ALESSANDRO DA COSTA LIMA

MAPEAMENTO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DA SORÇÃO-DESSORÇÃO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO INDAZIFLAM E METRIBUZIN EM SOLOS PARA O MANEJO DE PRECISÃO DE PLANTAS DANINHAS

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

Orientador: Kassio Ferreira Mendes

Coorientadores: Antonio Alberto da Silva
Francisco C. Lopes de Freitas

VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T
L732m
2021

Lima, Alessandro da Costa, 1996-
Mapeamento da variabilidade espacial da sorção-dessorção e eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin em solos para o manejo de precisão de plantas daninhas / Alessandro da Costa Lima. – Viçosa, MG, 2021.
1 dissertação eletrônica (71 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Kassio Ferreira Mendes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Agronomia, 2021.
Referências bibliográficas: f. 61-71.
DOI: https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.151
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Agricultura de precisão. 2. Ervas daninhas. 3. Solos - Movimento de herbicidas. I. Mendes, Kassio Ferreira. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 631.3

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

ALESSANDRO DA COSTA LIMA

MAPEAMENTO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DA SORÇÃO-DESSORÇÃO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO INDAZIFLAM E METRIBUZIN EM SOLOS PARA O MANEJO DE PRECISÃO DE PLANTAS DANINHAS

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

APROVADA: 9 de agosto de 2021.

Assentimento:

Alessandro da Costa Lima
Autor

Kassio Ferreira Mendes
Orientador

Dedico essa obra aos pilares da minha vida, minha mãe Maria Trindade, irmãos Alanderson, Alef e Vitória, e ao meu grande amor Ana Clara.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade, todo apoio e suporte na realização do Mestrado.

Ao Professor Dr. Kassio Ferreira Mendes, pela parceria, orientação, ensinamentos, dedicação, paciência e, principalmente, por me incentivar a buscar a fazer sempre o melhor, contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional.

A todos os professores pelo qual tive o prazer de conviver durante o mestrado, pelos ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

À minha mãe Maria Trindade que é o meu bem mais precioso nessa vida terrena.

Meus irmãos Alanderson, Alef e Vitória pelo amor, carinho, apoio e compreensão.

Ao meu grande amor Ana Clara por ser minha companheira e testemunha dos nossos sonhos e realizações.

Aos meus tios Vanilda Costa (in memoria) e Lucena (in memoria) por acreditar em mim no início de tudo.

Aos meus tios Walter, Nilton, Leuda, Dina, Lecy e Nilda por serem pessoas excepcionais nesse mundo.

Aos meus primos Whenderson, Rogério, Wal, Luciana, Camila, Darling, Bruna, Hyrla, Dany, Willys e Jonh Wallace (in memoria) por tornarem os encontros e a vida mais divertida e leve, sempre com um ambiente acolhedor.

A todos do grupo de Manejo Integrado de Plantas Daninhas da UFV, sem a companhia e parceria de vocês nada seria possível.

Aos meus contemporâneos, conterrâneos e amigos Vicente e Maura por fazer desse momento de distância um aconchego sem tamanho.

Aos meus amigos André Sarraf e Andrey Corrêa, por todos os bons momentos de boa música e malte.

A todos os amigos Bruno Maia, Danielle Mendonça, Tiago Yakuwa, Ilano Nascimento, Leonardo Brandão, Jehmison Barradas, Jorge Almeida, Rafael Viana e Ítalo Ferreira que de alguma forma, sendo ela presencialmente ou de longe sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos.

Ao amigo de mestrado, Ralph Bonandi, por todas as conversas, planos e apoio.

Ao programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, pela oportunidade de ter cursado o mestrado e as secretarias Lídia e Tatiani pelo carinho e atenção.

A todos os funcionários da UFV e Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão (UEPE) do Aeroporto pela ajuda e assistência durante a condução da pesquisa.

Às agências de fomentos de bolsa CAPES, FAPEMIG e principalmente CNPq pela concessão da bolsa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos que não estão mais aqui, seja lá por qual motivo for, mas que em algum momento fizeram parte da minha história contribuindo para que eu chegasse onde hoje estou. Meu muito obrigado!

“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los.” (Isaac Asimov)

RESUMO

LIMA, Alessandro da Costa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2021. **Mapeamento da variabilidade espacial da sorção-dessorção e eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin em solos para o manejo de precisão de plantas daninhas**. Orientador: Kassio Ferreira Mendes. Coorientadores: Antonio Alberto da Silva e Francisco Cláudio Lopes de Freitas.

A utilização de herbicidas aplicados em pré-emergência (PRE), promove controle precoce e eficiente das plantas daninhas e com efeito residual. A eficiência desses herbicidas é dependente da sua biodisponibilidade (BD) na solução do solo, que ainda é pouco estudada. As recomendações de doses de herbicidas em PRE pouco consideram a variabilidade espacial nas características físico-químicas do solo que determinam a BD. O objetivo deste estudo foi realizar o mapeamento da variabilidade espacial da sorção e dessorção e eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin em solos para o manejo de precisão de plantas daninhas. Um total de 55 amostras de solo georreferenciadas foram coletadas em Viçosa - MG para análises físico-químicas do solo e sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin por cromatografia líquida de alta eficiência com o método *batch equilibrium*. A eficiência agronômica dos herbicidas no controle de *Amaranthus hybridus* e *Eleusine indica* foi avaliada para determinar a dose do herbicida que causa 80% de injúria (C_{80}) e 80% de redução no acúmulo de biomassa (GR_{80}). O indaziflam apresentou $K_{d(s)}$ de 6,90 a 40,49 L Kg^{-1}, porcentagem sorvida (S%) de 61,04 a 86,61%, porcentagem dessorvida (D%) de 8,40 a 33,10% e BD% de 26 – 55,7%. O metribuzin apresentou $K_{d(s)}$ de 1,06 a 4,29 L Kg^{-1}, S% de 22,80 a 33,90%, D% de 17,20 a 22,00% e BD% de 79,4 – 96,7%. A matéria orgânica (MO) teve alta correlação com a BD% do indaziflam (r = -0,81) e metribuzin (r = -0,71). As concentrações na solução do solo (Ce) de 1,91 e 1,94 g i.a. ha^{-1} do indaziflam controlaram 80% do *A. hybridus* e *E. indica*, respectivamente. As doses de 55,16 e 111,16 g i.a. ha^{-1} de metribuzin controlaram 80% do *A. hybridus* e *E. indica*, respectivamente. As doses de indaziflam para o manejo de precisão de *A. hybridus* variaram de 4,17 a 6,97 g i.a. ha^{-1}, e de 4,24 a 7,08 g i.a. ha^{-1} para *E. indica,* correspondendo a uma variação de 67,14 e 66,98%, respectivamente. As doses do metribuzin para o controle do *A. hybridus* variaram de 57,10 a 66,60 g i.a. ha^{-1} e 94,30 a 110,10 g i.a. ha^{-1} para *E. indica*, correspondendo a 16,63 e 16,75% de variação, respectivamente. As recomendações de doses variadas proporcionaram reduções de 17,56% na aplicação total de indaziflam e 9,80% de metribuzin em relação a maior dose recomendada no estudo. O estudo conjunto das características físico-químicas do solo que interferem na BD% dos herbicidas e a eficiência agronômica dos

herbicidas possibilitaram recomendar doses de herbicidas com alta acurácia para o manejo de precisão de plantas daninhas em PRE.

Palavras-chave: Taxa variada. Agricultura de precisão. Pré-emergência.

ABSTRACT

LIMA, Alessandro da Costa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2021. **Mapping of spatial variability of sorption-desorption and agronomic efficiency of indaziflam and metribuzin in soils for weed precision management**. Adviser: Kassio Ferreira Mendes. Co-advisers: Antonio Alberto da Silva and Francisco Cláudio Lopes de Freitas.

The use of herbicides applied in pre-emergence (PRE) promotes early and efficient control of weeds and with residual effect. The efficiency of these herbicides is dependent on their bioavailability (BD) in the soil solution, in which it is still poorly studied. The recommendations of herbicide doses in PRE do not consider the spatial variability in the soil physical-chemical characteristics that determine BD. The objective of this study was to map the spatial variability of sorption-desorption and agronomic efficiency of indaziflam and metribuzin in soils for accuracy management weed. A total of 55 georeferenced soil samples were collected in Viçosa - MG for soil physicochemical analyses and sorption and desorption of indaziflam and metribuzin by high performance liquid chromatography with the batch equilibrium method. The agronomic efficiency of herbicides in the control of *Amaranthus hybridus* and *Eleusine indica* was evaluated to determine the herbicide dose that causes 80% of control (C_{80}) and 80% growth reduction (GR_{80}). The indaziflam presented $K_{d(s)}$ from 6.90 to 40.49 L Kg^{-1}, sorption percentage (S%) from 61.04 to 86.61%, desorption percentage (D%) from 8.40 to 33.10% and BD% from 26 – 55.7%. The metribuzin presented $K_{d(s)}$ from 1.06 to 4.29 L Kg^{-1}, S% from 22.80 to 33.90%, D% from 17.20 to 22.00% and BD% from 79.4 – 96.7%. Organic matter (OM) was high-correlated with BD% of indaziflam (r = -0.81) and metribuzin (r = -0.71). Soil solution equilibrium concentrations (Ce) of 1.91 and 1.94 g a.i. ha^{-1} of indaziflam controlled 80% of *A. hybridus* and *E. indica*, respectively. The doses of 55.16 and 111.16 g a.i. ha^{-1} of metribuzin controlled 80% of *A. hybridus* and *E. indica*, respectively. The doses of indaziflam for the precision management of *A. hybridus* ranged from 4.17 to 6.97 g a.i. ha^{-1}, and from 4.24 to 7.08 g a.i. ha^{-1} for *E. indica*, corresponding to a variation of 67.14 and 66.98%, respectively. Metribuzin doses ranged from 57.10 to 66.60 g a.i. ha^{-1} for *A. hybridus*, and 94.30 to 110.10 g a.i. ha^{-1} for *E. indica*, corresponding to 16.63 and 16.75% variation, respectively. The recommendations of varied doses provided reductions of 17.56% in the total application of indaziflam and 9.80% of metribuzin in relation to the highest recommended dose in the study. The joint study of soil physical-chemical characteristics that interfere in the BD% of herbicides

and the agronomic efficiency made it possible to recommend herbicide doses with high accuracy for the precision weed management in PRE.

