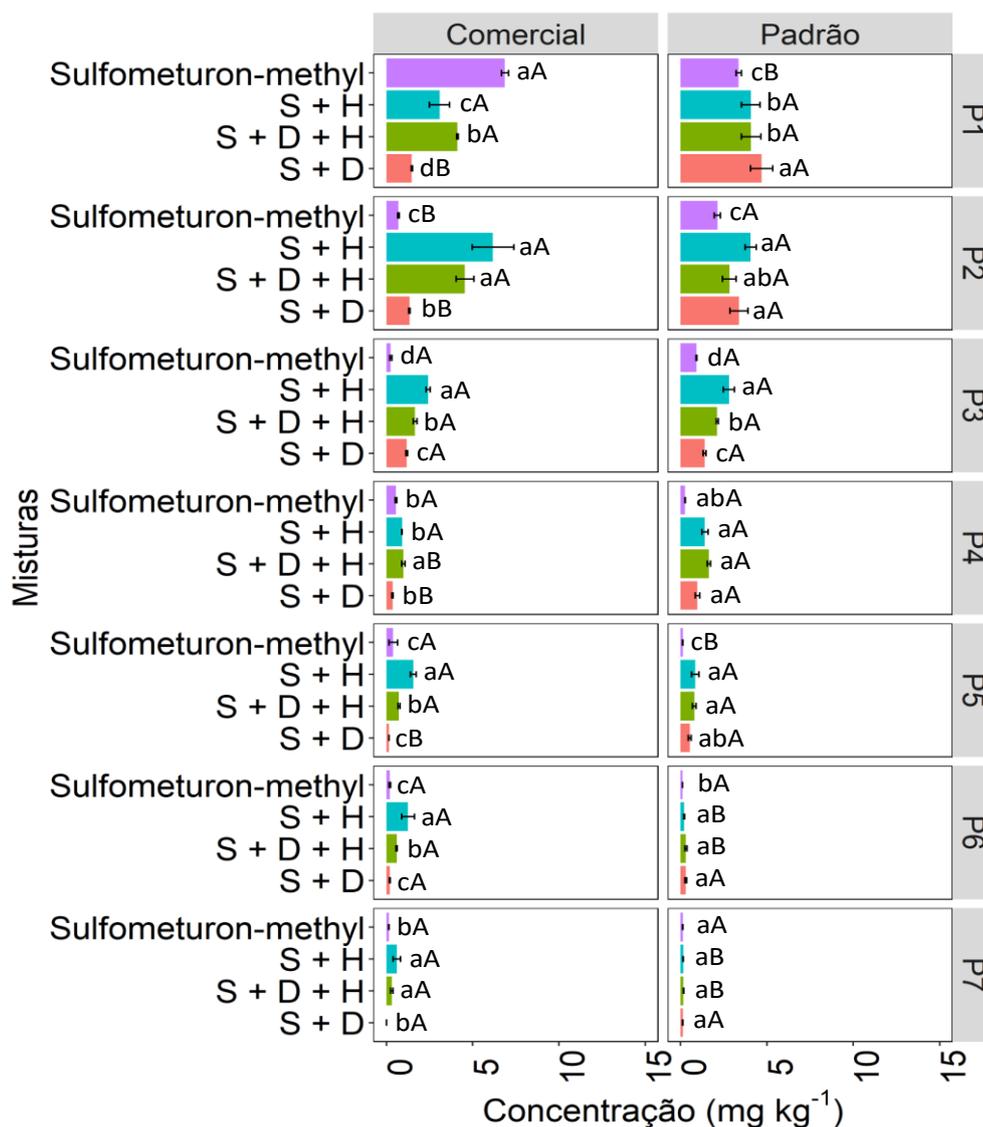


Figura 10 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Cambissolo Háplico. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barra de erro padrão da média ($n=3$).

3.3.3 Neossolo Quartzarênico (RQ)

Variações nas concentrações de sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas em duas formulações (comercial e padrão) foram verificadas em um Neossolo Quartzarênico (RQ) (Figura 11). A concentração de sulfometuron-methyl isolado quantificado na P1 foi maior na formulação comercial, apresentando $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$ comparada à formulação padrão, que apresentou $4,1 \text{ mg kg}^{-1}$. O sulfometuron-methyl apresentou comportamento distinto na camada mais superficial (P1) entre as formulações comercial e padrão. Na formulação comercial, o sulfometuron-methyl isolado e a mistura ternária (S + D + H) apresentaram concentrações superiores à mistura binária S + H e S + D, respectivamente, porém na mistura

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

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

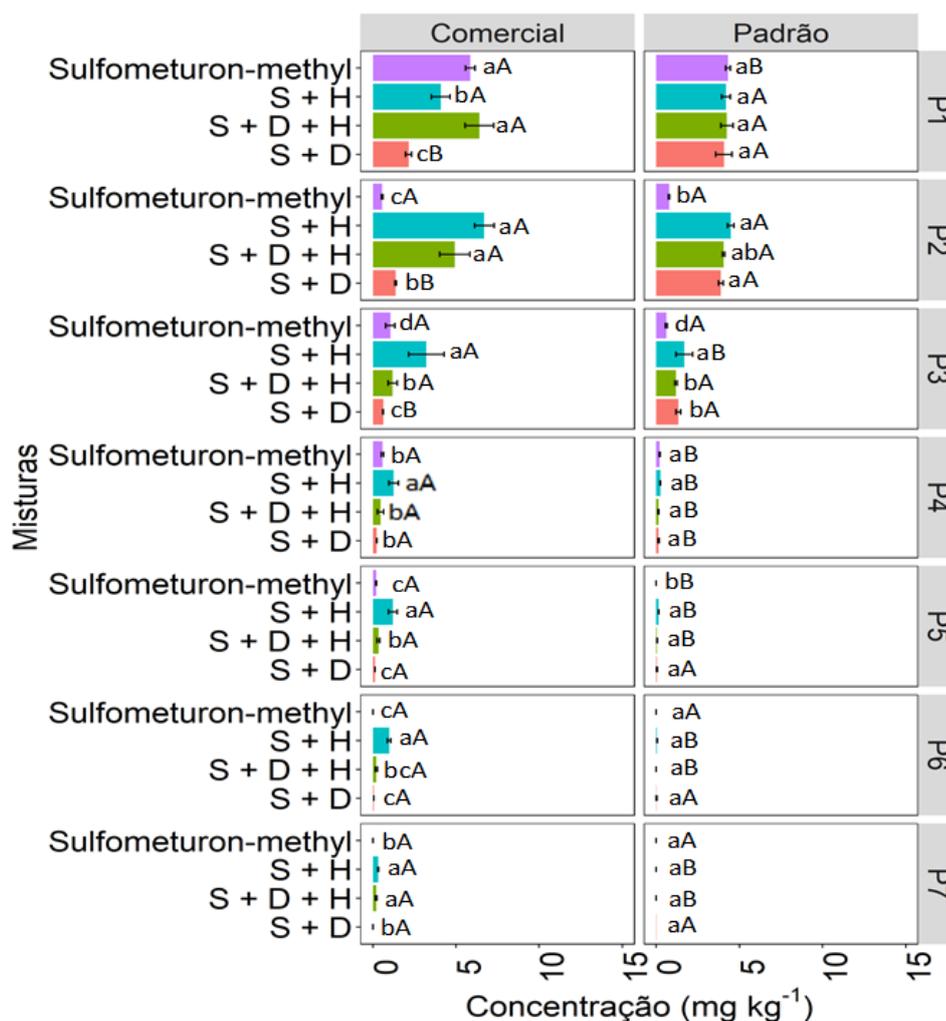


Figura 11 Lixiviação (mg kg^{-1}) do sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária para a formulação comercial e padrão no Neossolo. Letras minúsculas comparam as médias entre as misturas e letras maiúsculas comparam as formulações. Barras indicam o erro padrão da média ($n=3$).

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

4 CONCLUSÃO

O diuron isolado e suas misturas binárias (D + H e D + S) e ternária (D + H + S) apresentou pouca mobilidade nos três solos estudados: Latossolo Vermelho, Cambissolo Háplico e Neossolo Quartzarênico, detectando maiores concentrações na camada mais superficial (0 – 5 cm) para as formulações comercial e padrão, com concentração mais

pronunciada na formulação comercial. A lixiviação do hexazinone é maior em combinações binárias e ternária quando comparado ao herbicida isolado, com tendência a percolar até maiores profundidades no LV, CX e RQ para as duas formulações estudadas, com evidência mais acentuada para a mistura ternária da formulação comercial aplicada no LV. O sulfometuron-methyl em mistura apresenta maior lixiviação comparada à aplicação isolada no LV, CX e RQ, com maior evidência para as misturas contendo hexazinone na formulação comercial. Os herbicidas comerciais usados em campos agrícolas apresentam maior mobilidade nos solos comparado aos herbicidas com formulação padrão (grau analítico), apresentando maior risco de contaminação das águas subterrâneas.

5 REFERÊNCIAS

- AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2020. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>, Acesso em: 8 Abril. 2020.
- Azcarate, M. P.; Montoya, J. C.; Koskinen, W.C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.
- Bartlett, M. S. The effect of standardization on a χ^2 approximation in factor analysis. *Biometrika*, v. 38, n. 3/4, p. 337-344, 1951.
- Britto, F. B.; Vasco, A. N.; Pereira, A. P.; Júnior, A. V.; Nogueira, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390, 2012.
- Cederlund, H.; Börjesson, E. Hot foam for weed control—Do alkyl polyglucoside surfactants used as foaming agents affect the mobility of organic contaminants in soil? *Journal of hazardous materials*, v. 314, p. 312-317, 2016.
- Chen, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks: Geological Survey Occasional Paper 21. Bloomington, Indiana Geological Survey Report. p. 67, 1977.
- Cornejo, J.; Celis, R.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, v. 43, n. 2, p. 155-175, 2008.
- Das Chagas, P. S. F., De Freitas Souza, M.; Freitas, C. D. M.; De Mesquita, H. C.; Silva, T. S.; Dos Santos, J. B.; De Jesus Passos, A. B. R.; De Medeiros, R. C. A.; Silva, D. V. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. *Catena*, v. 188, p. 104440, 2020.
- Dores, E. F.; De Souza, L.; Villa, R. D.; Pinto, A. A. Assessment of metolachlor and diuron leaching in a tropical soil using undisturbed soil columns under laboratory conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 2, p. 114-121, 2013.
- Dos Reis, F. C.; Tornisielo, V. L.; Pimpinato, R. F.; Martind, B. A.; Victória Filho, R. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- Dos Santos, L. O. G.; De Freitas Souza, M.; Das Chagas, P. S. F.; Da Teófilo, T. M. S.; Formiga, M. A. P.; De Medeiros, R. C. A.; Silva, D. V. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. *Environmental monitoring and assessment*, v. 191, n. 11, p. 671, 2019.
- El-Nahhal, Y.; Hamdona, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 22, n. 1, p. 17-25, 2017.
- FAO—Food and Agriculture Organization of the United Nations—FAOSTAT. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>, Acesso em: 14 Maio 2020.

Flores-Céspedes, F.; Daza-Fernández, I.; Villafranca-Sánchez, M.; Fernández-Pérez, M.; Morillo, E.; Undabeytia, T. Lignin and ethylcellulose in controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in light-textured soils. *Journal of hazardous materials*, v. 343, p. 227-234, 2018.

Földényi, R.; Tóth, Z.; Samu, G.; Érsek, C.; Study of sorption of two sulfonylurea type of herbicides and their additives on soils and soil components. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 9, p. 758-766, 2013.

Hasenbein, S.; Lawler, S. P.; Connon, R. E. An assessment of direct and indirect effects of two herbicides on aquatic communities. *Environmental toxicology and chemistry*, v. 36, n. 8, p. 2234-2244, 2017.

Khan, M. A.; Brown, C. D. Influence of commercial formulation on the sorption and leaching behaviour of propyzamide in soil. *Science of The Total Environment*, v. 578, p. 158-166, 2017.

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

Langeon, J.; Blondel, A.; Sayen, S.; Hénon, E.; Couderchet, M.; Guillon, E. Molecular properties affecting the adsorption coefficient of pesticides from various chemical families. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 16, p. 9727-9741, 2014.

Liu, H.; Yuan, P.; Liu, D.; Bu, H.; Song, H.; Qin, Z.; He, H. Pyrolysis behaviors of organic matter (OM) with the same alkyl main chain but different functional groups in the presence of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 153, p. 205-216, 2018.

Liu, Y.; Xu, Z.; Wu, X.; Gui, W.; Zhu, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of hazardous materials*, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

Mendes, K. F.; Inoue, M. H.; Goulart, M. O.; Pimpinato, R. F.; Tornisielo, V. L. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.

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

Orlando, J. L.; Mcwayne, M.; Sanders, C.; Hladik, M. Dissolved pesticide concentrations entering the Sacramento–San Joaquin Delta from the Sacramento and San Joaquin Rivers, California, 2012–13. *US Geological Survey Data Series*, v. 28, 2014.

Oukali-Haouchine, O.; Barriuso, E.; Mayata, Y.; Moussaoui, K. M. Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. *Environmental monitoring and assessment*, 185(5), 4107-4115, 2013.

Pang, N.; Wang, T.; Hu, J. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food chemistry*, v. 190, p. 793-800, 2016.

Pesticide Properties Database PPDB, University of Hertfordshire, 2020. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>, Acesso em: 8 Abril 2020

Pose-Juan, E.; Rial-Otero, R.; Paradelo, M.; López-Periago, J. E. Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide “Switch” on the adsorption of their active ingredients: Cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard. *Journal of hazardous materials*, v. 193, p. 288-295, 2011.

Prado, B.; Duwig, C.; Hidalgo, C.; Müller, K.; Mora, L.; Raymundo, E.; Etchevers, J. D. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, v. 232, p. 628-639, 2014.

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

Reis, F. C. D.; Tornisielo, V. L.; Martins, B. A.; Souza, A. J. D.; Andrade, P. A. M. D.; Andreote, F. D.; Silveira, R. F.; Victória Filho, R. Respiration induced by substrate and bacteria diversity after application of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl alone and in mixture. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 54, n. 7, p. 560-568, 2019.

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

Schuler, L. J.; Rand, G. M. Aquatic risk assessment of herbicides in freshwater ecosystems of south Florida. *n*, v. 54, n. 4, p. 571-583, 2008.

Shapiro, S. S.; Wilk, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, v. 52, n. 3/4, p. 591-611, 1965.

Silva, A. A.; D’Antonio, L.; Vivian, R.; Oliveira Jr, R.S. Comportamento de herbicidas no solo. In: Monquero PA, editor. *Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas*. São Carlos: RiMa, 2014.

Silva, T. S.; De Freitas Souza, M.; Da Silva Teófilo, T. M.; Dos Santos, M. S.; Porto, M. A. F.; Souza, C. M. M.; Dos Santos, J. B.; Silva, D. V. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. *Chemosphere*, v. 236, p. 124333, 2019.

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

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

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

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

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

Zuo, X.; Zhao, H.; Zhao, X.; Zhang, T.; Guo, Y.; Wang, S.; Drake, S. Spatial pattern and heterogeneity of soil properties in sand dunes under grazing and restoration in Horqin Sandy Land, Northern China. *Soil and Tillage Research*, v. 99, p. 202-212, 2008.

APÊNDICES

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

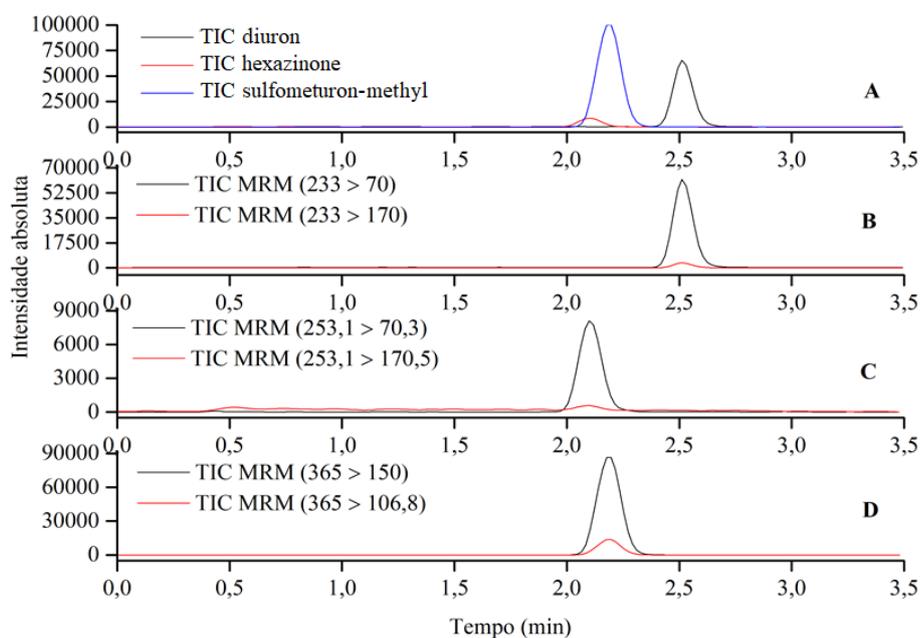
Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)	MRM ^a transição m/z	DP ^b (V)	CE ^c (V)
Diuron	2,514	233,0 > 72,0	28	19	233,0 > 160,0	29	25
Hexazinone	2,103	253,1 > 70,3	29	54	253,1 > 170,5	16	30
Sulfometuron-methyl	2,188	365 > 150,0	28	17	365,0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

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

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



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

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

Limite de detecção (LOD), Limite de Quantificação (LOQ), Desvio padrão relativo (RSD).

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

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

Desvio padrão relativo (RSD).

COMO A INTERAÇÃO ENTRE OS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL AFETA O DESTINO FINAL DESSAS MOLÉCULAS NO SOLO

RESUMO

Misturas de herbicidas são frequentemente usadas para controle de plantas daninhas em cultivos agrícolas em todo o mundo, mas o comportamento destas misturas no ambiente ainda é pouco conhecido. Ensaios de laboratório e casa de vegetação foram conduzidos para estudar a interação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas binárias e ternária nos processos de sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação no solo. Um novo índice do risco de lixiviação desses herbicidas também foi proposto. O estudo de sorção e dessorção foi realizado pelo método “*Batch Equilibrium*”. A degradação dos herbicidas foi avaliada durante 180 dias para determinação do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Os ensaios de lixiviação foram conduzidos em colunas de solo. Os herbicidas isolados e em misturas foram quantificados por Cromatografia Líquida de Ultra Eficácia acoplada ao Espectrômetro de Massas. O diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em misturas binárias e ternária têm menor capacidade de sorção e maior dessorção quando comparado a esses herbicidas isolados. A degradação do diuron isolado é mais lenta, com tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) = 101 dias em comparação com as misturas ($t_{1/2}$ entre 44 e 66 dias). Para o hexazinone e sulfometuron-methyl, a taxa de degradação é menor nas misturas ($t_{1/2}$ acima de 26 e 16 dias), com efeito mais pronunciado nas misturas com a presença do diuron ($t_{1/2}$ = 47 e 56 e 17 e 22 dias). As misturas binárias e ternária do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl promoveram maior transporte em profundidade (com os três herbicidas quantificados até a profundidade P4, P7 e P7, respectivamente) em comparação à aplicação destes herbicidas isolados (quantificados até a profundidade P2, P4 e P5). O novo índice proposto para estimar o potencial de lixiviação, considerando a dessorção e a solubilidade dos herbicidas, permitiu uma avaliação mais rigorosa do risco de lixiviação desses pesticidas, com o hexazinone e sulfometuron-methyl apresentando maior risco de contaminação de águas subterrâneas.

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

HOW THE INTERACTION BETWEEN THE HERBICIDES DIURON, HEXAZINONE AND SULFOMETURON-METHYL AFFECTS THE FINAL DESTINATION OF THESE MOLECULES IN THE SOIL

ABSTRACT

Herbicide mixtures are often used to control weeds in agricultural crops worldwide, but the behavior of these mixtures in the environment is still poorly understood. Laboratory and greenhouse tests were conducted to study the interaction of the herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl applied alone and in binary and ternary mixtures in the processes of sorption, desorption, half-life and leaching in soil. A new index of the risk of leaching of these herbicides has also been proposed. The sorption and desorption study was carried out using the Batch Equilibrium method. The degradation of the herbicides was evaluated during 180 days to determine the half-life ($t_{1/2}$). The leaching test was conducted in soil columns. The herbicides isolated and in mixtures were quantified by ultra High performance liquid chromatography coupled to the Mass Spectrometer. The herbicides diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl in binary and ternary mixtures have less sorption capacity and greater desorption when compared to these herbicides isolated. Degradation of diuron isolated is slower, with half-life ($t_{1/2}$) = 101 days compared to mixtures ($t_{1/2}$ between 44 and 66 days). For hexazinone and sulfometuron-methyl, the rate of degradation is lower in mixtures ($t_{1/2}$ over 26 and 16 days), with a more pronounced effect in mixtures with the presence of diuron ($t_{1/2}$ = 47 and 56 and 17 and 22 days). The binary and ternary mixtures of diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl promoted greater transport in depth (with the three herbicides quantified to depth P4, P7 and P7, respectively) compared to the application of these isolated herbicides (quantified to depth P2, P4 and P5). The new index proposed to estimate the leaching potential, considering the desorption and solubility of the herbicides, allowed a more rigorous assessment about the risk of leaching of these pesticides, with hexazinone and sulfometuron-methyl presenting higher risk of groundwater contamination.

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

1 INTRODUÇÃO

Herbicidas são extensamente utilizados para o controle de plantas daninhas no mundo inteiro, especialmente em monoculturas como a cana-de-açúcar (Barchanska et al., 2017; Jonsson et al., 2019). A utilização frequente desses compostos aumentou a preocupação ambiental com relação ao destino desses pesticidas, principalmente quando utilizados em misturas (Munira et al., 2018). Misturas de herbicidas têm sido adotadas preferencialmente pelos produtores, pois esta prática aumenta a eficiência, amplia o espectro de controle das plantas daninhas e reduz os custos de aplicação (Joseph et al., 2018 Webster et al., 2018).

As formulações das misturas entre os herbicidas diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2-4(1H,3H) dione] e sulfometuron-methyl {methyl 2-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) carbamoyl sulfamoyl] benzoate} são bastante utilizadas nos cultivos de cana-de-açúcar do Brasil (Reis et al., 2019). Esses herbicidas podem ser comercializados isolados ou em misturas formuladas em combinações binárias e ternária. São herbicidas recomendados para o controle de plantas daninhas gramíneas, folhas largas e perenes em pré e pós-emergência inicial (PPDB, 2020). A formulação com os três herbicidas (FRONT®) é indicada apenas para controle de plantas daninhas em pré-emergência (AGROFIT, 2021).

O diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl apresentam propriedades físicas e químicas diferentes, esperando-se, portanto, comportamentos variados no solo. Esses herbicidas apresentam de médio a longo período residual no solo e, dependendo das condições edafoclimáticas, a meia-vida do diuron em solos pode variar entre 35 a 92 dias (Shareef et al., 2014; Almeida et al., 2020), hexazinone (20 a 115 dias) (Wang et al., 2012; Calegari et al., 2018) e sulfometuron-methyl (36 a 55 dias) (Alvarez et al., 2021). Existe um risco ambiental associado a herbicidas com maior período residual no solo (Passos et al., 2018; Das Chagas et al., 2019) porque um herbicida exposto por mais tempo a eventos como chuva pode lixiviar no perfil do solo, contaminando fontes de águas subterrâneas. Esse fato é ainda mais agravante quando o herbicida apresenta alta solubilidade em água (Neto et al., 2017; Passos et al., 2019), como o hexazinone (33,000 mg L⁻¹ a 25 °C) (PPDB, 2020).

A avaliação do efeito de misturas de herbicidas em solos e sua possível alteração nos principais processos que atuam no destino desses pesticidas (sorção, dessorção, persistência e lixiviação) aplicados simultaneamente são primordiais para o uso mais consciente e seguro desses produtos. Apesar de aumentar o espectro de controle de plantas daninhas, as misturas herbicidas geralmente contêm moléculas que apresentam maior persistência no ambiente (para controle das sementes que germinam em maior espaço de tempo) e maior mobilidade

(para controle do banco de sementes em profundidade). Considerando esses fatores e os diferentes tipos de solo, além das condições climáticas cada vez mais heterogêneas, a aplicação de herbicidas em misturas pode causar danos em culturas subsequentes sensíveis e também pode potencializar o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Carneiro et al., 2020).

Poucos estudos na literatura têm reportado o comportamento de herbicidas em formulações misturadas e quando o fazem, os resultados encontrados não compararam os efeitos das misturas nos processos de sorção/dessorção, persistência e lixiviação desses pesticidas no solo. Por exemplo, a sorção e dessorção do diuron isolado e em mistura com o hexazinone foi comparada em diferentes solos e foi constatado que a sorção foi semelhante, mas a disponibilidade do diuron foi maior na mistura do que no diuron isolado (Takeshita et al., 2019). O estudo e comparação de todos esses processos podem trazer informações mais ricas e detalhadas do complexo comportamento dessas moléculas no ambiente.

Atualmente alguns modelos matemáticos também são utilizados para avaliar o destino de pesticidas no ambiente e para ajudar a entender a complexa interação desses compostos no solo. Na avaliação do risco de lixiviação e potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas, o índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score Index*) e o AFR (*Attenuation Factor Approach*) são bastante empregados. Esses dois modelos avaliam o potencial de lixiviação relativo usando apenas as propriedades de pesticidas medidas, o tempo de meia-vida e o coeficiente de sorção normalizado do carbono orgânico do solo (Gustafson, 1989; Dusek et al., 2011). Assim, a capacidade desses modelos em prever o destino de pesticidas nos solos é limitada, principalmente porque os solos apresentam grande variabilidade nos seus atributos. Dessa forma, a proposta de um novo índice para estimar o potencial de lixiviação, considerando a dessorção e a solubilidade no modelo de estimação, pode permitir uma avaliação mais precisa e segura do risco de lixiviação de pesticidas. No entanto, para propor esse modelo é necessário conhecer os processos de sorção, dessorção e meia-vida dos pesticidas. Assim, este estudo foi conduzido para: (1) avaliar a capacidade de retenção (sorção/dessorção), tempo de meia-vida e lixiviação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas binárias e ternária no solo e (2) propor um novo modelo e classificação para estimar o risco de contaminação desses herbicidas isolados e misturados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do solo

O solo utilizado no estudo foi um Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), coletado no estado do Rio Grande do Norte, Brasil, com coordenadas geográficas de 5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O. A escolha desta classe de solo foi baseada em sua representatividade dentro das regiões canavieiras do Brasil. A coleta do solo foi realizada na profundidade de 0 a 20 cm em local sem histórico de aplicação de herbicidas (Figura 12). As amostras do solo foram secas ao ar e peneiradas (< 2 mm) para determinação das propriedades físicas e químicas (Tabela 2), de acordo com Teixeira et al. (2017). Os minerais da fração argila (mineralogia) foram caracterizados 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) com emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre. O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA, sendo aplicada uma velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) utilizada foi de 5 a 65°. Os picos dos minerais de argila foram identificados utilizando o programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases foram identificadas de acordo com Chen (1977) (Tabela 2).