Keywords: Variable rate application. Precision agriculture. Pre-emergency.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 13
REVISÃO DE LITERATURA 15
Aplicação de herbicidas em pré-emergência (PRE) 15
Aplicação de herbicidas em taxa variada (ATV) 15
Aplicação em taxa variada (ATV) baseada em mapas 16
Aplicação em taxa variada (ATV) em pré-emergência (PRE) 17
Elaboração de mapas temáticos 19
Características gerais e eficiência agronômica do indaziflam 22
Sorção e dessorção do indaziflam 26
Características gerais e eficiência agronômica do metribuzin 28
Sorção e dessorção do metribuzin 30
OBJETIVOS 32
Objetivo geral 32
Objetivos específicos 32
MATERIAL E MÉTODOS 33
Local do estudo e coleta das amostras de solo 33
Condições cromatográficas e método de validação 34
Estudo de sorção e dessorção 36
Coeficientes aparentes de sorção e dessorção 36
Geração de mapas das propriedades físico-químicas do solo, sorção e dessorção dos herbicidas 37
Análise estatística do estudo de sorção e dessorção 37
Eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin no controle de plantas daninhas 37
Recomendação de doses para o indaziflam e metribuzin 39
RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
Validação do método cromatográfico 40
Interpolação de mapas temáticos 42
Mapas temáticos das características- físico-químicos do solo 43
Mapeamento da variabilidade espacial da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin no solo 46
Correlação entre características físico-químicas do solo e parâmetros da sorção e dessorção dos herbicidas 49
Eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin no controle de Amaranthus hybridus e Eleusine indica 53

CONCLUSÕES 60
REFERÊNCIAS 61

INTRODUÇÃO

A utilização de herbicidas aplicados na pré-emergência (PRE) diretamente no solo, tem grande importância no manejo de plantas daninhas, pois promove controle precoce, eficiente e com possibilidade de efeito residual de controle, além de auxiliar no manejo de biótipos resistentes de plantas daninhas (ZHAO et al., 2017; SUSHA, 2018; KNEZEVIC et al., 2019). A eficiência dos herbicidas aplicados em PRE é dependente da sua biodisponibilidade na solução do solo. Assim, as características físico-químicas do solo, como a matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), pH, entre outros, podem influenciar na sorção e, consequentemente, na biodisponibilidade dos herbicidas aplicados em PRE (VINTHER et al., 2008; FAST, 2010; RIGI et al., 2015; SCHNEIDER et al., 2015; MENDES et al., 2021). Por outro lado, atualmente as recomendações de doses de herbicidas aplicados em PRE pouco consideram a variabilidade espacial das características do solo que determinam a biodisponibilidade.

O processo de sorção e dessorção de herbicidas no solo é o principal fator responsável por regular o destino desses produtos no ambiente, afetando a biodisponibilidade, degradação biológica e química, escoamento superficial (*runoff*), volatilização e lixiviação (ALISTER et al., 2020). A variabilidade na dinâmica de interação das características do solo e herbicida causa uma sorção diferencial, o que, por sua vez, reflete na diferente biodisponibilidade do herbicida na solução do solo, e pode gerar variação no controle de plantas daninhas (GERSTL, 2000; MOHAMMADZAMANI et al., 2009). Quando a aplicação de herbicidas é feita sem considerar a capacidade de sorção de cada solo e a comunidade de plantas daninhas infestante, ocorrem perdas econômicas direta e indiretamente, tanto pelo gasto acima do necessário com herbicidas, quanto por possíveis falhas de controle que podem reduzir a produtividade, bem como riscos de injúrias na cultura de interesse (GRISSO et al., 2011).

Utilizar os dados das características físico-químicas do solo para interpolar mapas de sorção, dessorção e biodisponibilidade dos herbicidas aplicados em PRE, bem como estudos da eficiência de controle é uma alternativa viável para aumentar a precisão na recomendação de doses e locais de aplicação desses herbicidas (KOSKINEN et al., 2002; MERMOUD et al., 2008; MENDES et al., 2021). Entretanto, existem poucos estudos com essa abordagem na literatura científica para a maioria dos herbicidas, inclusive para os frequentemente utilizados no Brasil, como o indaziflam e metribuzin.

O indaziflam é um herbicida aplicado em PRE, não-seletivo, do grupo químico alkylazine. O seu mecanismo de ação está relacionado à inibição da biossíntese de celulose,

causando inchaço nas raízes, paralisação do crescimento, clorose seguida de necrose com posterior morte da planta (BRABHAM et al., 2014). O indaziflam é um ácido fraco (pK_a = 3,5) de baixa solubilidade em água (2,8 mg L^{-1}), sendo solúvel em solventes orgânicos como acetona, acetonitrila e etanol (PPDB, 2021).

O metribuzin é um herbicida aplicado em PRE, seletivo, de ação sistêmica, do grupo químico triazinone. Seu mecanismo de ação é baseado na inibição do fotossistema II (FSII). O metribuzin é uma base fraca ($pK_{a(1)}$=1,3; $pK_{a(2)}$=12,8) de alta solubilidade em água (10.700 mg L^{-1}). Devido sua baixa sorção e alta mobilidade no perfil do solo, problemas com a lixiviação do metribuzin é são frequentemente relatados na literatura (HENRIKSEN et al., 2004; POT et al., 2011; LOPÉS-PIÑERO et al., 2013).

Devido à grande variação nas características físico-químicas das moléculas de herbicidas é impossível predizer o mesmo comportamento de herbicidas diferentes numa mesma condição de solo. Portanto, é necessário entender o comportamento de cada herbicida com as características do solo de forma isolada, bem como sua eficiência de controle na comunidade de plantas daninhas para recomendar com eficiência as doses e locais de aplicação para o controle do banco de sementes e propágulos de plantas daninhas.

REVISÃO DE LITERATURA

Aplicação de herbicidas em pré-emergência (PRE)

Os herbicidas podem ser classificados quanto a época de aplicação e podem ser do tipo pós-emergência (POS), pré-plantio incorporado (PPI) e pré-emergência (PRE). Em PRE, a aplicação é realizada após a semeadura, plantio ou transplante, mas antes da emergência da cultura e das plantas daninhas. Em alguns casos, pode haver aplicações de herbicidas em PRE das plantas daninhas, mas após a emergência da cultura (OLIVEIRA JR, 2011). Neste caso, as aplicações são dirigidas às entrelinhas da cultura, depois que esta já atingiu certa altura. Tendo em vista que as plantas daninhas ainda não emergiram, tal aplicação é considerada como sendo em PRE.

Uma das principais vantagens de herbicidas em PRE está em controlar as plantas daninhas antes que causem dano econômico à cultura. Além disso, seu efeito residual permite controlar as plantas daninhas de forma prolongada e proporcionar melhor desenvolvimento da cultura até que esta possa cobrir toda a área cultivada (ZHAO et al., 2017). Em muitos casos a utilização de herbicidas em PRE reduz os custos com o produto químico, pois são necessárias menos aplicações em POS. A aplicação em PRE também aumenta a eficiência de herbicidas em POS, aplicados de modo sequencial na cultura. Como consequência do controle de plantas daninhas mais eficiente no início do ciclo da cultura e melhor estabelecimento, a cultura tem possibilidade de expressar sua máxima capacidade produtiva, podendo ocorrer aumento na produtividade e nos rendimentos da cultura (SUSHA, 2018).

Outro benefício na utilização de herbicidas em PRE é o manejo de biótipos de plantas daninhas resistentes a outros herbicidas, principalmente os aplicados em POS, como o glyphosate. A utilização de herbicida em PRE atrasa a necessidade de aplicações em POS, diminui a necessidade de múltiplas aplicações em POS, além de ser uma ferramenta no manejo de biótipos resistentes (KNEZEVIC et al., 2019). Apesar da importância dos herbicidas PRE, existem fatores que podem ser otimizados para aumentar a eficiência agronômica desses herbicidas, dentre eles pode-se destacar a acurácia na recomendação de doses.

Aplicação de herbicidas em taxa variada (ATV)

Na agricultura convencional, as doses de um herbicida são recomendadas para grandes áreas, sem considerar os aspectos da variação espacial e temporal no ambiente. A aplicação em taxa variada (ATV) refere-se à aplicação de herbicidas considerando a área, condições do solo, topografia, entre outras características. Neste método são consideradas características

importantes como a variação na infestação e densidade de plantas daninhas na aplicação de herbicidas em POS, ou a capacidade de sorção que o solo exerce nos herbicidas aplicados em PRE. Isso permite controlar as plantas daninhas de forma mais eficiente e reduzir os riscos ambientais, uma vez que não há aplicações de subdoses ou superdoses (SÖKEFELD, 2010; KEMPENAAR e BEEN, 2018).

Os métodos de ATV podem ser diferentes em vários aspectos, mas possuem componentes em comum; a base de um sistema ATV consiste em cinco componentes: o receptor GNSS (do inglês, *Global Navigation Satellite System*) para localização e orientação do maquinário no momento da aplicação, um computador que fará o processamento dos dados, um *software* capaz de relacionar os dados coletados na área e determinar a dose a ser aplicada, além de controladores que serão responsáveis por alterar a vazão e a pressão da calda de pulverização (GRISSO et al., 2011).

A ATV pode ser baseada fundamentalmente em mapas ou sensores (Tabela 1). Essas metodologias requerem recursos específicos que diferem muito entre si.

Tabela 1. Comparação da aplicação de herbicidas em taxa variada com base em mapas e sensores.

Parâmetro	Mapa	Sensor
Metodologia	Amostragem em grade, análise em laboratório, geração de mapa para áreas específicas e uso da ATV	Sensores com análises e identificação em tempo real e uso da ATV
GNSS	Muito necessário	Não necessário
Análises em laboratório (planta e solo)	Necessário	Não necessário
Mapeamento	Necessário	Pode não ser necessário
Consumo de tempo	Maior	Menor
Limitações	Custos das análises limitam o uso	Falta de sensores suficientes para obter informações sobre culturas e solos e capacidade de processamento em tempo real
Mão-de-obra especializada	Necessária	Necessária

Fonte: Ahmad e Mahdi (2018).

Aplicação em taxa variada (ATV) baseada em mapas

Os mapas de aplicação são gerados pela análise de amostras georreferenciadas de solo ou plantas daninhas da área a ser manejada. Devido à necessidade de coletar muitas amostras para criar um mapa representativo da área, os custos de análise tendem a aumentar com este método e precisam de mais tempo para ficarem prontos. O sistema baseado em mapas é

altamente dependente de receptores GNSS de alta acurácia como RTK (do inglês *Real Time Kinematics*), pois é necessário cruzar as coordenadas do mapa gerado com a coordenada ocupada pelo maquinário no momento da aplicação. Assim, a dificuldade operacional dos sistemas baseados em mapas é maior.

Embora tenha algumas desvantagens referentes a custos operacionais e complexidade, o método de mapas é muito eficiente quando utilizado de forma correta e com equipamentos com alta acurácia. Carrara et al. (2004) realizaram mapeamento da distribuição de plantas daninhas, correlacionando com a quantidade necessária de herbicida em função da densidade de plantas de modo a gerar um mapa de ATV. Na área, ocorreram infestações variando de 0 a >30 plantas m^{-2}, demonstrando a possibilidade de variação da dose em função dos níveis de infestação. Áreas com maior infestação receberão mais herbicida do que áreas com baixa infestação. No caso específico, o volume de calda variou de 100 a 250 L ha^{-1}, o que corresponde a uma variação de 150%. No exemplo relatado, a ATV permitiu uniformidade na produtividade da cultura implantada, reduziu os impactos ambientais e proporcionou economia de 29% na quantidade de herbicida a ser aplicada.

Aplicação em taxa variada (ATV) em pré-emergência (PRE)

O objetivo da aplicação de um herbicida em PRE é o manejo de plantas daninhas que ainda não germinaram. A aplicação do herbicida é realizada diretamente no solo para que assim que as sementes/propágulos germinem, possam absorver o produto. Mas para que isso ocorra, o herbicida deve estar biodisponível na solução do solo. A aplicação de herbicidas na PRE segue destinos distintos devido às interações herbicida-solo reguladas por processos físicos, químicos e biológicos (AHMADI e MAHDI, 2018).

A eficiência do controle químico está associada a diversos fatores que determinarão se os herbicidas estarão na solução do solo, sendo assim absorvidos pelas plantas; lixiviado, incluindo os lençóis freáticos; transportado pelo processo de erosão ou escoamento superficial; ou volatilizado (PRATA e LAVORENTI, 2002). Além disso, eles podem ser sorvidos pelos coloides do solo, tornando-se indisponíveis às plantas. Entretanto, a sorção não é um processo irreversível e os herbicidas podem voltar para a solução do solo pelo processo conhecido como dessorção.

A variabilidade das propriedades do solo pode resultar em sorção diferencial do herbicida, o que, por sua vez, reflete na disponibilidade do mesmo na solução do solo, podendo gerar variação no controle de plantas daninhas (GERSTL, 2000; MOHAMMADZAMANI et al., 2009). Assim, a ATV para herbicidas em PRE deve obter os principais dados relacionados

à retenção e disponibilidade do herbicida na solução do solo visando a correta aplicação do produto.

A sorção do herbicida é dependente da interação das moléculas do composto com o solo, e o processo é influenciado pelo manejo e pelo clima, principalmente temperatura e umidade do solo. As principais características físico-químicas do solo que afetam a sorção do herbicida são matéria orgânica (MO), textura, pH e capacidade de troca catiônica (CTC). Com relação às características físico-químicas do herbicida, solubilidade em água (S_w), constante de dissociação ácido/base (pK_a/pK_b), coeficiente octanol-água (K_{ow}), tempo de meia-vida da degradação (DT_{50}) e, principalmente, coeficiente de sorção/dessorção (K_d), que são determinantes no tipo de interação que o herbicida terá com o solo (AHMADI e MAHDI, 2018).

Para realizar a ATV de herbicidas em PRE, é necessário um estudo prévio de sorção e dessorção da molécula no tipo de solo de interesse para que a ATV seja eficiente. Atualmente, a técnica analítica para estudos de sorção e dessorção dos herbicidas mais utilizada e citada na literatura é a cromatografia líquida. A técnica cromatográfica pode quantificar compostos individuais mesmo em pequenas concentrações, sendo muito útil para identificar as concentrações de herbicidas em uma solução. Entretanto, estudos de sorção e dessorção também podem ser realizados com radioisótopos (^{14}C e ^{3}H) (MENDES et al., 2017; NANDULA e VENCILL, 2015; MENDES et al., 2021), além de bioensaios com espécies de plantas sensíveis ao herbicida.

Os dados sobre as características do solo são difíceis de se obter com sensores no campo; portanto, a maioria dos métodos de aplicação de herbicidas em PRE são baseados na geração de mapas a partir de análises laboratoriais de amostras de solo (LIMA e MENDES, 2021). A partir das informações do solo e da sorção e dessorção do herbicida, um mapa é gerado com as recomendações de aplicação em taxa variada (AHMAD e MAHDI, 2018).

Um estudo de sorção e dessorção do herbicida cyanazine foi realizado em diferentes solos (Tabela 2). A partir deste estudo, a aplicação do herbicida foi recomendada com base na textura do solo e teor de MO. As doses de herbicida foram maiores conforme os teores de argila e MO aumentaram no solo.

Tabela 2. Recomendação de doses de cyanazine (L de i.a* ha^{-1}) de acordo com a textura e teor de matéria orgânica do solo.

Textura do solo	Quantidade de matéria orgânica (%)					
	<1,0	1,0	2,0	3,0	4,0	≥ 5,0
Areia	0,60	0,75	1,25	1,50	1,75	2,00
Franco arenoso	0,75	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
Franca, franco siltoso, silte	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50

Franco argilo arenoso, franco argiloso, franco argilo siltoso	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75
Argilo arenoso, argilo siltoso, argila	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00
Turfa ou solos orgânicos	Não recomendado					

*i.a. = ingrediente ativo. Fonte: Mohammadzamani et al. (2009).

Assim, para a aplicação de herbicidas em PRE é necessário analisar as características físico-químicas do solo para geração de um mapa de ATV. No estudo de Mohammadzamani et al. (2009), os autores observaram que o uso de ATV em PRE reduz a aplicação total de herbicida em 13%. Além da economia de herbicida, deve-se considerar que outros benefícios são obtidos, como melhor eficiência no controle de plantas daninhas, o que pode auxiliar no aumento da produtividade, além de reduzir riscos ambientais.

Devido às limitações tecnológicas, ainda não há ATV disponível no mercado para herbicidas em PRE baseados em sensores que captam, processam os dados e aplicam o herbicida sem a necessidade de geração de mapas. Um dos grandes desafios desse mercado é justamente eliminar essa etapa, tendo em vista os custos de geração dos mapas.

Elaboração de mapas temáticos

Para geração de mapas temáticos é necessário ter pontos georreferenciados, ou seja, pontos com coordenadas espaciais (latitude e longitude), os quais podem ser obtidos antes da coleta do atributo de interesse em campo com auxílio de um SIG (Sistema de Informação Geográfica) ou durante a coleta em campo por meio de sensores de posicionamento, podendo ser GPS (Sistema de Posicionamento Global, do inglês *Global Position System*), DGPS (Sistema de Posicionamento Global Diferencial, do inglês *Differential Global Positioning System*) e RTK (GREGO et al., 2014).

A partir dos pontos georreferenciados com os valores do atributo de interesse, como, por exemplo, teor de MO, altitude, teor de umidade, número de plantas por metro linear, entre outros, é possível iniciar o procedimento para geração do mapa temático. Assim, é necessário estimar os valores dos atributos não coletados de interesse entre os pontos. Para isso, é fundamental aplicar os conceitos da geoestatística antes de selecionar um método de interpolação. A geoestatística é uma ciência que tem por objetivo caracterizar a variável de interesse de forma espacializada, por meio do entendimento de sua distribuição e variabilidade espacial (YAMAMOTO e LANDIM, 2015).

O conjunto de dados espaciais é analisado a partir do seu semivariograma com os modelos matemáticos ajustados para posterior aplicação de um método de interpolação. O

semivariograma é uma ferramenta que permite visualizar o comportamento espacial de uma variável em determinada área, sendo que a quantificação desta variável é representada pelo cálculo de sua semivariância (MOLIN et al., 2015).

Para a correta leitura do semivariograma, é necessário atentar-se à leitura de três componentes: alcance (a), efeito pepita (C0) e patamar (C = C0 + C1). O alcance representa a distância limite entre as amostras que apresentam dependência espacial. Ou seja, quanto maior o alcance, maior a homogeneidade do atributo de interesse na área. O efeito pepita representa a variância não explicada pela distância entre os pontos amostrados, sendo que valores elevados de C0 podem originar mapas com maiores erros de estimativa. Situações em que as amostras não tenham dependência espacial são conhecidas como efeito pepita puro, ou seja, os valores de seus atributos amostrados em pontos próximos não são razão da sua distância. O patamar é representado pelo limite máximo da semivariância e calculado pela soma do efeito pepita e variância estrutural (C1). Ou seja, a partir deste ponto, a variação dos pontos pode ser considerada aleatória (MOLIN et al., 2015).