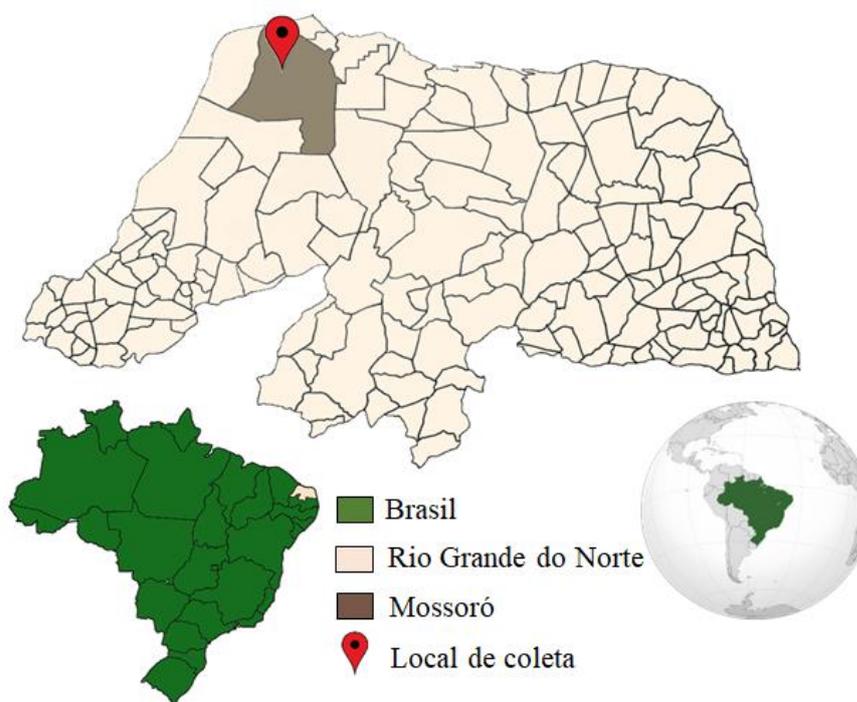


Figura 12 Local de coleta das amostras do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

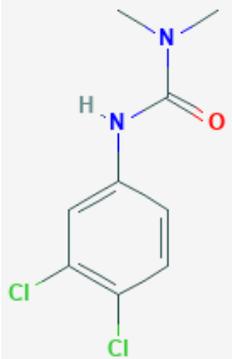
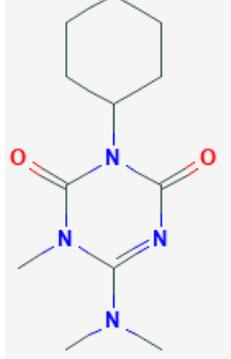
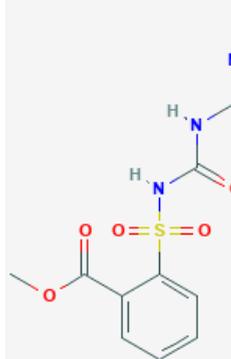
Tabela 2 Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd) utilizado no estudo.

pH (H ₂ O)	MO g kg ⁻¹	P ---mg dm ⁻³ ---	K 55,5	Ca ⁺² 1,1	Mg ⁺² 0,2	Al ⁺³ 0,1	H+Al 1,6	CTC 3,7	V 48,0	m 6,0
				----- (cmol _c dm ⁻³) -----			----- % -----			
4,7	9,2	5,1	55,5	1,1	0,2	0,1	1,6	3,7	48,0	6,0
Areia		Silte			Argila		Classe textural			
				----- (g kg ⁻¹) -----						
810		50			140		Franco arenosa			
Mineralogia										
Caulinita (Ct); Ilita (Il); Montimorilonita (Mt); Goetita (Gt); Hematita (Hm)										

2.2 Produtos químicos

Os padrões de referência do diuron e hexazinone foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich® (Saint Louis, MO, EUA), com pureza de 99,6 e 99,5%, respectivamente. O sulfometuron-methyl foi obtido da empresa Supelco (Bellefonte, PA, USA), com pureza de 99,5%. Estes herbicidas foram escolhidos devido ao seu amplo uso na área de produção de cana-de-açúcar. As estruturas químicas e algumas propriedades físicas e químicas destes herbicidas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 Propriedades físicas e químicas dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.

Propriedades dos herbicidas	Diuron	Hexazinone	Sulfometuron-methyl
Estrutura química			
Solubilidade em água a 25 °C	37,4 mg L ⁻¹	3,3 x 10 ⁴ mg L ⁻¹	244 mg L ⁻¹
Coeficiente	2,68	1,85	1,20

de partição octanol/água (Log Kow)			
pKa	13,6	2,2	5,2
Pressão de vapor (mPa)	$1,15 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	7.3×10^{-11}
Peso molecular	$233,09 \text{ g mol}^{-1}$	$252,31 \text{ g mol}^{-1}$	$364,40 \text{ g mol}^{-1}$
Área de superfície polar	$32,3 \text{ \AA}^2$	$56,2 \text{ \AA}^2$	136 \AA^2
Doadores/ace itadores de ligação de hidrogênio	2	4	9

Fonte: Adaptado de PPDB (2019).

2.3 Condução dos experimentos

2.3.1 Sorção e dessorção

2.3.1.1 Determinação da cinética de sorção

A cinética de sorção e dessorção dos herbicidas no solo foi determinada pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000) a uma temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Um volume de 10 mL da solução dos herbicidas diuron e hexazinone isolados e em misturas binárias e ternária na concentração de 1 mg L^{-1} foi preparado em CaCl_2 10 mM e adicionado em tubos Falcon contendo 2 g de solo isento de herbicida. Para o sulfometuron-methyl, uma alíquota de 20,0 mL da solução com este herbicida isolado e em misturas ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$, preparada em CaCl_2 10 mM) foi adicionada em tubos Falcon contendo 4 g de solo. Posteriormente, estes tubos foram agitados em agitador vertical em diferentes intervalos de tempo, variando de 0 - 1440 minutos (Silva et al., 2019). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g por sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado em membrana de Nylon de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ 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 e dessorção dos herbicidas no LVd estudado foi de aproximadamente 12 horas (dados não mostrados). Assim, o tempo de

12 horas foi estabelecido como o tempo de equilíbrio para os ensaios de sorção e dessorção. Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada herbicida isolado, nas misturas binárias e na mistura ternária.

2.3.1.2 Determinação dos coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd)

Nos ensaios da sorção, soluções de trabalho contendo o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas binárias e ternária foram preparadas a partir da solução estoque para cada herbicida, segundo as recomendações da OECD (2000). As soluções de trabalho foram preparadas em CaCl_2 10 mM nas seguintes concentrações: 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 mg L^{-1} para o diuron, 0,1; 0,22; 0,45; 1,0; 2,0; 3,5 e 7,0 mg L^{-1} para o hexazinone, e 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0, 1,5 e 3,0 mg L^{-1} para o sulfometuron-methyl. A escolha destas concentrações foi baseada na maior dose comercial recomendada (0,73, 0,45 e 0,8 mg L^{-1} para diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, respectivamente).

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

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

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

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

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

Kfs = Capacidade de sorção

Ns = Linearidade

Para determinação da dessorção dos herbicidas, foi realizada a remoção de todo o sobrenadante dos tubos Falcon usados nos ensaios de sorção. Logo após, uma alíquota de 10,0

mL de solução de CaCl₂ 10 mM isenta de herbicida foi adicionada aos tubos que continham o diuron e o hexazinone. Nos ensaios com sulfometuron-methyl, foi adicionada uma alíquota de 20,0 mL de solução de CaCl₂ 10 mM isenta de herbicida. Os tubos foram agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e logo depois, agitados verticalmente à temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas. O sobrenadante foi retirado, filtrado (0,22 µm) e analisado por LC-MS/MS, para medir a quantidade de cada herbicida extraível do solo. Todas as análises de sorção e dessorção foram realizadas em triplicata.

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

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

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

N_d = Linearidade

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

Eq. (3): $H = N_d/N_s$

Onde N_s e N_d são os coeficientes de sorção e dessorção de Freundlich, respectivamente.

2.3.2 Meia-vida

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

As unidades experimentais eram compostas por vasos com capacidade de 200 mL, revestidos com sacolas plásticas e preenchidos com 300 g de solo. Foram preparadas soluções contendo o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas de acordo com a dosagem comercial recomendada para cada herbicida. Em seguida, foi realizada a aplicação

destas soluções (8,1 mL de solução) nos vasos contendo o solo. Durante a condução do experimento, os vasos foram irrigados diariamente para umedecimento do solo até próximo à capacidade de campo. Em cada época de coleta, o solo contido nos vasos foi retirado, homogeneizado e uma amostra de 0,05 dm³ foi coletada para extração dos herbicidas.

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

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

Pseudo-primeira ordem

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

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

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

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

Pseudo-segunda ordem

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

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

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

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

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

2.3.3 Lixiviação

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

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

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

A leitura dos herbicidas nas amostras do lixiviado foi referente a cada hora de chuva simulada e coletada. Em microtubos de 1,5 mL foi colocado 1 mL da água lixiviada para centrifugação a 2.260 g por cinco minutos. Logo após, todo o sobrenadante foi retirado e

filtrado em filtros de Nylon (0,22 µm) para ‘vials’ e analisado por LC-MS/MS. As colunas de solo foram seccionadas longitudinalmente a cada 5 cm de profundidade (0-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15; 0,15-0,20; 0,20-0,25; 0,25-0,30; 0,30-0,35 m) após 24 horas da última chuva simulada para avaliação da capacidade de lixiviação dos herbicidas.

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

2.4 Condições cromatográficas e de espectrometria de massas

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

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

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

2.5 Validação do método de extração

Para avaliação da confiabilidade dos resultados fornecidos pelo método de extração dos herbicidas, foi realizada a validação do método por meio dos parâmetros de desempenho, seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e efeito matriz (ANVISA, 2017). A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas que foram obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ na matriz do solo. A linearidade para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi avaliada por níveis de calibração com concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50 e $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, preparadas por diluições sucessivas da solução de trabalho.

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados com base nos parâmetros da curva de calibração. O LOD e o LOQ foram três 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 foi calculada pelo desvio padrão relativo (RSD) para três medições consecutivas em três níveis de concentração (1, 10 e 100mg L^{-1}) de soluções contendo os padrões de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (APÊNDICE III).

2.5.1 Estudo de recuperação

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

2.6 Análise estatística

Os dados foram analisados no software RStudio (versão 3.6.1, Team R Core, 2019). Os coeficientes de sorção (K_f) e dessorção (K_{fd}) dos herbicidas isolados (diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl) e em misturas binárias diuron + hexazinone (D + H), diuron + sulfometuron-methyl (D + S), sulfometuron-methyl + hexazinone (S + H) e ternária diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl (D + H + S) foram comparadas quanto aos valores da raiz quadrada do erro médio (RMSE) e coeficiente de determinação (R²). Para os ensaios de

lixiviação, os dados foram comparados pelo intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). Os valores de meia-vida ($t_{1/2}$) foram calculados usando o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) e comparados quanto aos valores de RMSE, R^2 e teste akaike (AIC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Os dados da sorção e dessorção do diuron isolado em misturas binárias e ternária foram ajustados pelas isotermas de Freundlich (Figura 13). Os valores do coeficiente de determinação foram equivalentes a 0,99 e os valores da raiz quadrada do erro médio (RMSE) variaram entre 0,07 e 0,17 mg kg⁻¹ para a sorção do diuron (Tabela 4). Para as isotermas de dessorção, os valores de R^2 foram superiores a 0,90 e com RMSE inferior a 0,64 mg kg⁻¹ (Tabela 4), indicando que as curvas estimadas foram capazes de explicar os dados experimentais de sorção e dessorção do diuron isolado e em misturas. Os valores de linearidade (N_s) variaram entre 0,87 e 0,90 para a sorção do diuron isolado e em misturas, mostrando relação não linear entre as concentrações dos herbicidas em equilíbrio e a quantidade sorvida no solo. Esse comportamento mostra que as isotermas de sorção são classificadas como curvas tipo L (convexas), sugerindo saturação progressiva do solo com o aumento da concentração dos herbicidas (Yavari et al., 2020).

O diuron isolado apresentou maior Kfs (10,67 mg^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) comparado às misturas D + H (8,55 mg^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}), D + S (7,67 mg^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) e D + H + S (7,57 mg^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) (Tabela 4). A menor sorção do diuron foi observada na presença do sulfometuron-methyl, seja na mistura binária ou ternária, com redução de 29%. O efeito do hexazinone sobre a adsorção do diuron foi menor, com redução de 19%. A menor capacidade de sorção do diuron devido à presença do sulfometuron-methyl ou hexazinone sugere a existência de competição entre essas moléculas por sítios similares de ligação nos colóides do solo. Comportamento similar foi observado para alguns antibióticos quando incorporados a diferentes classes de solos (Schmidtová et al., 2020). Além disso, a maior similaridade físico-química entre diuron e sulfometuron-methyl, como baixa solubilidade em água e presença de anel aromático (Tabela 3), intensificou a competição provavelmente pelas regiões hidrofóbicas do solo que adsorvem moléculas orgânicas (Fang et al., 2010). Efeito similar já foi observado para outras moléculas. Por exemplo, a menor adsorção da clindamicina ocorreu devido à

sorção competitiva por meio de particionamento hidrofóbico em misturas com outros antibióticos (Schmidtová et al., 2020).

Ligações de hidrogênio estabelecidas entre esses herbicidas e o solo também podem promover a competição por sítios de adsorção similares (Wang et al., 2015; El-Nahhal & Hamdona, 2017; Dos Santos et al., 2019), explicando a menor sorção do diuron misturado com hexazinone e sulfometuron-methyl. O diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl possuem dois, quatro e nove aceitadores e doadores de ligação de hidrogênio, respectivamente (Tabela 3). Essas regiões permitem a ocorrência de ligações de hidrogênio com grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica (García-Delgado et al., 2020) ou hidroxilas da fração mineral caulinita (Olu-Owolabi et al., 2017; Khairy et al., 2018). Consequentemente, a presença do hexazinone e principalmente do sulfometuron-methyl limitaram o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre diuron e solo.

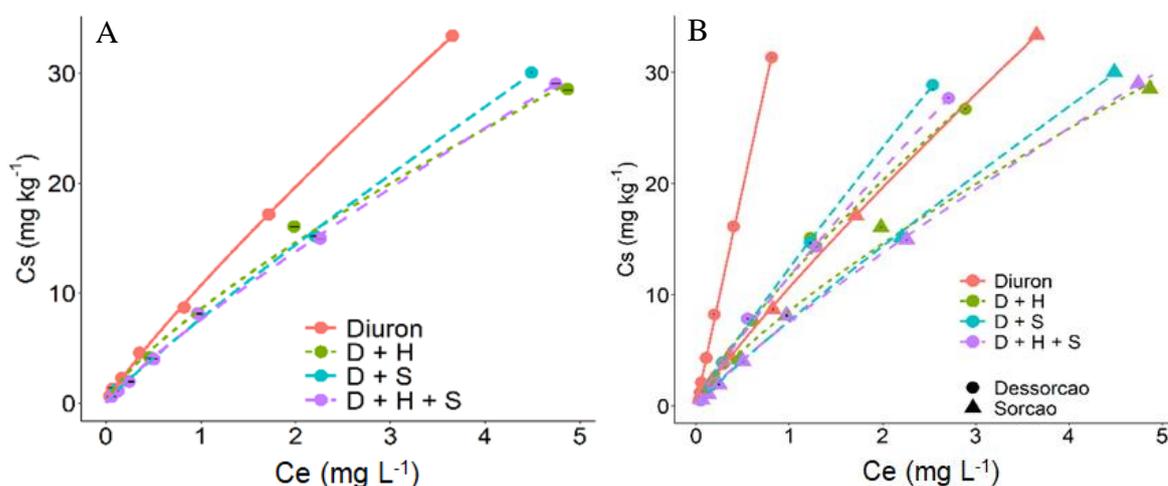


Figura 13 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do diuron isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = Diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

A linearidade da dessorção para o diuron isolado ($Nd = 0,98$) foi maior do que as misturas binárias ($Nd = 0,8$ e $0,90$, hexazinone e sulfometuron-methyl, respectivamente) e ternária ($Nd = 0,87$), o que sugere maior tendência para dessorção do diuron adsorvido quando em maiores concentrações e misturado com combinações binárias e ternária. O maior coeficiente de dessorção para o diuron isolado ($Kfd = 38,69 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) indicou menor dessorção comparada às misturas do D + H ($Kfd = 11,64 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$), D + S ($Kfd = 12,44 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) e D + H + S ($Kfd = 11,68 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) (Tabela 4). Os valores dos índices de H variaram entre $1,89$ e $2,79 \text{ mg kg}^{-1}$ para o diuron isolado (Tabela 4). Quando em misturas binárias e ternária, os valores de H foram próximos a zero (Tabela 4).

A presença do hexazinone e sulfometuron-methyl aumentou a dessorção do diuron comparado à condição isolada, eliminando o efeito de histerese, que ocorre para moléculas fortemente adsorvidas ao solo e indica a formação de ligações tipo resíduo-ligado (Kaur & Kaur, 2018). Esse fenômeno foi observado para o diuron isolado; no entanto, em combinações com outros herbicidas, o efeito de histerese foi anulado (valores próximos ou inferiores a 1). Provavelmente, a presença de hexazinone e sulfometuron-methyl na fase aquosa durante a dessorção deslocou as moléculas de diuron fracamente adsorvidas, intensificando o retorno do herbicida para solução do solo. A remoção de moléculas adsorvidas ao solo pela competição alostérica já foi identificada entre o pireno e fenatreno em solos com propriedades contrastantes (White & Pignatello, 1999).

Tabela 4 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do diuron isolado e suas misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

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

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

A Figura 14 demonstra a adequação dos modelos cinéticos de degradação aos dados experimentais e a Tabela 5 mostra os parâmetros desses modelos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) se ajustou melhor aos dados do que o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), tanto para o diuron isolado quanto para misturas binárias, com maiores valores de R² (0,98; 0,97 e 0,96), menores valores de RMSE (0,56; 0,74 e 0,98) e menor AIC (157,54; 174,1 e 191,3) (Tabela 5). Para a mistura ternária, o melhor ajuste foi observado para o modelo de PPO (R² = 0,98; RMSE = 0,74 e AIC = 173,8) (Tabela 5).

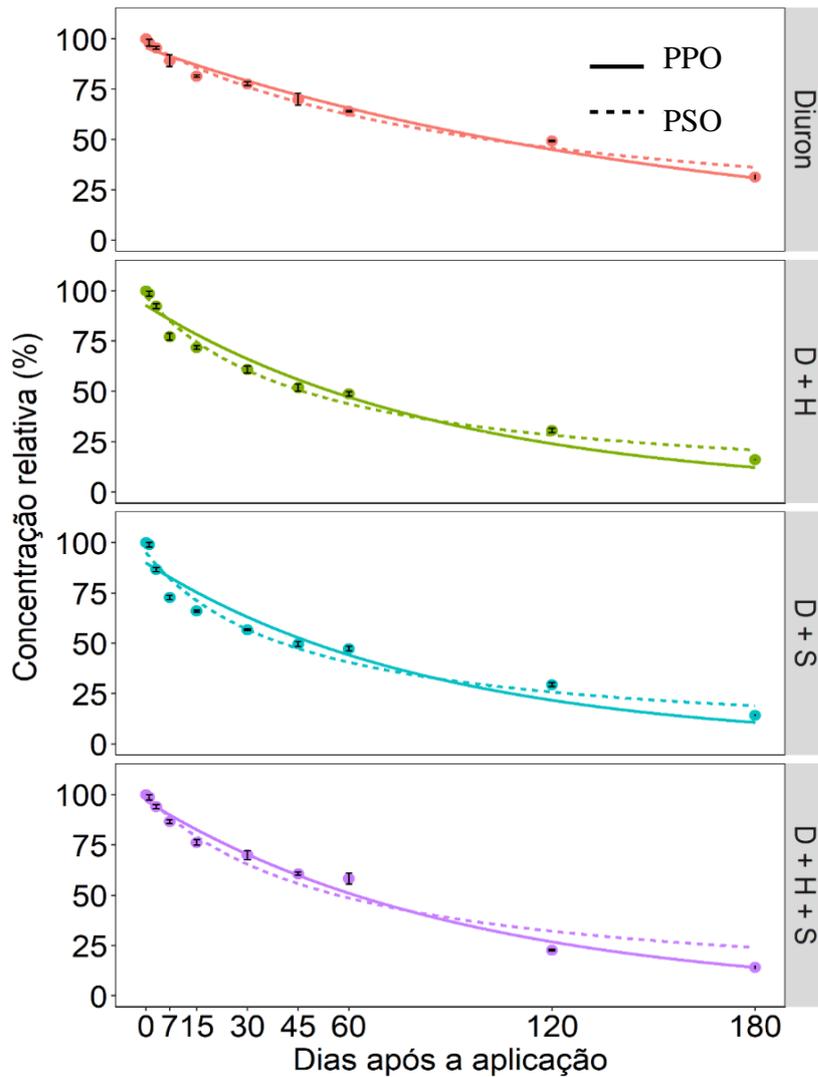


Figura 14 Cinética de degradação do diuron (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

Os valores de C_e para o diuron isolado e misturado variaram entre 95,10 e 97,91 para os modelos com melhor ajuste (Tabela 5). Para k (d^{-1}), o diuron isolado ($9,67E-05$) mostrou menor valor do que as combinações D + H ($2,09E-04$), D + S ($2,35E-04$) e D + H + S ($1,00E-02$). O parâmetro C_e indica a concentração relativa do diuron no solo nos períodos iniciais. Para o diuron, a concentração relativa foi muito próxima entre a condição isolada e misturada com outros herbicidas. No entanto, a taxa de degradação do diuron isolado foi menor do que em sua combinação binária e ternária. Esse fato aumentou o tempo de meia-vida para o diuron isolado ($t_{1/2} = 101$ dias), comparado à mistura D + H (47), D + S (44) e D + H + S (66) (Tabela 5). O diuron persistiu no LVd durante os 180 dias de avaliação para todos os

tratamentos, com valores superiores a 25% da concentração inicial aplicada em condições isoladas.

A maior sorção e menor dessorção do diuron aplicado isoladamente reduziram a quantidade de moléculas disponíveis na solução do solo, ou seja, limitaram o acesso de agentes físicos, químicos (Villaverde et al., 2017) e biológicos (de Araújo Fiore et al., 2019) capazes de degradar o diuron. Essa limitação afetou diretamente a taxa de degradação do diuron. De maneira contrária, a menor sorção e maior dessorção, proporcionadas pela mistura com hexazinone e sulfometuron-methyl, elevaram a biodisponibilidade das moléculas do diuron na fase aquosa do solo, permitindo sua transformação no solo. A resposta imediata a essa relação de menor sorção e maior dessorção devido à mistura foi a redução no $t_{1/2}$ do diuron, e essa correlação já foi relatada para outros pesticidas, como imazapyr (Gianelli et al., 2014; Yavari et al., 2019), glyphosate (Zhelezova et al., 2017), tebuconazole (Siek et al., 2019) e imazapyr (Yavari et al., 2019). A menor $t_{1/2}$ para um herbicida em misturas binárias e ternária também foi observada para o nicosulfuron (nicosulfuron + mesotrione e nicosulfuron + mesotrione + S-metolaclor) quando aplicado ao solo (Carles et al., 2018).

Apesar dos valores próximos para sorção do diuron na mistura binária e ternária (variando entre 7,57 e 8,55), uma maior $t_{1/2}$ foi medida para a mistura ternária (66 dias) comparado as binárias D + H (47) e D + S (44). Esse comportamento parece contradizer a relação entre sorção e persistência. Todavia, a degradação também está diretamente associada aos mecanismos degradadores disponíveis no solo. A comunidade microbioana é a principal responsável pela degradação do diuron (Villaverde et al., 2017), e muitas vezes a imposição de agentes estressantes pode restringir a presença de microrganismos degradadores ou a via funcional de degradação (Zhan et al., 2018; Dobrzanski et al., 2018). Possivelmente, a aplicação da mistura D + H + S selecionou uma comunidade altamente adaptada à presença desses três xenobióticos, porém com capacidade limitada de degradação do diuron. De forma similar aos nossos resultados, Swarcewicz & Gregorczyk (2011) relataram menor degradação do herbicida pendimetalina em mistura ternária (pendimetalina + tiametoxam + mancozeb) comparada às combinações binárias (pendimetalina + tiametoxam e pendimetalina + mancozeb).

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 diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd).

Combinação	Modelo	Parâmetros				R^2	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		C_e	Std.	k	Std.				

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

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

A mistura dos herbicidas também afetou diretamente a mobilidade vertical do diuron. No entanto, apenas pequenas diferenças foram observadas entre os tratamentos. As maiores concentrações do diuron isolado ($2.253,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e das misturas D + H ($1.781,7 \text{ mg kg}^{-1}$), D + S ($1245,1 \text{ mg kg}^{-1}$), D + H + S ($1.796,2 \text{ mg kg}^{-1}$) foram quantificadas em P1 (Figura 15). A maior concentração em P1 foi observada para o diuron isolado, seguido por D + H = D + H + S > D + H (Figura 15). O diuron isolado foi quantificado apenas até a P2, e abaixo dessa camada esse herbicida não foi mais detectado (Figura 15). Para as misturas binárias, o diuron foi quantificado até a camada P4, com concentrações extremamente baixas, equivalentes a $12,3$ e $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para D + S e D + H, respectivamente (Figura 15). A máxima camada atingida pelo diuron em misturas binárias foi P5, porém abaixo do limite de quantificação. Na mistura ternária, o diuron foi quantificado em P5, na concentração equivalente a $32,8 \text{ mg kg}^{-1}$, porém nas camadas P2, P3 e P4 o diuron foi identificado abaixo do limite de quantificação (Figura 15).

A maior retenção dos diuron, tanto isolado quanto misturado, se deve aos altos valores de sorção determinados para esse solo, variando de $10,67$ a $7,57 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$. Herbicidas com alta adsorção ao solo tendem a permanecer em altas concentrações nas camadas superficiais do solo (Pérez-Lucas et al., 2020; Fernandes et al., 2021). Outros trabalhos já mostraram comportamento similar para o diuron, mesmo em solos com propriedades diferentes do usado nesse estudo, o diuron foi detectado em grandes concentrações apenas nas camadas superficiais entre 0 a 10 cm (Mendes et al., 2016, El-Nahhal et al., 2017). No entanto, o fato de misturar os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl aumentou a lixiviação do diuron até camadas mais profundas, alcançando até 25 cm. Mesmo que as concentrações percoladas pelo solo sejam pequenas, a misturas binárias e ternária elevam o risco de contaminação de águas subterrâneas (Passos et al., 2015). Aportes

constantes de baixas concentrações de pesticidas podem gradativamente elevar os níveis em fontes hídricas, inviabilizando seu potencial de uso (Li et al., 2018). Essa maior lixiviação é causada pela menor sorção do diuron ao solo LVd quando aplicado juntamente com hexazinone e/ou sulfometuron-methyl, como mostrado nos ensaios de sorção.