A partir da análise geoestatística, pode-se inferir sobre a dependência espacial dos pontos amostrados e selecionar o tipo de interpolador. Os conjuntos de dados que apresentam dependência espacial podem ser interpolados pelo método da krigagem e aqueles ausentes, pelo método do inverso da distância.

A krigagem é um conjunto de técnicas de estimação de superfícies que é modelada a partir da presença de dependência espacial entre as amostras obtidas pela análise de seu semivariograma. A krigagem possui diversas variações, com destaque para a krigagem ordinária, método que não exige análise e tratamento da tendência de dados (MOLIN et al., 2015).

O método de interpolação pelo inverso da distância não considera a análise geoestatística do conjunto de dados, sendo que ele estima os valores não amostrados atribuindo pesos a pontos mais próximos ao ponto amostrado. A atribuição de pesos (ponderador) pode ser selecionada conforme o usuário, gerando variações (MOLIN et al., 2015).

Apesar de existir essa sequência de procedimentos para análise geoestatística dos dados espaciais, não existe um consenso entre a comunidade científica sobre o número mínimo amostral necessário para analisar o semivariograma, assim como o interpolador a ser utilizado.

Em um estudo com atributos de solo, Webster e Martins (1992) afirmaram que para poder realizar uma análise de semivariograma que represente a realidade de forma confiável, é necessário ter ao menos 225 pontos. Além disso, os autores ressaltam que um conjunto de dados com 150 pontos fornecem dados satisfatórios para interpretações e 100 pontos é o número

mínimo exigido para análise de semivariograma. Apesar dos resultados deste estudo, ainda é debatida a questão do número mínimo de pontos amostrais necessário para prosseguir com a análise geoestatística e identificar a dependência amostral, fazendo com que outros autores trabalhem com conjuntos de dados espaciais inferiores a 100 pontos, como os estudos de Cherubin et al. (2014) e Radocaj et al. (2021).

Como forma de exemplificar as aplicações dos métodos de interpolação, existem estudos que comparam, principalmente o uso da krigagem ordinária e inverso da distância. Como exemplo, tem-se, Souza et al. (2016) que analisaram os métodos de interpolação pela krigagem, inverso da distância e inverso da distância ao quadrado, em um conjunto de dados de produtividade para verificar as propriedades estatísticas de cada método. Neste estudo, apesar da alta densidade amostral coletada, a estrutura espacial dos dados de produtividade foi afetada por possíveis erros do sistema sensor utilizado para coleta dos dados. Independentemente disso, como resultado, os autores identificaram que os três métodos apresentaram performance similar, ou seja, não foi possível distinguir o melhor modelo de interpolação, mesmo utilizando dados de alta densidade.

Outro exemplo, é o estudo desenvolvido por Martins et al. (2019) que analisaram a eficiência da interpolação pela krigagem ordinária e inverso da distância em atributos do solo aplicando duas grades (145 e 41 pontos) em uma área de 5,7 ha. Os resultados demonstraram que a performance dos interpoladores variava conforme o atributo, sendo a krigagem ordinária melhor que o inverso da distância para alguns atributos, como por exemplo, a densidade do solo.

Independentemente do método a ser utilizado para interpolar os valores vazios entre os pontos amostrados, nota-se que para amenizar os possíveis erros/incertezas atribuídos aos métodos de interpolação, é fundamental obter o maior número possível de pontos a serem coletados em uma determinada área para que o atributo de interesse seja representado de forma mais próxima da sua realidade. Porém, dependendo do atributo de interesse, a coleta é inviável por questões operacionais e financeiras. Como alternativa, métodos para obter dados em alta densidade em condições de campo estão sendo desenvolvidos, como o estudo desenvolvido por Moral e Serrano (2019), que usou dados de condutividade elétrica na tentativa de correlacionar com os atributos do solo. Nota-se que, estudos sugerem que algumas características do solo (por exemplo, teor de argila) apresentam correlação com a condutividade elétrica aparente do solo, além disso, também se sabe que atributos como o teor de argila apresentam correlação com variáveis de retenção de herbicidas, como por ser visto nos estudos desenvolvidos por Liu et al. (2010) e Mendes et al. (2021).

Ciente de que existem diferentes procedimentos para obter um conjunto de dados espacializados com o atributo de interesse e seus distintos métodos de interpolação, é necessário saber das ferramentas disponíveis para realizar análise geoestatística e a geração dos mapas temáticos. Dentre elas, na análise geoestatística tem-se: programa Vesper 1.6 (MINASNY et al., 2005), extensão do programa ArcGIS (ESRI, 2021a) como "ArcGIS Geostatistical Analyst" (ESRI, 2021b), extensão do programa QGIS (QGIS, 2021) como Smart-MAP (PEREIRA et al., 2021) e PAT (RATCLIFF et al., 2019) e bibliotecas disponíveis, como geoR (RIBEIRO e DIGGLE, 2001) e gstat (PEBESMA, 2014) no ambiente R (R Core Team, 2021). A geração dos mapas temáticos, pode ser realizada a partir do uso de ferramentas de ambientes SIGs, como o QGIS e o ArcGIS ou por meio de programação computacional em linguagem, por exemplo, R ou python.

De forma geral, para a geração de um mapa temático que represente os valores mais próximos da realidade, é necessário obter o maior número possível de pontos amostrados na área de estudo com suas respectivas coordenadas espaciais, aplicar a análise geoestatística com o intuito de identificar possível dependência espacial entre as amostras e, a partir disso, selecionar o melhor método de interpolação.

Além das características das amostras de solo coletadas, a acurácia de um mapa de recomendação de doses depende do herbicida utilizado. Desse modo, é importante conhecer as características físico-químicas dos herbicidas de interesse para aumentar a acurácia da recomendação.

Características gerais e eficiência agronômica do indaziflam

O indaziflam (N-[(1R,2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1RS)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um herbicida para aplicação em pré-emergência, do grupo químico alkylazine (Figura 1). Possui amplo espectro de controle com alta eficiência para gramíneas anuais e diversas espécies de folhas largas (PPDB, 2021). No Brasil, o indaziflam possui registro para uso nas culturas do café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, pinus, banana, caju, coco, dendê, goiaba, maçã, manga e uva (MAPA, 2021).

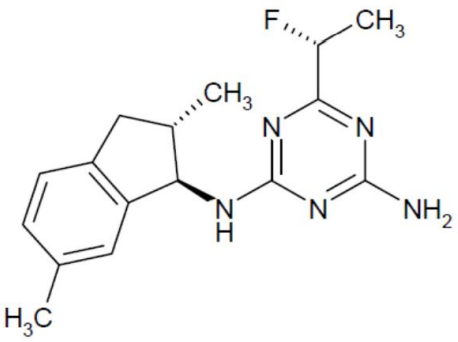


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula de indaziflam. Fonte: PPDB (2021).

O seu mecanismo de ação está relacionado à inibição da biossíntese de celulose, atuando no complexo celulose sintase, que possui diversas enzimas do tipo celulose sintase (CESA). Estas são um grupo de enzimas responsáveis pela etapa de formação e reticulação das microfibrilas de celulose, fazendo com que novas células da parede celular não sejam formadas, causando inchaço nas raízes, paralisação do crescimento, clorose seguida de necrose com posterior morte da planta (BRABHAM et al., 2014). Plantas expostas ao indaziflam exibem sintomas típicos de inibidores da biossíntese de celulose, tais como edema radial e lignificação ectópica. A inibição da produção de celulose ocorre por volta de 1 h após absorção do herbicida e depende diretamente da dose aplicada. Mutantes de Arabidopsis resistentes a outros inibidores da síntese de celulose, como isoxaben e quinoxifen, não apresentam resistência cruzada ao indaziflam, sugerindo um sítio de ação diferente para o indaziflam (BRABHAM et al., 2014).

De acordo com suas propriedades físico-químicas (Tabela 3), o indaziflam pode ser classificado como um herbicida de baixa solubilidade em água, moderadamente móvel e de alta persistência no solo.

Tabela 3. Características da molécula de indaziflam.

Propriedades	Valores
Nome químico (IUPAC)	N-[(1R,2S)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1RS)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Nome comum	Indaziflam
Número CAS	950782-86-2
Fórmula molecular	$C_{16}H_{20}FN_5$
Massa molecular	301,36 g mol^{-1}
Classe	Herbicida
Grupo químico	Alkylazine
Ponto de fusão	183 ºC
Pressão de vapor (PV) a 20 °C	2.5 x 10^{-05} mPa

Constante da lei de Henry à 25 ºC (H)	2,69 x 10^{-06} Pa m^3 mol^{-1}
Solubilidade em água (S_w)	2,8 mg L^{-1} (20°C)
Coeficiente de partição ácido (pK_a)	3,5 (à 25 ºC)
Coeficiente octanol-água (K_{ow})	6,31 x 10^{-2} (pH 7, 20ºC)
Tempo de meia-vida da degradação no solo (DT_{50})	150 dias

Fonte: Adaptado de PPDB (2021).