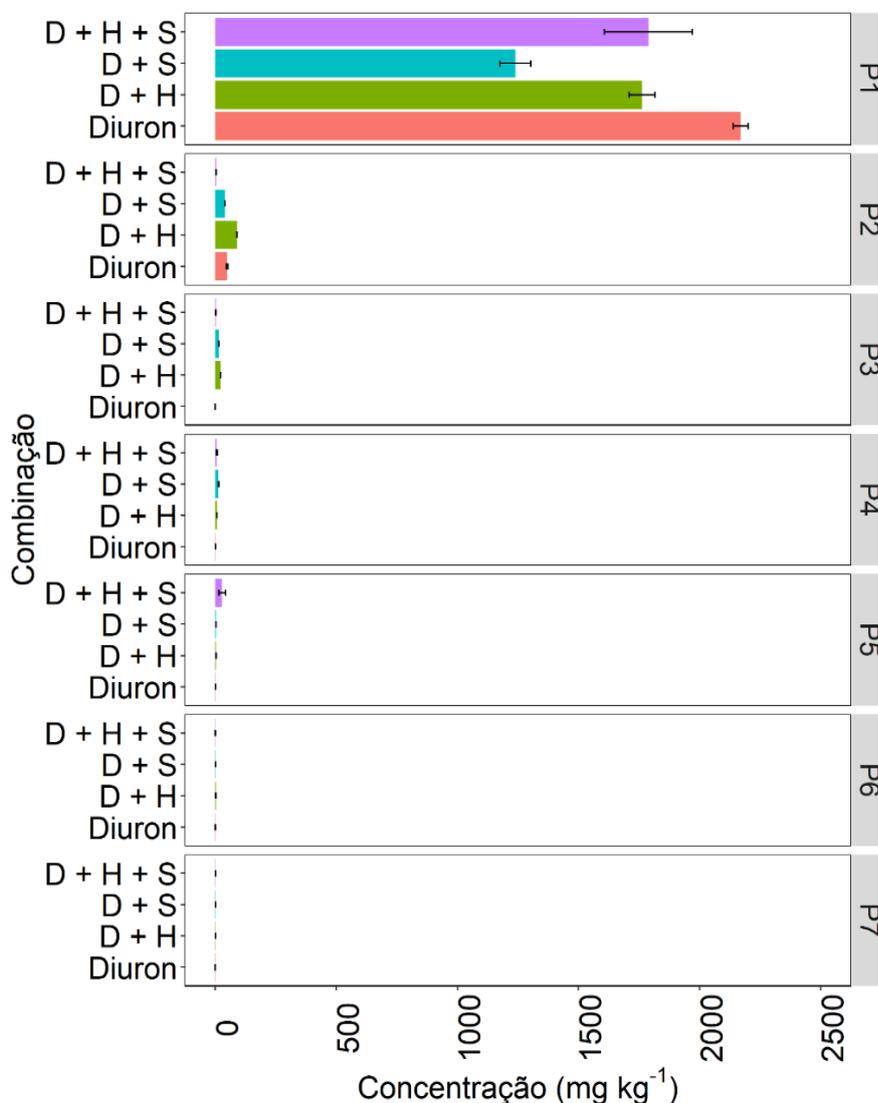


Figura 15 Lixiviação do diuron isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas hexazinone e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). D + H = diuron + hexazinone; D + S = diuron + sulfometuron-methyl; D + H + S = diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl.

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

As curvas para sorção e dessorção do hexazinone isolado e em misturas no LVd são mostradas na Figura 16. Os valores de R^2 foram superiores a 0,97 e os valores de RMSE foram baixos, variando entre 0,01 a 0,1 mg kg^{-1} para todos os tratamentos nos ensaios de

sorção e dessorção (Tabela 6), indicando que o modelo isotérmico usado pode descrever o comportamento adsorptivo do hexazinone no solo. De maneira similar ao diuron, as isothermas de sorção não foram lineares ($N_s \leq 1$), sugerindo uma curva de adsorção tipo L, ou seja, a taxa de sorção ao solo é reduzida devido ao aumento da concentração de hexazinone na solução do solo. O K_{fs} para o hexazinone isolado ($5,46 \text{ mg kg}^{-1}$) foi maior do que os tratamentos misturados H + S ($0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), H + D ($0,38 \text{ mg kg}^{-1}$) e H + D + S ($0,36 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 6).

O hexazinone demonstrou duas vezes menos afinidade ao solo na comparação ao diuron, fato facilmente confirmado pela diferença na sorção entre a aplicação isolada desses herbicidas. A tendência do hexazinone em permanecer na fase aquosa do solo é reflexo de sua alta hidrofiliabilidade ($S = 33.000 \text{ mg L}^{-1}$ e $K_{ow} = 1,7$). Além disso, o pH do LVd (4,7) é maior que o pK_a (2,2) do hexazinone, elevando o número de moléculas na forma neutra deste herbicida. Essa condição de pH de solo impede que o hexazinone assumira sua forma protonada, reduzindo a atração (força Coulomb) às cargas negativas dos colóides orgânicos e minerais do solo (DOS SANTOS et al., 2019). Essa menor afinidade também explica o maior efeito da mistura sobre a sorção do hexazinone comparado ao diuron.

Os valores de K_{fs} para o hexazinone foram extremamente reduzidos devido às misturas com diuron e/ou sulfometuron-methyl, apresentando redução superior a 92% comparado à condição isolada. Para o diuron, a máxima redução foi de 29%. Uma vez que o diuron, composto de maior afinidade à fase sólida do solo, foi adicionado na mistura, as moléculas do hexazinone foram facilmente deslocadas para solução do solo, oferecendo pouca resistência para se ligar aos sítios adsorptivos. Esse fato também justifica a menor competição exercida pelo hexazinone sobre o diuron nos resultados citados acima. Estudos mostram que a natureza hidrofílica e hidrofóbica dos adsorbatos é ponto chave para determinar a intensidade da adsorção em diferentes matérias (Masson et al., 2016; Carneiro et al., 2020; García-Delgado et al., 2020).

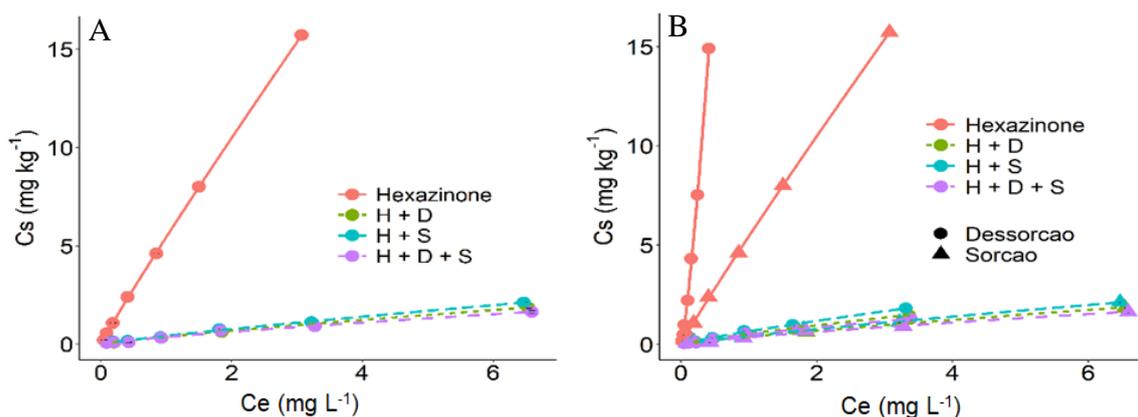


Figura 16 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

O hexazinone isolado apresentou maior K_{fd} ($39,9 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$), seguido pelas misturas H + S ($0,66 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$), H + D ($0,54 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) e H + D + S ($0,49 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) (Tabela 6). Na condição isolada, o hexazinone demonstrou histerese positiva, com H variando entre 4,58 e 6,51 (Tabela 6). No entanto, a mistura com o diuron e/ou sulfometuron-methyl eliminou o efeito de histerese, com valores de H próximos a 0 (Tabela 6).

Um valor mais baixo para o parâmetro K_{fd} quando o hexazinone foi misturado com outros herbicidas indica maior dessorção do herbicida, ou seja, o hexazinone adsorvido facilmente retorna à fase aquosa do solo. A menor estabilidade das ligações entre hexazinone na presença do diuron e sulfometuron-methyl foi confirmada pela ausência de histerese aparente. Provavelmente, o diuron e sulfometuron-methyl presentes na fase aquosa do solo durante a dessorção facilmente substituíram o hexazinone adsorvido ao solo. Esse mecanismo também pode ser impulsionado pela força hidrofílica da solução que atrai o hexazinone para a solução. Esse mecanismo já foi relatado para atrazine, carbendazim e imidacloprid, onde solutos co-adsorvidos promoveram maior dessorção do composto de menor afinidade com a matrix do solo (Jin et al., 2013).

Tabela 6 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Sorção	Dessorção	Índice de histerese (H) mg kg^{-1}
--------	-----------	--

	<i>Kfs</i>	<i>Ns</i>	R^2	RMSE	<i>Kfd</i>	<i>Nd</i>	R^2	RMSE	0,1	0,5	1,5
H	5,46 (±0,02)	0,94 (±0,01)	0,99	0,02	39,9 (±1,84)	1,15 (±0,03)	0,99	0,1	4,58 (±1,30)	5,62 (±0,67)	6,51 (±0,12)
H + D	0,38 (±0,01)	0,85 (±0,02)	0,99	0,01	0,54 (±0,02)	0,84 (±0,03)	0,97	0,02	0,49 (±0,09)	0,45 (±0,13)	0,42 (±0,16)
H + S	0,43 (±0,01)	0,86 (±0,02)	0,99	0,01	0,66 (±0,01)	0,85 (±0,02)	0,97	0,03	0,65 (±0,27)	0,60 (±0,16)	0,58 (±0,12)
H + D + S	0,36 (±0,02)	0,80 (±0,03)	0,99	0,01	0,49 (±0,02)	0,79 (±0,03)	0,98	0,03	0,29 (±0,10)	0,31 (±0,10)	0,33 (±0,15)

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

A Figura 17 mostra o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. O modelo cinético PSO se ajustou melhor aos dados para todos os tratamentos, com maiores valores de R^2 e menores RMSE e AIC, comparado ao PPO (Tabela 7). A taxa de degradação k (d^{-1}) do hexazinone na presença do diuron (com ou sem o sulfometuron-methyl) foi duas vezes menor do que a do hexazinone isolado (Tabela 7). Na presença do sulfometuron-methyl, o valor de k para hexazinone ($3,79E-04$) foi próximo à condição isolada ($4,14E-04$) (Tabela 7). A menor taxa de degradação para o hexazinone aplicado nas misturas H + D e H + D + S aumentou o $t_{1/2}$ em 33 e 24 dias, respectivamente, comparado ao hexazinone isolado. O $t_{1/2}$ total para H + D e H + D + S foi de 56 e 47 dias, respectivamente (Tabela 7). Em condições isoladas e misturadas apenas com sulfometuron-methyl, o $t_{1/2}$ para o hexazinone foi de 23 e 26 dias, respectivamente (Tabela 7). Aos 180 dias após a aplicação, as concentrações de hexazinone foram inferiores a 10% em relação à concentração inicial aplicada para todos os tratamentos (Figura 17).

Teoricamente, a menor disponibilidade do hexazinone isolado, devido à maior sorção e menor dessorção, deveria elevar sua persistência, porém esse efeito não foi observado, resultando em $t_{1/2}$ similar ao da mistura H + S. Provavelmente, a existência de condições favoráveis à degradação do hexazinone mitigou as diferenças entre as taxas de adsorção do hexazinone isolado e misturado com sulfometuron-methyl. Por exemplo, condições de pH inferiores a 5, como observado para o solo LVd, favorecem a hidrólise do hexazinone (Zhonglin et al., 1998). O efeito do pH do solo foi relatado por Lalah et al. (2009), que atribuíram a rápida degradação do hexazinone ao menor pH do solo em relação a outros solos oriundos do Canadá, EUA e Austrália. Além disso, a presença de uma comunidade microbiana altamente adaptada a degradar o hexazinone pode ter acelerado a dissipação do herbicida no solo antes de sua adsorção ao solo. Realmente, o $t_{1/2}$ do hexazinone no LVd para

aplicações isoladas foi menor em relação a outros solos já estudados na literatura (Michael et al., 1999; Guimarães et al., 2018).

A menor sorção do hexazinone, quando misturado com o diuron (sem ou com o sulfometuron-methyl), em relação à sua aplicação isolada não permitiu uma degradação mais rápida do hexazinone. De maneira contrária ao diuron, a combinação H + D e H + D + S aumentou o $t_{1/2}$ do hexazinone. Esse comportamento mostra que a simples presença do herbicida na solução não é a condição suficiente para que ele seja degradado. Estudos já mostraram que a mistura de pesticidas pode ter efeito sinérgico (Xiaoqiang et al., 2008) ou antagônico (Pino et al., 2011) sobre a dissipação de poluentes. Possivelmente, a mistura de hexazinone + diuron mudou a composição ou metabolismo funcional dos microrganismos do solo, prejudicando a degradação do hexazinone. Outra possibilidade pode estar associada à preferência da microbiota do solo ao usar o diuron como fonte de carbono e nitrogênio em vez do hexazinone. Exemplo similar foi observado para o herbicida linuron, onde a mistura com iametoxam e o mancozeb reduziu a degradação do herbicida, prologando sua meia-vida (Swarcewicz & Gregorczyk, 2013).

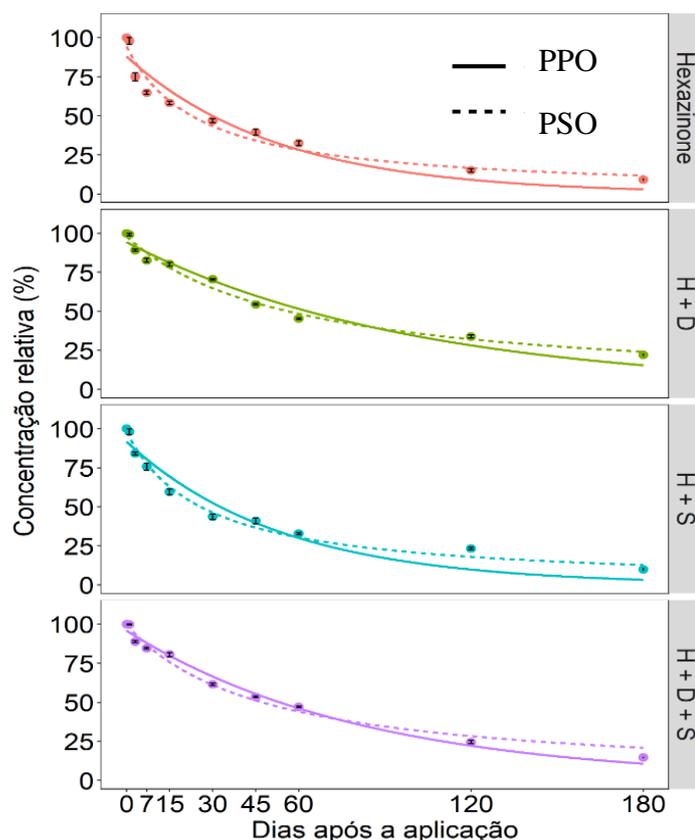


Figura 17 Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) 180 dias após

a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

Tabela 7 Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o hexazinone isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd).

Combinação	Modelo	Parâmetros				R^2	RMSE	AIC	$t_{1/2}$ (dias)
		C_e	Std. Error	k	Std. Error				
Hexazinone	PPO	88,05	2,63	2,00E-02	1,75E-03	0,92	1,55	218,4	28
	PSO	94,42	2,19	4,14E-04	3,18E-05	0,96	1,10	197,8*	23
H + D	PPO	94,28	1,45	1,01E-02	5,42E-04	0,96	0,94	188,7	63
	PSO	98,02	1,1	1,74E-04	7,33E-06	0,98	0,62	164,1*	56
H + S	PPO	91,7	2,45	1,80E-02	1,50E-03	0,94	1,45	214,2	34
	PSO	97,9	1,35	3,79E-04	1,74E-05	0,98	0,68	169,2*	26
H + D + S	PPO	95,8	1,05	1,22E-02	4,48E-04	0,98	0,66	168,5	53
	PSO	99,6	1,22	2,11E-04	9,30E-06	0,99	0,67	167,4*	47

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

A maior concentração do hexazinone isolado foi observada na P1 (242,6 mg kg⁻¹) (Figura 18). Menores concentrações do hexazinone isolado foram quantificadas até a P4 (Figura 18). A concentração do hexazinone na mistura binária (H + S) foi 103,4 mg kg⁻¹ na P1, porém maiores concentrações, comparadas à condição isolada, foram quantificadas até a P5 (Figura 18). Na mistura H + D, a concentração na camada superior foi menor do que para o hexazinone isolado e H + S, porém alta concentração foi observada na P3 (99,8 mg kg⁻¹) (Figura 18). O hexazinone na mistura H + D + S lixiviou até a P7, com maior quantidade recuperada na P6 (98,3 mg kg⁻¹) (Figura 18). O hexazinone isolado e em misturas não foi identificado nos lixiviados do solo, porém o foi até a camada P7 para todas as combinações de misturas (Figura 18).

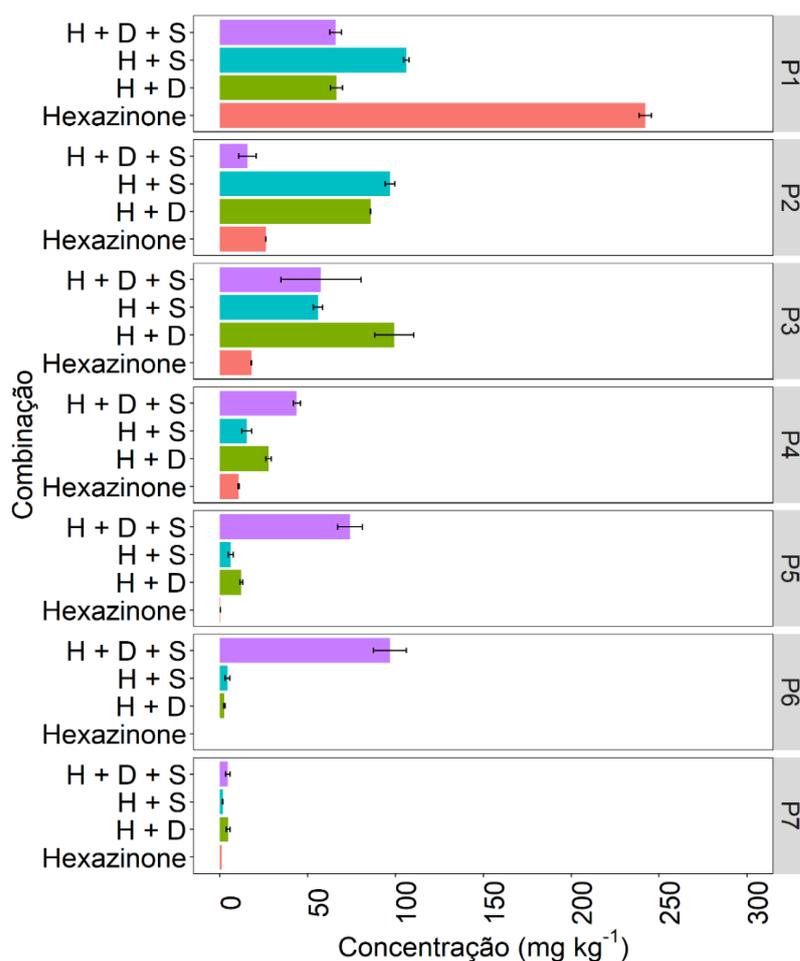


Figura 18 Lixiviação do hexazinone isolado e misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

A lixiviação mais profunda do hexazinone nas misturas comparada à aplicação isolada está diretamente relacionada à menor sorção desse herbicida na presença de outros herbicidas. Mesmo com mínimas diferenças, a menor sorção e maior dessorção para a mistura H + D e H + D + S em relação a H + S permitiram a lixiviação de maiores concentrações de hexazinone em camadas mais profundas. O papel da menor adsorção ao solo e a maior lixiviação também foram observados para o diuron, porém o efeito sobre o hexazinone foi mais intenso. A menor sorção e maior solubilidade do hexazinone comparadas ao diuron tornam o primeiro composto muito mais propenso a lixiviar as camadas mais profundas e contaminar águas subterrâneas. Consequentemente, fatores que reduzem a sorção e aumentem a dessorção, como as misturas entre os herbicidas, são potencialmente mais graves para pesticidas hidrofílicos. Reis et al. (2017) também identificaram maior lixiviação do hexazinone em

mistura com diuron e sulfometuron-methyl, porém nosso trabalho permitiu confirmar a participação da menor sorção como mecanismo responsável por esse comportamento.

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

A Figura 19 apresenta as isotermas de sorção e dessorção para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas no LVd. Os indicadores de desempenho do ajuste foram satisfatórios para todos os tratamentos, com valores de R^2 superiores a 0,9 e baixos valores de RMSE (Tabela 8). Para ambos os processos, os modelos se ajustaram aos dados, permitindo a correta interpretação dos parâmetros. As isotermas de sorção obtidas para todas as combinações de herbicidas foram do tipo “L” ($N_s \leq 0,97$), similar aos herbicidas diuron e hexazinone, com implicações similares ao comportamento ao longo das maiores concentrações.

O K_{fs} para o sulfometuron-methyl isolado ($2,46 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) no LVd foi menor nas misturas S + D ($0,90 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$), S + H ($1,16 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) e S + D + H ($0,91 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$). Reduções mais significativas no K_{fs} ocorreram para misturas contendo diuron (66 e 65% em S + D e S + D + H, respectivamente), em comparação à mistura com sulfometuron-methyl (56%) (Tabela 8). Nitidamente, as moléculas de sulfometuron-methyl e diuron competem intensamente pelos mesmos sítios adsorptivos no solo, resultando em menor sorção de ambos herbicidas comparado às misturas com hexazinone. Esse fato reforça a teoria que a adsorção competitiva está associada a maior similaridade físico-química entre moléculas (Li et al., 2017; Kraus et al., 2018; Conde-Cid et al., 2019; Maitlo et al., 2019).

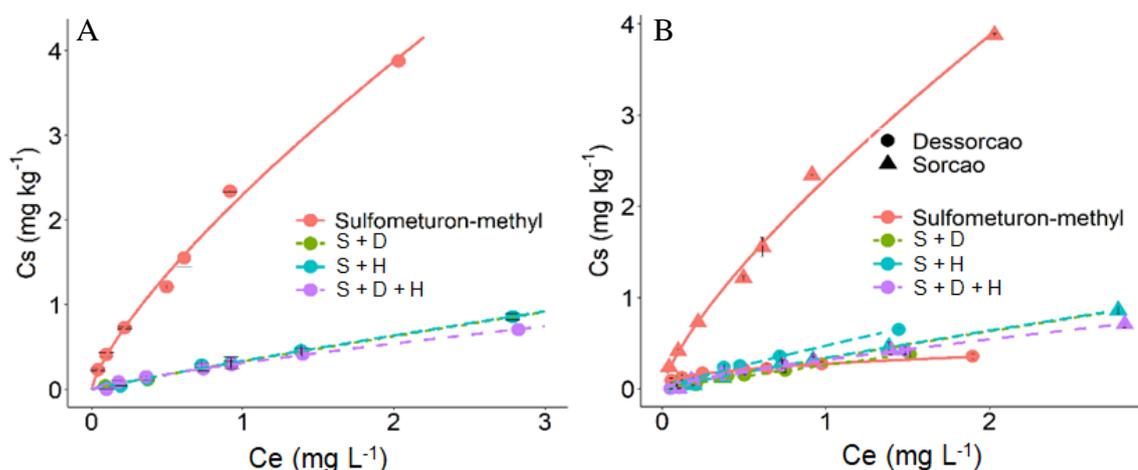


Figura 19 Isotermas de Freundlich para a sorção (A) e dessorção (B) do sulfometuron-methyl isolado em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.

O sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias apresentou valores de K_{fd} semelhantes, variando de 0,29 a 0,37 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Além disso, tanto a condição isolada quanto misturada com outros herbicidas resultaram em valores de H negativos, variando de -0,99 a -0,04 (Tabela 8). A principal diferença do sulfometuron-methyl para o diuron e hexazinone foi a capacidade de dessorção similar para as condições isoladas e misturadas. A não interferência da mistura sobre a dessorção do sulfometuron-methyl pode estar correlacionada à histerese negativa observada para esse herbicida, mesmo para condições de aplicação isolada. A histerese negativa sugere maior tendência do herbicida em retornar à solução do solo após sua adsorção (Carneiro et al., 2020), ou seja, a condição isolada do herbicida naturalmente favorece dessorção do sulfometuron-methyl em relação à sorção. O sulfometuron-methyl não possui alta solubilidade em água, porém a maior superfície polar desse herbicida (Tabela 3) pode ser atraída pelos cátions e ânions dissolvidos na solução, resultando na sua fácil dessorção. O baixo valor K_{ow} também pode favorecer o retorno das moléculas de sulfometuron-methyl para a fase aquosa do solo. Singh & Singh (2012) relataram que o herbicida sulfosulfuron, com menor K_{ow} (0,73), apresentou maior dessorção do que o metsulfuron-methyl (2,2) em cinco solos da Índia.

Tabela 8 Parâmetros (média \pm erro padrão) das isotermas de Freundlich para a sorção e dessorção, e índice de histerese (H) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico (LVd).

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

S = sulfometuron-methyl; S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone. K_{fs} e N_s = Constante de sorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. K_{fd} e N_d = Constante de dessorção e coeficiente de linearidade de Freundlich. R^2 = Coeficiente de determinação. RSME = Raiz quadrada do erro médio.

Aos 180 dias após a aplicação dos herbicidas, não foi observada presença do sulfometuron-methyl no LVd, independentemente do tratamento avaliado (Figura 20). A

degradação do sulfometuron-methyl isolado e nas misturas se ajustou ao modelo cinético de PSO (Figura 20), com $R^2 \geq 0,98$, $RMSE \leq 0,77$ e $AIC \leq 176,5$ (Tabela 9). A constante da taxa de degradação k (d^{-1}) das misturas S + H, S + D e S + D + H foi menor do que o sulfometuron-methyl isolado (Tabela 9). A menor taxa de degradação do sulfometuron-methyl nas misturas resultou em maiores $t_{1/2}$. No entanto, a diferença para $t_{1/2}$ entre os tratamentos não foi significativamente expressiva, com valores equivalentes a 13, 22, 16 e 17 dias para o sulfometuron-methyl isolado, S + D, S + H, S + D + H, respectivamente (Tabela 9).

Todas as misturas provocaram maior $t_{1/2}$ de sulfometuron-methyl, comparado à aplicação isolada, contradizendo a teoria que estabelece a menor meia-vida para condições de menor sorção. No entanto, a dessorção do sulfometuron-methyl é o fator com maior influência sobre a disponibilidade desse herbicida na fase aquosa do solo. Esse herbicida facilmente retorna à solução do solo, independentemente de aplicações isoladas ou misturada, permitindo a degradação das moléculas em seus metabólitos. Esse fato é evidente na medida em que as diferenças para o $t_{1/2}$ do sulfometuron-methyl são pequenas entre a aplicação isolada e misturada desse herbicida, disponibilizando as moléculas dos dados de sorção avaliados nesse mesmo solo. Portanto, a dessorção dos herbicidas deve ser considerada em modelos buscando determinar o potencial de contaminação de herbicidas. No entanto, a maioria dos modelos aplicados atualmente, como o GUS (*Groundwater Ubiquity Score Index*) (Gustafson, 1989) e AFR (*Attenuation Factor Approach*) (Dusek et al., 2011), não levam esse processo em consideração.