Diversos estudos demonstram a eficiência de controle do indaziflam em vários cenários. Amim et al. (2014) avaliando o controle de plantas daninhas pelo indaziflam em solos com diferentes propriedades físico-químicas relatam que o herbicida foi eficiente para controlar todas as espécies estudadas (*Rottboellia cochinchinensis, Panicum maximum*, *Digitaria horizontalis*, *Euphorbia heterophylla* e *Ipomoea grandifolia*) em doses a partir de 30 g do i.a. ha^{-1}. Clarck et al. (2020) verificaram eficiência no controle de diversas gramíneas anuais, tais como *Bromus tectorium*, *Bromus arvensis* e *Secale cereale*. Sebastian et al. (2019) ressaltaram o alto potencial do indaziflam para controlar diversas espécies de ciclo anual como *Pascopyrum smithii*, *Bouteloua gracilis*, *Artemisia frigida*, *Sphaeralcea coccinea*, *Elymus lanceolatus*, *Agropyron cristatum*, *Senecio spartioides* e *Astragalus shortianus*. Outros autores como Sebastian et al. (2019), Ramírez et al. (2018) e Amim et al. (2016) corroboram que o indaziflam controla uma grande diversidade de plantas daninhas. Dessa forma, o indaziflam representa uma opção muito eficaz para controle de plantas daninhas em PRE, inclusive no manejo de biótipos resistentes a outros herbicidas como *Euphorbia heterophylla*, *Amaranthus deflexus*, *Amaranthus hybridus*, *Conyza bonariensis*, e *Bidens pilosa* que apresentam resistência ao glyphosate (HEAP, 2021).

Em estudo de Péres-Lópes et al. (2014) sobre a resistência de *Leptochloa virgata* ao glyphosate, identificaram que a aplicação de indaziflam + glufosinate de amônio promoveram 80% de controle dos biótipos resistentes aos 60 dias após aplicação da mistura. McCullough et al (2013) relataram que aplicações simples e sequenciais de indaziflam promovem excelente controle (>80%) de *E. indica* resistente ao grupo dinitroaniline. Em casos de resistência múltipla, o indaziflam pode se tornar uma opção ainda mais importante. Brunharo et al. (2018) relataram que biótipos de *Lolium perene* e *Lolium multiflorum* com resistência múltipla aos herbicidas paraquat, clethodim e glyphosate foram controlados com eficiência pela mistura de indaziflam e flumioxazin por até 150 dias após a aplicação da mistura.

Até o presente momento não existem relatos de biótipos de plantas daninhas resistentes ao indaziflam quando aplicado em PRE. Entretanto, Brosnan et al. (2020) relataram o primeiro

caso de biótipos de *Poa annua* que desenvolveram resistência ao indaziflam quando aplicado em POS inicial (plantas com até 2,5 cm de altura) nos EUA. Este é o primeiro relato de resistência ao indaziflam em qualquer planta. Além disso, os biótipos descritos de *P. annua* apresentaram resistência a diversos outros herbicidas. Até o momento, o mecanismo de resistência múltipla nesses biótipos não foi elucidado (BROSNAN et al., 2020).

Diversos estudos sobre indaziflam remetem diferentes modos de utilização desse herbicida, demonstrando grande flexibilidade e utilidade no manejo de plantas daninhas. Como visto anteriormente, o indaziflam pode ser utilizado também em misturas de tanque com outros herbicidas como glyphosate, imazapic, flumioxazin e glufosinate de amônio proporcionando maior intervalo de aplicação e mantendo o controle prolongado sem interações antagônicas (CLARCK et al., 2020). O indaziflam apresenta grande potencial para ser utilizado também para controle total de vegetação infestante em áreas não agrícolas como ferrovias, subestações de energia, aeroportos, estradas e instalações de petróleo e gás. Nessa modalidade, a mistura em tanque com outros herbicidas como aminocyclopyrachlor e chlorsulfuron proporciona taxas de controle próximas a 100%, além de ser eficiente para manejar biótipos de plantas daninhas resistentes a outros herbicidas (SEBASTIAN et al., 2019).

A integração com outros métodos de manejo potencializa o efeito do indaziflam, conforme relatado por Pala (2020), a associação de indaziflam e controle mecânico promove maior eficiência no controle de plantas daninhas, menor número de plantas m^2 e maior produtividade na cultura da uva, além de ser eficiente no controle das espécies *A. retroflexus*, *Solanum nigrum*, *Echinocloa crus-galli*, *Cynodon dactylon* e *L. rigidum*. Além de controlar as plantas daninhas emergentes, o indaziflam tem potencial de diminuir o banco de sementes do solo. Amin et al. (2016), avaliando o banco de sementes do solo após a aplicação de diferentes herbicidas em PRE durante quatro colheitas de cana-de-açúcar, verificaram que a aplicação de indaziflam nas doses de 100 a 150 g i.a. ha^{-1} promoveu grande redução no banco de sementes e no índice de valor de importância das famílias Poaceae e Asteraceae, além de reduzir o banco de sementes total do solo.

O indaziflam apresenta diversas possibilidades de uso no controle de plantas daninhas. Entretanto, devido a suas propriedades químicas e persistência no solo, seu uso deve ser realizado considerando a influência do solo na sua disponibilidade na solução. Alguns estudos mostraram que o seu comportamento é influenciado pelas características dos solos, como pH e teor de MO (ALONSO et al., 2011; GONÇALVES, 2018). Nesse sentido, estudos visando entender sobre processos de sorção e dessorção em solos tropicais podem fornecer dados para realizar recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental, considerando que outros

fatores podem influenciar diretamente o seu comportamento no solo, e que a sua dose é dependente da interação entre esses fatores (MAPA, 2021) e não somente o teor de argila, como descrito na bula dos produtos. Esses fatores podem interferir na eficiência agronômica do indaziflam, pois alteram sua biodisponibilidade, portanto, é necessário conhecer como ocorrem os processos de sorção e dessorção do indaziflam.

Sorção e dessorção do indaziflam

O processo de sorção e dessorção de pesticidas no solo é o principal fator responsável por regular o destino de pesticidas no ambiente, afetando a degradação microbiológica e química, volatilização e lixiviação (ALISTER et al., 2020). A sorção é dependente das propriedades químicas e físico-químicas do solo (RICE et al., 2004), sendo que o teor de MO, argila e pH do solo são os principais fatores que a influenciam, além do conteúdo e tipo de argila, que podem ser cruciais no processo de sorção (FAST, 2010). A sorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para uma superfície (PRATA e LAVORENTI, 2000). Por outro lado, o retorno à solução do solo ou a liberação da substância sorvida é chamada de dessorção, e resíduo ligado quando permanecem retidas na forma não disponível e quando esse retorna ao solo é o processo de remobilização (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

A sorção do herbicida é dependente da interação das moléculas do produto com o solo, e o processo é influenciado pelo manejo e pelo clima, principalmente temperatura e umidade do solo. Com relação às características físico-químicas do herbicida, Sw, pKa / pKb, K_{ow}, DT50 e, principalmente o K_d determinam o tipo de interação que o herbicida terá com o solo (AHMAD e MAHDI, 2018). A variabilidade na dinâmica de interação das propriedades do solo e herbicida causar uma sorção diferencial, o que, por sua vez, reflete na diferente disponibilidade do herbicida na solução do solo, podendo gerar variação no controle de plantas daninhas (GERSTL, 2000; MOHAMMADZAMANI et al., 2009).

A sorção do indaziflam é positivamente correlacionada ao carbono orgânico (CO) do solo (ALONSO et al., 2011). Ou seja, a sorção do herbicida é maior quando há maior presença de CO no solo. Isso sugere que a mobilidade potencial do indaziflam, baseada apenas em seus coeficientes de sorção, varia de moderada a baixa no solo. A dessorção ocorre de forma histérica, diminuindo ainda mais sua mobilidade potencial para transporte externo. Pode ocorrer aumento significativo da sorção de indaziflam após a aplicação no solo, principalmente até os 14 dias, o que diminui o potencial de mobilidade dessas moléculas no solo e, portanto, a possível contaminação de mananciais subterrâneos (ALONSO et al., 2016). Para pesticidas com

baixa S_w, como o indaziflam, a MO fornece superfícies sorventes importantes no solo porque a fase de partição é impulsionada por interações hidrofóbicas (KEILUWEIT e KLEBER, 2009).

O indaziflam tem alguns metabólitos conhecidos, como por exemplo o indaziflam-triazinediamine (FDAT), indaziflam-triazine-indanone (ITI) e indaziflam-carboxilic acid (ICA). A partir do momento em que a molécula de molécula de indaziflam é quebrada esses metabólitos são liberados no ambiente e podem ter destinos distintos. De acordo com Trigo et al. (2014), a sorção do indaziflam e seus metabólitos é afetada pelas propriedades do solo e depende da estrutura química do metabólito. Os metabólitos sendo mais polares do que produto parental, mostraram menor sorção na ordem: indaziflam > ITI > FDTA > ICA. Alonso et al. (2016), em estudo sobre a sorção dos metabólitos FDTA, ITI e ICA verificaram que todos os metabólitos demonstraram menor sorção em relação ao produto parental. Isso pode ser explicado pela maior polaridade e solubilidade dos metabólitos, resultando em menor sorção. A correção do solo com fontes de CO como os biochars (carvão vegetal) aumenta a sorção do indaziflam e ITI, diminuindo sua mobilidade e potencial de lixiviação. Entretanto, os metabólitos FDTA e ICA não são afetados pela adição de biochar, o que indica que eles podem ter maior potencial de lixiviação no solo (MENDES et al., 2021). Dessa forma, observa-se que apesar do indaziflam ser altamente sorvido pela MO, seus metabólitos são mais polares. Portanto, produtos derivados de um mesmo herbicida podem ter comportamento variado, demonstrando que a composição da molécula é um fator muito importante que interfere na sorção.