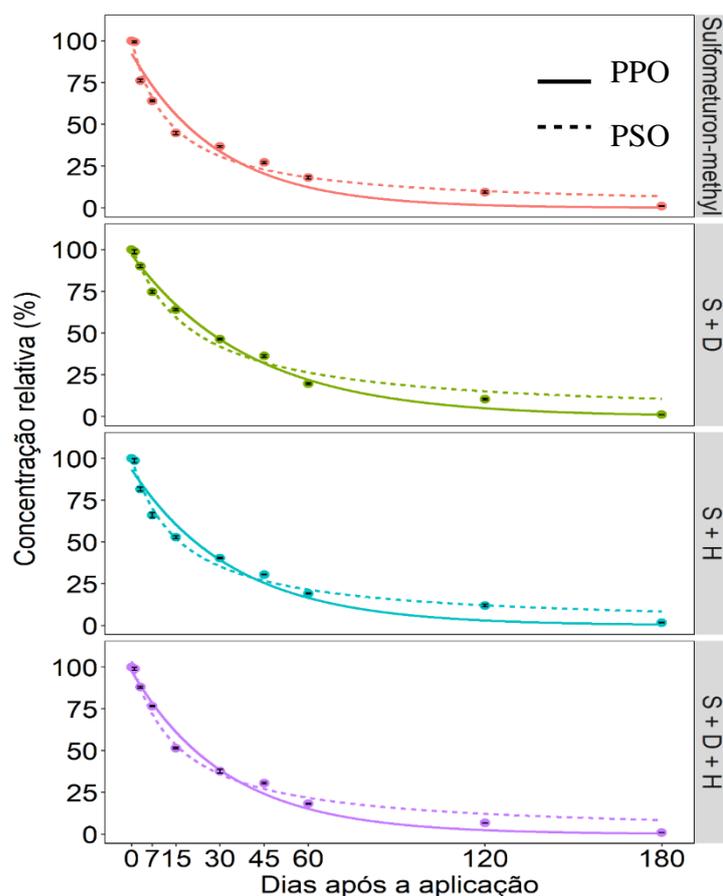


Figura 20 Cinética de degradação do hexazinone (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO) isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e sulfometuron-methyl em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd) 180 dias após a aplicação. Barras indicam intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). H + D = hexazinone + diuron; H + S = hexazinone + sulfometuron-methyl; H + D + S = hexazinone + diuron + sulfometuron-methyl.

Tabela 9 Parâmetros dos modelos cinéticos de degradação (pseudo-primeira ordem – PPO e pseudo-segunda ordem – PSO), valor do teste akaike (AIC) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o sulfometuron-methyl isolado e em misturas binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVd).

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

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

As misturas binárias e ternária afetaram a lixiviação do sulfometuron-methyl em comparação com a aplicação isolada (Figura 21). As maiores concentrações do sulfometuron-methyl isolado e nas misturas foram observadas na P1. O sulfometuron-methyl isolado mostrou maior concentração ($12,3 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido pela mistura S + D ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$), S + H ($4,97 \text{ mg kg}^{-1}$) e S + D + H ($4,2 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 21). Na P2 e P3, as maiores concentrações do sulfometuron-methyl foram encontradas para S + D ($4,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$), comparada à aplicação isolada e demais misturas. Na mistura ternária, o sulfometuron-methyl foi quantificado em menor concentração na P2 ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) devido ao seu maior transporte, resultando em maiores concentrações quantificadas em camadas mais profundas (Figura 21). O sulfometuron-methyl isolado foi quantificado em baixas concentrações até a P5. A mistura S + H foi quantificada até a P6, porém nas camadas mais profundas do solo a concentração identificada foi abaixo do limite de quantificação (Figura 21). Na mistura ternária, o sulfometuron-methyl mostrou maior lixiviação comparado a todos os tratamentos, alcançando altas concentrações ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) até a camada P7 (Figura 21). Apesar das altas concentrações na camada P7 para a mistura ternária, não foi detectado a presença deste herbicida nos lixiviados do solo de todos os tratamentos avaliados.

A maior concentração do sulfometuron-methyl isolado encontrada na P1 quando comparado às misturas se deve à sua maior sorção ao solo. Todavia, esse herbicida lixiviou até a camada P5, provavelmente porque esse herbicida mostrou alta dessorção até para condições isoladas. Mesmo que a menor sorção não tenha afetado a degradação do sulfometuron em tratamentos misturados, a mobilidade foi afetada, permitindo a lixiviação desse herbicida até a última camada avaliada quando na mistura ternária.

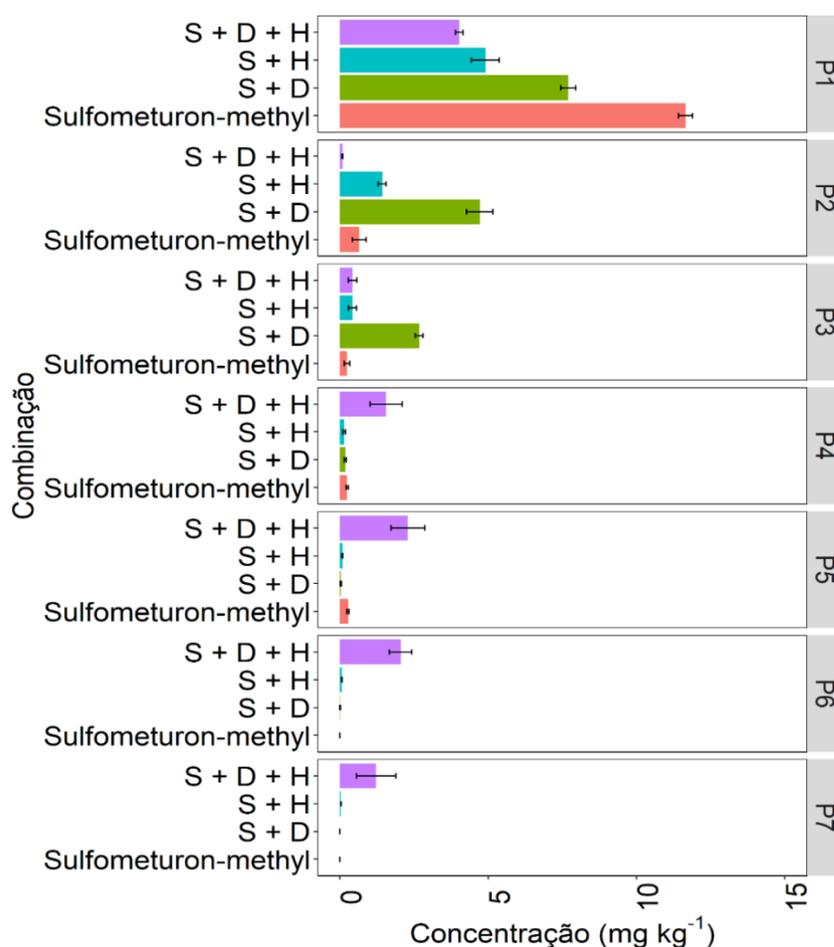


Figura 21 Lixiviação do sulfometuron-methyl isolado e misturado em combinações binárias e ternária com os herbicidas diuron e hexazinone em um Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) após a simulação de uma chuva de 60 mm aplicada em 4 horas. Barras indicam o intervalo de confiança da média ($p \leq 0,05$). S + D = sulfometuron-methyl + diuron; S + H = sulfometuron-methyl + hexazinone; S + D + H = sulfometuron-methyl + diuron + hexazinone.

3.4 Risco potencial de contaminação do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl aplicados isolados e em misturas

Os resultados desse trabalho trazem novas visões sobre o comportamento de herbicidas no solo, considerando a aplicação misturada com outras moléculas. A grande maioria dos estudos anteriores abordou a condição isolada dos herbicidas para determinar sua sorção, dessorção, persistência e lixiviação em diferentes solos. No entanto, nossos resultados revelam que algumas extrapolações podem não representar o cenário real sobre o comportamento de herbicidas no solo. Primeiramente, o comportamento dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, comumente aplicados em formulações binárias e ternária em cultivos de cana-de-açúcar, não pode se basear apenas em estudos isolados para

estimar o potencial de contaminação. A menor sorção desses herbicidas em misturas sugere que estudos isolados podem subestimar risco de lixiviação desses herbicidas.

O risco de contaminação para aplicações misturadas desses herbicidas é ainda maior porque a meia-vida e persistência dessas moléculas não seguem o padrão teoricamente abordado até o momento. Por exemplo, nossos resultados mostraram que a menor sorção do hexazinone e sulfometuron-methyl devido a misturas binárias e ternária não se refletiram em menor meia-vida. Mesmo que estudos relatem a menor meia-vida de herbicidas devido à menor sorção aos solos (Su et al., 2019; Wu et al., 2019; Chin-Pampillo et al., 2021), essa condição não é observada para mistura dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. Esse fato pode elevar o risco de *carryover* sobre culturas plantadas em sucessão e contaminação de águas subterrâneas.

A complexidade das interações entre solo e as moléculas de herbicidas aplicadas em misturas é mais evidente quando aplicamos nossos resultados em modelos de predição para o risco de lixiviação (Tabela 10). O índice de GUS, comumente usado para estudos de herbicidas, indicou baixo risco de contaminação para o diuron, tanto em aplicações isoladas quanto misturadas. Essa classificação corroborou com nossos resultados de lixiviação. No entanto, para as aplicações de hexazinone e sulfometuron-methyl isoladas, o modelo GUS indicou baixo risco, contradizendo os resultados encontrados neste trabalho para a lixiviação desses herbicidas. Nos ensaios de lixiviação, esses herbicidas foram identificados até 20 a 35 cm com apenas uma chuva simulada de 60 mm. Por exemplo, o hexazinone, herbicida mais estudado, é frequentemente encontrado em águas subterrâneas próximas a áreas agrícolas (Di Bernardo Dantas et al., 2011; Santos et al., 2015). O fato do índice de GUS desconsiderar a dessorção e a solubilidade das moléculas torna o modelo propenso a erro. Portanto, a consideração da dessorção e solubilidade no modelo de estimação pode permitir uma avaliação mais segura do risco de lixiviação. Propomos as seguintes considerações ao modelo de GUS como uma nova Equação (8):

$$\text{Novo índice} = \frac{Kfs * Kfd}{Solub.} * \log_{10}\left(\frac{t_1}{2}\right)$$

onde Kfs e Kfd são os coeficientes de sorção e dessorção para isoterma de Freundlich, $Solub.$ é a solubilidade da molécula em mg L^{-1} , e $t_{1/2}$ é a meia-vida em dias.

Tabela 10 Risco de contaminação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl baseados no índice de GUS e no novo índice proposto para estudos de herbicidas no solo.

Tratamento	K_{fs}	K_{fd}	K_{foc}	$t_{1/2}$	Solubilidade ($mg L^{-1}$)	GUS	Risco de lixiviação	Novo índice	Nova classificação
D	10,7	38,7	1994,8	101	34,7	1,4	Baixo	2,2	Valores positivos (menor risco)
D + H	8,6	11,6	1598,5	47	34,7	1,3	Baixo	0,8	
D + S	7,7	12,4	1434,0	40	34,7	1,4	Baixo	0,7	
D + H + S	7,6	11,7	1415,3	66	34,7	1,5	Baixo	0,7	
H	5,5	39,9	1020,8	23	33000,0	1,3*	Baixo*	-3,0	Valores negativos (maior risco)
H + D	0,4	0,5	71,0	56	33000,0	3,8	Alto	-9,1	
H + S	0,4	0,7	80,4	26	33000,0	3,0	Alto	-7,2	
H + D + S	0,4	0,5	67,3	47	33000,0	3,6	Alto	-8,8	
S	2,7	0,3	497,3	13	244,0	1,5*	Baixo*	-2,8	
S + D	0,9	0,4	168,3	22	244,0	2,4	Moderado	-3,9	
S + H	1,2	0,4	216,9	16	244,0	2,0	Moderado	-3,3	
S + D + H	0,9	0,3	170,1	17	244,0	2,2	Moderado	-3,6	

Nossa equação admite, de maneira simples, os valores de dessorção e solubilidade ao modelo GUS, e ao definir novos limiares aos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, a recomendação desses herbicidas se torna mais rigorosa. Esse maior controle para aplicações em condições mais propensas à lixiviação desses herbicidas pode minimizar a contaminação ambiental. Esperamos que novos trabalhos considerem esse novo modelo para estimar o risco de lixiviação, para validação e comparação com outros modelos em diferentes cenários.

4 CONCLUSÃO

Os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em misturas binárias e ternária têm menor capacidade de sorção e maior dessorção quando comparado a esses herbicidas isolados em Latossolo Vermelho Distrófico. A degradação do diuron isolado é mais lenta em comparação com as misturas. Para o hexazinone e sulfometuron-methyl, a taxa de degradação é menor nas misturas, principalmente nas misturas com a presença do diuron. As misturas binárias e ternária do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl promovem maior lixiviação na comparação com a aplicação destes herbicidas isolados. O novo índice proposto para estimar o potencial de lixiviação, considerando a dessorção e a solubilidade dos herbicidas permite uma avaliação mais rigorosa do risco de lixiviação.

5 REFERÊNCIAS

AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2021. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>, Acesso em: 18 de março de 2020.

Almeida, C. S. et al. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. *Planta Daninha*, v. 38, 2020.

Alvarez, D. O. et al. Sorption-desorption and biodegradation of sulfometuron-methyl and its effects on the bacterial communities in Amazonian soils amended with aged biochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 207, p. 111222, 2021.

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

Barchanska, H.; Sajdak, M.; Szczypka, K.; Swientek, A.; Tworek, M.; Kurek, M. Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 644-658, 2017.

Calegari, R. P. et al. Removal of diuron and hexazinone from public water supply using a filter system. *Planta Daninha*, v. 36, 2018.