Apesar de ser um herbicida com alta afinidade sortiva pela MO, solos com baixos teores de MO não refletem necessariamente em maior biodisponibilidade e eficiência de controle. Amin et al. (2014) relataram que a eficiência de controle do indaziflam pode ser menor em solos com baixos teores de MO e argila e alto teor de areia pois essas condições facilitam o movimento descendente da solução do solo no perfil, o que reduz a biodisponibilidade do herbicida para controle das plantas daninhas. A MO e argila tem papel fundamental para impedir a lixiviação do herbicida. Os autores relataram também que o indaziflam apresenta maior eficiência de controle em solos com teores intermediários de MO e argila quando comparado a solos com altos teores de matéria orgânica e argila, devido a maior disponibilidade em solução ocasionado pela menor quantidade de MO. Dessa forma, solos com altos teores de MO e argila podem demandar doses mais elevadas para alcançar a mesma eficiência de controle Amin et al. (2014).

O manejo de cobertura pode interferir na eficiência de controle do indaziflam. Saha et al. (2019) relataram que a utilização de coberturas orgânicas diminui a eficiência de controle

de herbicidas em PRE, incluindo o indaziflam, e encontraram que a sorção desse produto ocorre fortemente em coberturas orgânicas, como a casca de pinus, palha de pinus e cascas de eucalipto.

De modo geral, o indaziflam por ser um herbicida de baixa S_w e de baixa polaridade depende diretamente da matéria orgânica para ser sorvido. As demais propriedades do solo como pH, argila e capacidade de troca de cátions (CTC), apesar de serem relatadas na literatura como tendo influência na sorção (ALONSO et al., 2015; SCHNEIDER et al., 2015), possuem importância muito menor do que a MO. Dessa forma, a disponibilidade de herbicida na solução do solo pode ser estimada pelo teor de MO em cada solo.

Características gerais e eficiência agronômica do metribuzin

O metribuzin (4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one) é um herbicida aplicado em PRE, seletivo, de ação sistêmica, do grupo químico triazinone (Figura 2). Possui grande espectro de controle para plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas (PPDB, 2021). No Brasil, o metribuzin tem registro para uso nas culturas da batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate, soja e aspargo (MAPA, 2021).

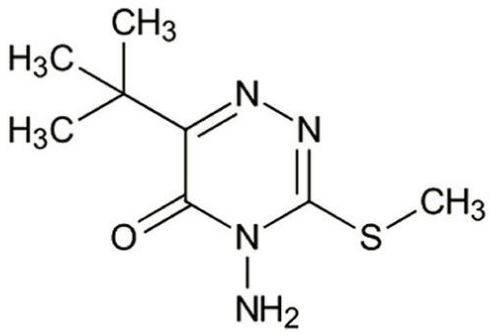


Figura 2. Fórmula estrutural da molécula de metribuzin. Fonte: PPDB (2021).

Seu mecanismo de ação é baseado na inibição do fotossistema II (FSII). Os herbicidas do FSII inibem a rota fotossintética bloqueando o sítio de ligação da plastoquinona-B (Q_b) no complexo de proteínas D1 localizados na membrana dos tilacoides do cloroplasto. A ligação do herbicida na proteína D1 interrompe o sistema de transporte de elétrons da plastoquinona-A (Q_a para Q_b) e também bloqueia a fixação de CO_2, geração de adenosina trifosfato (ATP) e produção de $NADPH_2$ necessária para várias vias bioquímicas como parte do crescimento e desenvolvimento da planta. Como resultado do bloqueio da cadeia de transporte de elétrons, a planta é incapaz de reoxidar a Q_a, gerando clorofila no estado tripleto (^{3}Chl), que forma oxigênio singleto ao reagir com o oxigênio molecular (O_2). Os ácidos graxos insaturados e

lipídios liberam hidrogênio na presença de ^{3}Chl e oxigênio singleto, enquanto formam um radical lipídico, causando a peroxidação lipídica. A peroxidação lipídica faz com que os lipídios na bicamada e outras proteínas sejam oxidados, produzindo espécies reativas de oxigênio (ROS) (ROACH e KRIEGER-LISZKAY, 2014; LAMBREVA et al., 2014; SHERWANI et al., 2015).

De acordo com suas propriedades físico-químicas (Tabela 4), o metribuzin pode ser classificado como um herbicida de alta solubilidade em água, alto potencial de lixiviação e de baixa persistência.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas da molécula de metribuzin.

Propriedades	Valores
Nome químico (IUPAC)	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one
Nome comum	Metribuzin
Número CAS	21087-64-9
Fórmula molecular	$C_8H_{14}N_4OS$
Massa molecular	214,29 g mol^{-1}
Classe	Herbicida
Grupo químico	Triazinone
Ponto de fusão	125,3 ºC
Pressão de vapor (PV) a 20 °C	0,121 mPa
Constante da lei de Henry à 25 ºC (H)	0,25 x 10^{-04} Pa m^3 mol^{-1}
Solubilidade em água (S_w)	10.700 mg L^{-1} (20°C)
Coeficiente de partição ácido (pK_a)	(1) 1,3; (2) 12,8 (à 25 ºC)
Coeficiente octanol-água (K_{ow})	5,62 x 10^{01} (pH 7, 20ºC)
Tempo de meia-vida da degradação no solo (DT_{50})	19 dias

Fonte: PPDB (2021).

Diversos estudos demonstram a eficiência de controle de plantas daninhas com metribuzim, tais como *Amaranthus palmeri* (MEYERS et al, 2017), *Raphanus raphanistrum*, *Capsella bursa-pastoris*, *Sonchus arvensis*, *Agropyron repens* (HERMEZIU et al., 2018), *Ipomoea gradifolia*, *Sida rhombifolia* (GODOY et al., 2007), *Amaranthus deflexus*, *Bidens pilosa*, *Sida glaziovii* (CARVALHO et al, 2010), *Panicum maximum*, *Urochloa decumbens*, *A. deflexus* (PIZZO et al., 2010), *Amaranthus retroflexus*, *Mollugo verticillata*, *Ipomoea hederacea*, *Solanum carolinense*, *Amaranthus viridis*, *Physalis longifolia* (MEYERS e SHANKLE, 2017).

Em estudo sobre a utilização de metribuzin como herbicida base no manejo de plantas daninhas na cultura da batata, Pawlonka et al. (2015) observaram que o metribuzin foi eficiente

para diminuir o número de plantas daninhas infestantes na área ao longo de seis anos e controlou espécies de difícil controle, como *Echinochloa crus-galli*, *Chenopodium album*, *Equisetrum arvense*, *Elymus rapens*, *Anchusa arvensis* e *Plantago major*. Tuti et al. (2014), observaram resultados semelhantes, em que a aplicação sequencial de metribuzin reduziu a população total e a massa seca das plantas daninhas no cultivo de soja. Dessa forma, o metribuzin representa uma opção muito eficaz para controle de plantas daninhas de folhas largas em PRE, além de algumas gramíneas. Além disso, o uso do metribuzin é importante no manejo da resistência a outros herbicidas, principalmente ao glyphosate. A aplicação de metribuzin foi eficiente para controle biótipos de *Conyza canadensis*, *Ambrosia artemisiifolia* e *Lolium perenne* resistentes ao glyphosate (DITSCHUN et al., 2016; SOLTANI et al., 2017; BYKER et al., 2018; BARARPOUR et al., 2020).

O uso do metribuzin também pode ser efetivo para manejar a resistência a outros mecanismos de ação, como o manejo de biótipos resistentes de *Phalaris minor* a inibidores da Acetyl-CoA carboxylase (ACCase) (ABBAS et al., 2017). Radhawa et al. (2018) relataram que a utilização de metribuzin em PRE é eficiente para manejar biótipos de *Arabdopsis thaliana* resistentes aos herbicidas inibidores da Acetolactato Sintase (ALS) na cultura do trigo. Copeland et al. (2019) observaram que a utilização de metribuzin em mistura com paraquat proporcionou controle eficiente de *Amaranthus palmeri*, resistente a herbicidas inibidores da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX). Misturas de metribuzin com isoxaflutole ou mesotrione promovem controle eficiente de biótipos resistentes de *Amaranthus tuberculatus* a herbicidas inibidores da 4-hidroxifenil-piruvato deoxigenase (HPPD) (O'BRIEN et al., 2018). Dessa forma, deve-se utilizar o metribuzin corretamente do ponto de vista técnico, aplicando doses de acordo com a comunidade infestante e capacidade de retenção do herbicida no solo.

Sorção e dessorção do metribuzin

O metribuzin é um herbicida que apresenta baixos coeficientes de sorção, além de ser classificado como um herbicida móvel e com alto potencial de lixiviação no solo (PPBD, 2021). Entretanto, as características físico-químicas do solo influenciam esse processo e podem causar variações nas quantidades sorvidas e disponíveis na solução do solo. Rigi et al. (2015) estudaram o comportamento da sorção de metribuzin em diferentes solos, e indicaram que o teor de CO, teor de argila, CTC e pH tem efeito na sorção do metribuzin no solo. O teor de CO e o pH do solo foram os principais fatores que influenciaram a sorção. A sorção foi positivamente correlacionada com o CO e negativamente correlacionada com pH. A maior parte do metribuzin que é sorvida inicialmente é dessorvida e retorna para a solução do solo,

entretanto, o processo de sorção não é completamente revertido (RIGI et al., 2015). Ao avaliar a sorção do metribuzin em solos argentinos, Daniel et al. (2002) verificaram que apenas o teor de CO apresentou correlação com a sorção do herbicida. Outras propriedades como pH, CTC, argila e silte não foram significativos. Sha'ato et al. (2000), também observaram que a MO apresentou maior influência na sorção. Oukali-Haouchine et al. (2012) relataram que a sorção do metribuzin é diretamente dependente do teor de MO e argila do solo. Cerca de 75% do metribuzin aplicado não foi retido pelo solo e pode ser lixiviado para águas subterrâneas e por meio do índice GUS (do inglês, *Groundwater Ubiquity Score*) estimado (>1,8) observaram alto potencial de lixiviação. Vinther et al. (2008) reportaram que a variação espacial das características do solo, em particular o teor de CO, teve grande influência na sorção do metribuzin no solo com correlação de 98%.

Os metabólitos da degradação do metribuzin podem ter comportamento diferente do produto parental em relação aos processos de sorção e dessorção e podem influenciar no risco de lixiviação do herbicida. Henriksen et al. (2004), avaliando a degradação, sorção e lixiviação do metribuzin e seus metabólitos primários desamino-metribuzin (DA), diketo-metribuzin (DK) e desmino-diketo-metribuzin (DADK), observaram que a sorção nas camadas superficiais do solo seguiu a ordem DA > metribuzin > DK > DADK. Além disso, a sorção nas camadas mais profundas foi muito menor. A degradação também foi afetada com a profundidade do solo, em que a DT50 chegou a ser maior que 1 ano nas camadas profundas, indicando que a MO tem papel fundamental tanto na sorção como na degradação do metribuzin. Resultados semelhantes foram encontrados por Pot et al. (2011), em que o metribuzin exibiu uma maior mobilidade nos horizontes mais profundos e foi detectado maior risco de lixiviação de metribuzin para as águas subterrâneas. A diminuição da sorção e aumento na mobilidade nas camadas mais profundas do solo deve-se a mudanças nas propriedades físico-químicas do solo, como matéria orgânica do solo, biomassa microbiana ou conteúdo de argila que podem alterar fortemente o comportamento dos pesticidas (HENRIKSEN et al., 2004; POT et al., 2011).

O tipo de manejo empregado ao solo pode influenciar diretamente nos processos de sorção do metribuzin. Diversos estudos demonstram que a adição de compostos orgânicos ao solo aumenta a capacidade de sorção do metribuzin. A utilização de resíduos do processamento de óleo de oliva como aditivo orgânico, principalmente quando possui alto grau de umedecimento da matéria orgânica, pode ser uma prática de manejo útil para aumentar a sorção e reduzir o risco de contaminação de lençóis freáticos por metribuzin em solos com baixo teor de MO (LOPÉS-PIÑERO et al., 2013). A utilização de resíduos de destilarias de cana-de-açúcar pode ser utilizada para reduzir a lixiviação de metribuzin em solos franco-arenosos com baixo

teor de MO, reduzindo a lixiviação do metribuzin de 93 para 31% (SINGH, 2008). Cultivos no sistema de plantio direto e o tipo de cobertura podem aumentar a sorção e ser um fator a se considerar para diminuir o potencial de lixiviação do metribuzin (JOHNSON et al., (2001). Diversos compostos derivados de cinzas de material vegetal, como a palha de milho, trigo e soja têm potencial para diminuir a lixiviação do metribuzin (SINGH et al., 2012; CARA et al., 2015), bem como o uso de esterco animal (MAJUMDAR e SINGH, 2007).

O uso de biochar ou bonechar (carvão animal) também é uma excelente alternativa para aumentar a sorção do metribuzin. O teor de CO de diferentes fontes de biochar tem correlação positiva com a sorção do metribuzin, indicando um papel proeminente da fração orgânica desses materiais na sorção do metribuzin (LOFFREDO., 2019). A adição de bonechar de osso bovino aumenta a sorção do metribuzin e diminui sua lixiviação em solos tropicais por meio da alta sorção desses herbicidas, independente da forma de aplicação do bonechar (MENDES et al., 2019). Além disso, o uso de biochar tem potencial de reduzir a mobilidade e fotodegradação do metribuzin e seus metabólitos (HASKIS et al., 2019).

De maneira geral, o comportamento do metribuzin no solo é caracterizado por baixas quantidades de sorção, o que resulta em alta mobilidade e grande potencial de lixiviação. A distribuição espacial das propriedades físico-químicas resulta em sorção diferencial do metribuzin no solo. A MO exerce grande influência na sorção e consequente biodisponibilidade do metribuzin, sendo um fator importante para recomendar doses do herbicida. Práticas de manejo que tenham por objetivo adicionar compostos orgânicos como palhadas, cinzas, estercos, biochar e bonechar aumentam a sorção do metribuzin e reduzem o risco de lixiviação.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Realizar o mapeamento da variabilidade espacial da sorção e dessorção e eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin em solos para o manejo de precisão de plantas daninhas.

Objetivos específicos

- Realizar a amostragem de solo georreferenciada de uma área agrícola;
- Analisar as características físico-químicas das amostras de solo coletadas;
- Avaliar a sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin nos solos amostrados utilizando cromatografia líquida de alta eficiência;

- Correlacionar a sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin com as características físico-químicas do solo;
- Avaliar a eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin com curvas de dose-resposta;
- Determinar a concentração dos herbicidas na solução do solo que reduz 80% do crescimento da planta daninha (GR_{80}) e proporciona 80% de controle (C_{80}) das plantas daninhas;
- Gerar mapas de recomendação de doses baseado nos dados de sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin com as respectivas eficiências de controle.

MATERIAL E MÉTODOS

Local do estudo e coleta das amostras de solo

Amostras de solo foram coletas na Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão (UEPE) do Aeroporto pertencente à Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Viçosa, MG, Brasil). A área amostrada foi de 17,51 ha^{-1} e foi cultivada com cana-de-açúcar e milho, com frequentes manejos de adubação e calagem. A grade amostral para coleta dos dados foi gerada pelo software QGis 3.14.1, cada ponto representa uma área aproximada de 3000 m^2, totalizando 55 pontos amostrais (Figura 3). Após a geração dos pontos georreferenciados, o arquivo em formato GPX foi exportado para um GPS modelo GARMIN-Etrex VISTA HCx. No campo, foi retirado o resíduo orgânico superficial do solo e cada amostra foi coletada utilizando um trado tipo sonda com diâmetro de 5 cm na profundidade de 0-10 cm. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e uma alíquota de cada amostra foram analisadas as características físico-química do solo no Laboratório de Análise de Solos Viçosa LTDA (Viçosa, MG, Brasil). Uma alíquota de 200 g de cada amostra foi armazenada em recipiente à temperatura ambiente plástico individual para posterior análise cromatográfica da sorção e dessorção dos herbicidas. As análises de solo procederam pelo método Mehlich 1 para P, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu; extrator KCl - 1 mol/L para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0 para H+Al; extrator água quente para B; extrator fosfato monocálcico em ácido acético para S; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila).

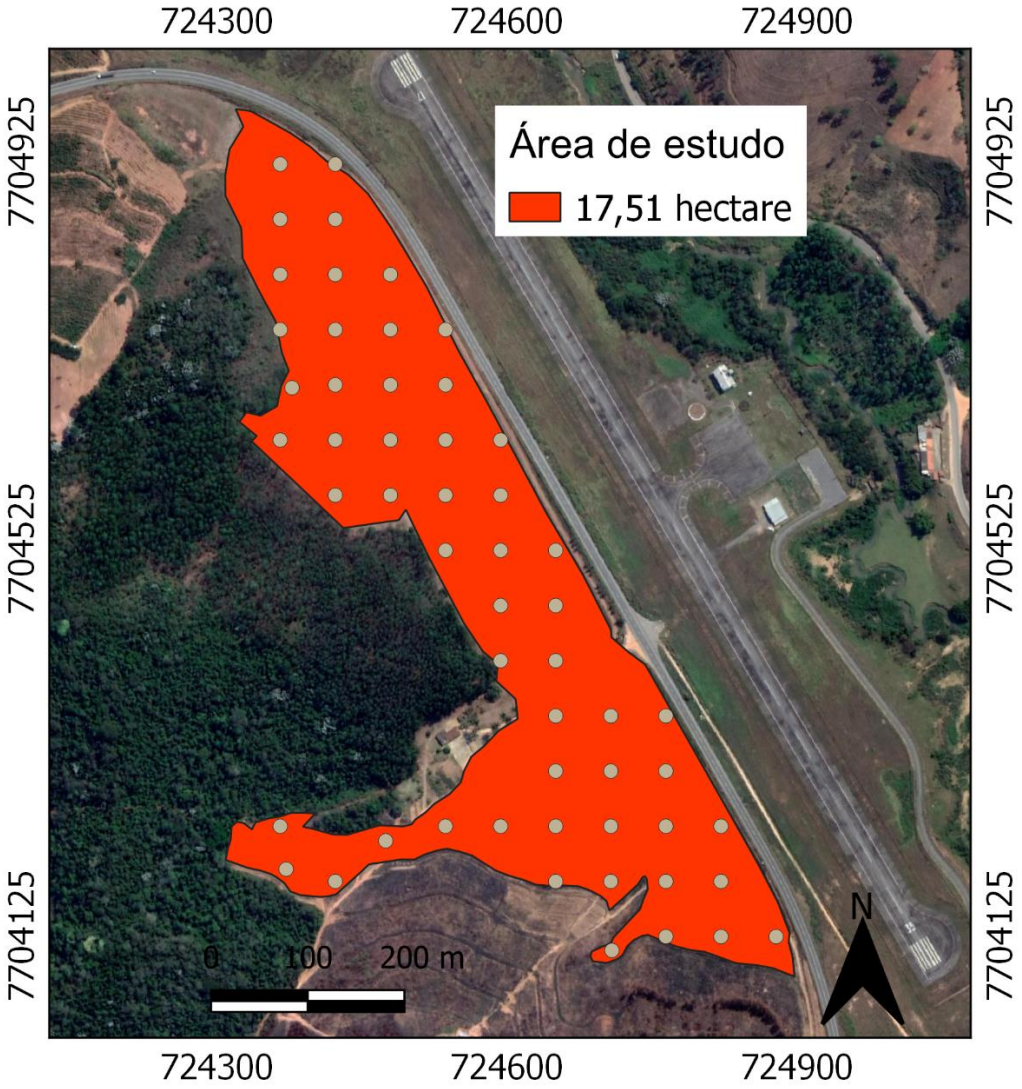


Figura 3. Área experimental representada na cor laranja e grid amostral para coleta de solo representado por pontos cinzas. Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão (UEPE) do Aeroporto pertencente à Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Viçosa, MG, Brasil).