Calegari, R. P. et al. Removal of Diuron and Hexazinone from Public Water Supply Using a Filter System. *Planta Daninha*, v. 36, 2018

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

Carneiro, G. D. O. P. et al. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. *Geoderma*, v. 379, p. 114626, 2020.

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

Chin-Pampillo, J. S. et al. Amendments with pyrolyzed agrowastes change bromacil and diuron's sorption and persistence in a tropical soil without modifying their environmental risk. *Science of The Total Environment*, v. 772, p. 145515, 2021.

Conde-Cid, M.; Ferreira-Coelho, G.; Núñez-Delgado, A.; Fernández-Calviño, D.; Arias-Estévez, M.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M. J. Competitive adsorption of tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline on soils with different pH value and organic matter content. *Environmental research*, 178, 108669, 2019.

Das Chagas, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. *Scientific reports*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

De Araújo Fiore, R.; Dos Santos, J. B.; Ferreira, E. A.; Cabral, C. M.; Laia, M.; Silva, D. V.; De Freitas Souza, M. Selection of arboreal species to compose and remedy riparian forests next to agricultural areas. *Ecological Engineering*, 131, 9-15, 2019.

- Di Bernardo Dantas, A. et al. Removal of diuron and hexazinone from Guarany aquifer groundwater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011.
- Dobrzanski, T.; Gravina, F.; Steckling, B.; Olchanheski, L. R.; Sprenger, R. F.; Espírito Santo, B. C.; Campos, F. R. *Bacillus megaterium* strains derived from water and soil exhibit differential responses to the herbicide mesotrione. *PloS one*, 13(4), 0196166, 2018.
- Dos Reis, F. C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- Dos Santos, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019.
- Dusek, J.; Dohnal, M.; Vogel, T.; Ray, C. Field leaching of pesticides at five test sites in Hawaii: modeling flow and transport. *Pest management science*, 67(12), 1571-1582, 2011.
- El-Nahhal, Y. Z.; Safi, J. M. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 269, n. 2, p. 265-273, 2004.
- El-Nahhal, Y.; Hamdona, N. 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.
- Fernandes, B. C. C. et al. Effect of pyrolysis temperature on eucalyptus wood residues biochar on availability and transport of hexazinone in soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, p. 1-16, 2021.
- García-Delgado, C.; Marín-Benito, J. M.; Sánchez-Martín, M. J.; Rodríguez-Cruz, M. S. Organic carbon nature determines the capacity of organic amendments to adsorb pesticides in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122162, 2020.
- García-Delgado, C.; Marín-Benito, J. M.; Sánchez-Martín, M. J.; Rodríguez-Cruz, M. S. Organic carbon nature determines the capacity of organic amendments to adsorb pesticides in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122162, 2020.
- Garrett, L. G. et al. Environmental fate of terbuthylazine and hexazinone in a New Zealand planted forest Pumice soil. *Forest Ecology and Management*, v. 337, p. 67-76, 2015.
- Gianelli, V. R.; Bedmar, F.; Costa, J. L. Persistence and sorption of imazapyr in three Argentinean soils. *Environmental toxicology and chemistry*, v. 33, n. 1, p. 29-34, 2014.
- Guimarães, A. C. D. et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron; hexazinone; and metribuzin. *Environmental Science and Pollution Research*; p. 1-15, 2018.
- Guimarães, A. C. D.; Mendes, K. F.; Dos Reis, F. C.; Campion, T. F.; Christoffoleti, P. J.; Tornisielo, V. L. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(13), 12419-12433, 2018.
- Gustafson, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 8(4), 339-357, 1989.

- Hiller, E. et al. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere*, v. 87, n. 5, p. 437-444, 2012.
- Jin, Xiangxiang. et al. Impact of coexistence of carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 9, p. 6282-6289, 2013.
- Joly, P. et al. Impact of Maize Formulated Herbicides Mesotrione and S-Metolachlor, Applied Alone and in Mixture, on Soil Microbial Communities. *ISRN Ecology*, v. 2012, 2012.
- Joseph, D. D.; Marshall, M. W.; Sanders, C. H. Efficacy of 2, 4-D, dicamba, glufosinate and glyphosate combinations on selected broadleaf weed heights. *American Journal of Plant Sciences*, v. 9, n. 6, p. 1321-1333, 2018.
- Jonsson, C. M.; Moura, M. A.; Ferracini, V. L.; Paraíba, L. C.; Assalin, M. R.; Queiroz, S. C. Bioconcentrations of herbicides used in sugarcane crops in tilapia (*Oreochromis niloticus*) and the risk for human consumption. *Heliyon*, 5(8), 2019.
- Kaur, P.; Kaur, P. Time and temperature dependent adsorption-desorption behaviour of pretilachlor in soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 161, p. 145-155, 2018.
- Khairy, M.; Ayoub, H. A.; Rashwan, F. A.; Abdel-Hafez, H. F. Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic pesticides. *Applied Clay Science*, 153, 124-133, 2018.
- Kraus, M.; Trommler, U.; Holzer, F.; Kopinke, F. D.; Roland, U. Competing adsorption of toluene and water on various zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 351, 356-363, 2018.
- Lalah, J. O.; Muendo, B. M.; Getenga, Z. M. The dissipation of hexazinone in tropical soils under semi-controlled field conditions in Kenya. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 44(7), 690-696, 2009.
- Li, H. et al. Analytical confirmation of various herbicides in drinking water resources in sugarcane production regions of Guangxi, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 100, n. 6, p. 815-820, 2018.
- Li, M.; Zhao, Z.; Wu, X.; Zhou, W.; Zhu, L. Impact of mineral components in cow manure biochars on the adsorption and competitive adsorption of oxytetracycline and carbaryl. *RSC advances*, 7(4), 2127-2136, 2017.
- Maitlo, H. A.; Kim, K. H.; Khan, A.; Szulejko, J. E.; Kim, J. C.; Song, H. N.; Ahn, W. S. Competitive adsorption of gaseous aromatic hydrocarbons in a binary mixture on nanoporous covalent organic polymers at various partial pressures. *Environmental research*, 173, 1-11, 2019.
- Mamy, L. E, B. "Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, v. 58, n. 1, 174-187, 2007.
- Masson, S. et al. Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 234, p. 24-34, 2016.
- Mendes, K. F. 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.

- Michael, J. L.; Webber Jr, E. C.; Bayne, D. R.; Fischer, J. B.; Gibbs, H. L.; Seesock, W. C. Hexazinone dissipation in forest ecosystems and impacts on aquatic communities. *Canadian Journal of Forest Research*, 29(7), 1170-1181, 1999.
- Munira, S. et al. Auxin herbicides and pesticide mixtures in groundwater of a Canadian prairie province. *Journal of environmental quality*, v. 47, n. 6, p. 1462-1467, 2018.
- Neto, M. D. D. C. 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.
- Olu-Owolabi, B. I.; Alabi, A. H.; Diagbaya, P. N.; Unuabonah, E. I.; Düring, R. A. Adsorptive removal of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. *Journal of environmental management*, 192, 94-99, 2017.
- Pang, N.; Wang, T.; Hu, J. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food chemistry*, v. 190, p. 793-800, 2016.
- Passos, A. B. R. J. et al. Effects of Liming and *Urochloa brizantha* Management on Leaching Potential of Picloram. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 230, n. 1, p. 12, 2019.
- Passos, 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.
- Passos, A. B. R. J. et al. Lixiviação de sulfentrazona em solos de reflorestamento no Brasil. *Ciências da terra ambientais*, v. 74, n. 2, p. 1211-1215, 2015.
- Pérez-Lucas, G.; Gambín, M.; Navarro, S. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. *Journal of Environmental Management*, v. 273, p. 111179, 2020.
- Pinna, M. V. et al. Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization. *Chemosphere*, v. 111, p. 372-378, 2014.
- Pino, N., Peñuela, G. Simultaneous degradation of the pesticides methyl parathion and chlorpyrifos by an isolated bacterial consortium from a contaminated site. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(6), 827-831, 2011.
- PPDB; 2020. Pesticide properties database. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>> acesso em: 10 de Jan. 2020.
- Reis, F. C. D. et al. Use of Herbicides in Sugarcane in the São Paulo State. *Planta Daninha*, v. 37, 2019.
- Santos, E. A. et al. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. *Planta Daninha*, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.
- Sarmah, A. K.; Close, M. E. Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 44, n. 6, p. 507-517, 2009.

Schmidtová, Z.; Kodešová, R.; Grabicová, K.; Kočárek, M.; Fér, M.; Švecová, H.; Grabic, R. Competitive and synergic sorption of carbamazepine, citalopram, clindamycin, fexofenadine, irbesartan and sulfamethoxazole in seven soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103680, 2020.

Shareef, A. et al. Biodegradation of simazine and diuron herbicides under aerobic and anoxic conditions relevant to managed aquifer recharge of storm water. *Clean–Soil, Air, Water*, v. 42, n. 6, p. 745-752, 2014.

Siek, M.; Paszko, T. Factors affecting coupled degradation and time-dependent sorption processes of tebuconazole in mineral soil profiles. *Science of The Total Environment*, 690, 1035-1047, 2019.

Silva, T. S. 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, 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.

Su, W. et al. Adsorption and degradation of imazapic in soils under different environmental conditions. *PloS one*, v. 14, n. 7, p. e0219462, 2019.

Swarcewicz, M.; Gregorczyk, A.; Sobczak, J. Comparison of linuron degradation in the presence of pesticide mixtures in soil under laboratory conditions. *Environmental monitoring and assessment*, 185(10), 8109-8114, 2013.

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

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

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

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

Wang, H. et al. Modification to degradation of hexazinone in forest soils amended with sewage sludge. *Journal of hazardous materials*, v. 199, p. 96-104, 2012.

Webster, E. P.; Teló, G. M.; Blouin, D. C.; Mcknight, B. M. Imazethapyr plus propanil mixtures in imidazolinone-resistant rice. *Weed Technology*, v. 32, n. 1, p. 45-51, 2018.

White, J. C.; Pignatello, J. J. Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 23, p. 4292-4298, 1999.

Wu, C. et al. Sorption, degradation and bioavailability of oxyfluorfen in biochar-amended soils. *Science of The Total Environment*, v. 658, p. 87-94, 2019.

Xiaoqiang, C. H. U.; Hua, F. A. N. G.; Xuedong, P. A. N.; Xiao, W. A. N. G.; Min, S. H. A. N.; Bo, F. E. N. G.; Yunlong, Y. U. Degradation of chlorpyrifos alone and in combination

with chlorothalonil and their effects on soil microbial populations. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4), 464-469, 2008.

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

Yavari, S.; Sapari, N. B.; Malakahmad, A.; Yavari, S. 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*, 366, 636-642, 2019.

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

Zhan, J.; Liang, Y.; Liu, D.; Ma, X.; Li, P.; Liu, C.; Zhou, Z. Antibiotics may increase triazine herbicide exposure risk via disturbing gut microbiota. *Microbiome*, 6(1), 1-13, 2018.

Zhelezova, A.; Cederlund, H., Stenström, J. Effect of biochar amendment and ageing on adsorption and degradation of two herbicides. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 228, n. 6, p. 216, 2017.

Zhonglin, Z.; Zhengjun, S.; Daoji, C. Evaluation on effect of hexazinone on eco-environment. *Adv Environ Sci*, 6, 11-20, 1998.

APÊNDICES

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

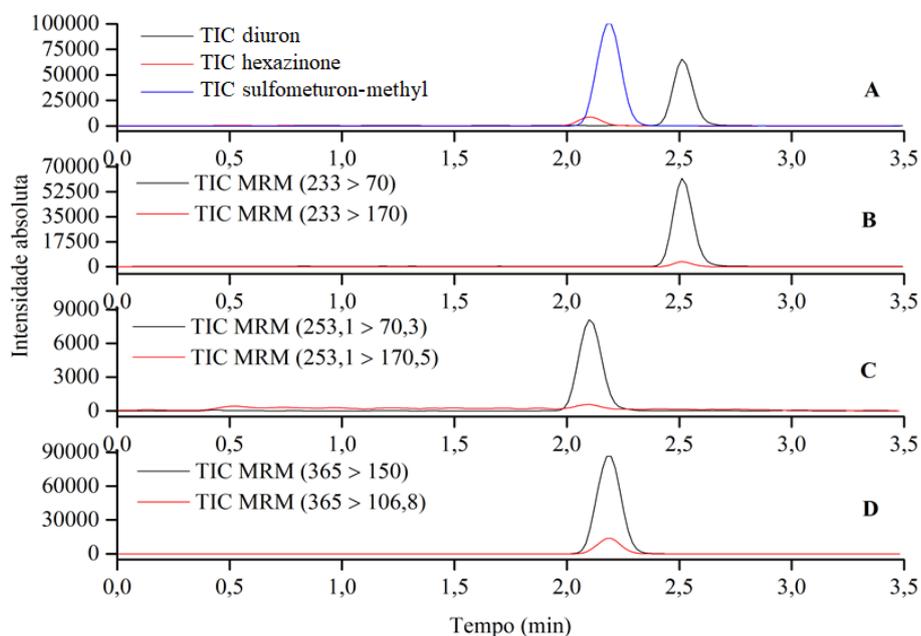
Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM ^a	DP ^b	CE ^c	MRM ^a	DP ^b	CE ^c
		transição m/z	(V)	(V)	transição m/z	(V)	(V)
Diuron	2,514	233,0 > 72,0	28	19	233,0 > 160,0	29	25
Hexazinone	2,103	253,1 > 70,3	29	54	253,1 > 170,5	16	30
Sulfometuron-methyl	2,188	365 > 150,0	28	17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

^a Monitoramento por reações múltiplas.

^b Potencial de decomposição.

^c Energia de colisão

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



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

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

Limite de detecção (LOD), Limite de Quantificação (LOQ), Desvio padrão relativo (RSD).

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

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

Desvio padrão relativo (RSD).