Condições cromatográficas e método de validação

Os estudos de sorção e dessorção foram realizados no laboratório de herbicida no solo da Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Viçosa, MG, Brasil). A quantificação do indaziflam e metribuzin foi realizada utilizando-se um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas para o indaziflam foram otimizadas baseadas em estudo de Ramírez (2018). Em que, o tempo de equilíbrio foi de 12 h, fase móvel composta por acetonitrila: água com 0,01% de ácido fosfórico 50:50 (v v^{-1}), vazão de 1,0 mL min^{-1}, volume injetado de 30 µL, temperatura da coluna em 30°C. Para o metribuzin o tempo de equilíbrio foi

de 24 h (LOPÉZ-PIÑERO et al. 2013; RIGI et al., 2015; LOFFREDO et al., 2019), fase móvel composta por acetonitrila:água com 0,01% de ácido fosfórico 45:55, vazão de 1,0 mL min^{-1}, volume injetado de 30 µL, temperatura da coluna em 30°C.

A solução estoque padrão do indaziflam e do metribuzin foram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} em acetonitrila. Os padrões analíticos utilizados do indaziflam e metribuzin apresentaram 99,5% e >98,0% de pureza química, respectivamente, e foram adquiridos na Sigma Aldrich, Brasil. Uma solução de trabalho contendo o indaziflam e outra com metribuzin na concentração de 100 mg L^{-1} foram preparadas por diluição das soluções estoque com o mesmo solvente. Estas soluções foram armazenadas a -20°C, em freezer (Modelo, Consul Brasil). As soluções para os estudos de sorção foram obtidas pela diluição das soluções de trabalho, em solução de $CaCl_2$ (Vetec Química, Brasil) 0,01 mol L^{-1} preparada em água purificada em sistema Millipore.

A validação do método de quantificação do indaziflam e metribuzin nas amostras de solos foi baseada nos parâmetros de seletividade, linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), seguindo as orientações propostas pelos métodos de validação de estudos químicos da ANVISA (2012) e INMETRO (2011).

A seletividade dos métodos utilizados para quantificação do indaziflam e metribuzin foi verificada pela comparação dos cromatogramas obtidos em solos fortificados e não fortificados com ambos os herbicidas nas doses de 2 e 5 mg L^{-1}, respectivamente.

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela análise de regressão dos dados cromatográficos em função da concentração do herbicida na faixa de 0,1 a 4,0 mg L^{-1} para o indaziflam e 0,1 a 8,0 mg L^{-1} para o metribuzin. As soluções contendo, o indaziflam nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,00; 2,00; 3,00 e 4,0 mg L^{-1} foram preparadas em acetonitrila. As doses de metribuzin utilizadas foram de 0,1; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00 e 8,00 mg L^{-1} também em acetonitrila. Com as áreas obtidas para cada concentração foi construída a curva analítica. A validação do modelo de regressão foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), pela análise dos resíduos e significância dos parâmetros.

Os LD (Equação 1) e de LQ (Equação 2) foram determinados pela razão entre o desvio padrão (s) do branco e a inclinação da curva analítica (a) considerando no mínimo 3,3 e 10 vezes esta razão para cada limite respectivamente (INMETRO, 2016).

$$LD = (3{,}3 * s)/a \quad (1)$$

$$LQ = (10 * s)/a \quad (2)$$

Estudo de sorção e dessorção

Os estudos de sorção e dessorção foram baseados no método *batch equilibrium* (OECD, 2000). Os estudos de sorção foram realizados com a concentração de 2 mg L^{-1} do indaziflam e metribuzin, colocando amostras de 2,0 g do solo em tubos Falcon de 50 mL e em seguida adicionados 10 mL da solução de $CaCl_2$ (0,01 mol L^{-1}) com o respectivo herbicida. As amostras foram agitadas pelo tempo de 12 e 24 h para o indaziflam e o metribuzin, respectivamente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas em centrífuga (modelo KASVI K14-4000, Brasil) a 1800 *g* por 7 min. Posteriormente, uma alíquota de 2,0 mL de cada amostra foi retirada e filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm, e em seguida analisada por CLAE.

O estudo da dessorção foi realizado retirando-se todo o sobrenadante excedente de todos os tubos contendo os solos, após o estudo de sorção, e adicionando a estes 10 mL da nova solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} isenta de herbicida. Os tubos foram novamente agitados no mesmo tempo para re-equilíbrio previamente determinado para o indaziflam e metribuzin e posteriormente centrifugados a 1.800 *g* durante 7 min. Após a centrifugação, uma alíquota de 2,0 mL do sobrenadante foi retirada e filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm e em seguida analisada por CLAE.

Coeficientes aparentes de sorção e dessorção

A concentração do indaziflam e metribuzin sorvida ao solo em mg kg^{-1} foi quantificada pela diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (Cp) em mg L^{-1} e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio em mg L^{-1}, para sorção e dessorção. O ajuste dos dados de sorção e dessorção dos herbicidas foi realizado pelo modelo linear da Equação 3:

$$K_{d-app} = Cs/Ce \quad (3)$$

Em que $K_{d\text{-}app}$ = coeficiente aparente de sorção e dessorção (L Kg^{-1}); Cs = quantidade de herbicida sorvido (mg Kg^{-1}); Ce = concentração do herbicida em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

Foi calculada também a porcentagem sorvida (S%) em cada solo com a Equação 5:

$$S\% = \left(\frac{Ce}{Cp}\right) * 100 \quad (4)$$

A biodisponibilidade após a sorção (BS%) foi calculada pela diferença entre Cp e S%.

Os cálculos das quantidades do indaziflam e metribuzin dessorvidos (D%) foram determinadas pela diferença entre a concentração sorvida do herbicida no solo antes da dessorção, obtida no estudo de sorção, e a concentração obtida na solução em equilíbrio ao final do estudo de dessorção.

A biodisponibilidade após a dessorção (BD%) de cada herbicida foi calculada pela diferença entre o total de herbicida aplicado inicialmente e o percentual sorvido no solo após o estudo de dessorção.

Geração de mapas das propriedades físico-químicas do solo, sorção e dessorção dos herbicidas

A análise geoestatística foi aplicada no conjunto de dados contendo as propriedades físico-químicos do solo e variáveis de sorção e dessorção dos herbicidas usando o programa Vesper 1.6 utilizando o método de krigagem ordinária. Após análise geoestatística e interpolação de dados, mapas foram gerados para cada variável no QGIS 3.14. Para as variáveis que não apresentaram dependência espacial foi aplicado o método determinístico de interpolação por IDW (do inglês: Inverse Distance Weighting) no QGIS 3.14 para geração dos mapas temáticos.

Análise estatística do estudo de sorção e dessorção

Com os valores dos $K_{d\text{-}app}$ da sorção ($K_{d(s)}$) e dessorção ($K_{d(d)}$), porcentagem sorvida (S%) e dessorvida (D%), biodisponibilidade após a sorção (BS%) e dessorção (BD%) foi realizada análise de correlação de Pearson, entre esses parâmetros e as características do solo, considerando todas as amostras de solos. Com intuito de verificar se os coeficientes de correlações foram significativos, foi realizado o teste "t" de Student (p<0,05). Para as análises (correlação e teste "t") foi utilizado o programa estatístico R®, versão 4.0.2 (R CORE TEAM, 2021).

Eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin no controle de plantas daninhas

Dois estudos foram realizados para determinar o nível de injúria causado pelo indaziflam e metribuzin em diferentes doses nas espécies *Amaranthus hybridus* e *Eleusine*

indica. Essas espécies foram escolhidas, pois ambas são controladas por indaziflam e metribuzin, além de serem uma espécie monocotiledônea (*E. indica*) e outra eudicotiledônea (*A. hybridus*) de difícil controle em diversos sistemas agrícolas, possibilitando avaliar a eficiência agronômica dos herbicidas de maneira mais ampla. Os estudos foram realizados em casa-de-vegetação na Universidade Federal de Viçosa (UFV), campus Viçosa. Após a análise de sorção e dessorção de cada herbicida, foi escolhido uma amostra de solo com características intermediárias de dentro do espaço amostral para ser utilizado nos estudos com as espécies vegetais.

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com quatro repetições. O estudo com indaziflam foi em esquema fatorial 7x2+1, em que os tratamentos foram constituídos de oito doses de indaziflam (0; 1; 2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 g i.a. ha^{-1}) e duas espécies de plantas daninhas (*A. hybridus* e *E. indica*). O estudo com o metribuzin foi em esquema fatorial 5x2+1, em que os tratamentos foram constituídos de seis doses de metribuzin (0, 30, 60, 120, 240 e 480 g i.a. ha^{-1}; duas espécies de plantas daninhas (*A. hybridus* e *E. indica*).

Em ambos os experimentos, cada unidade experimental constituiu-se de um vaso com volume de 0,35 L preenchidos com o solo do ponto amostral definido previamente coletado na camada de 0-10 cm. Cada vaso foi semeado com 30 sementes à 2 cm de profundidade da espécie da planta daninha correspondente a cada tratamento.

A aplicação do herbicida foi realizada imediatamente após o semeio com pulverizador costal pressurizado com CO_2, operando à pressão constante de 294.199,56 Pascal, equipado com barra de duas pontas TT 110.02 espaçadas de 50 cm, a uma altura de 50 cm dos vasos e volume de calda de 170 L ha^{-1}. Os vasos foram irrigados diariamente, mantendo-se o solo úmido sempre em condições úmidas.

Aos 7, 14, 21 e 28 dias após aplicação (DAA) dos herbicidas foi avaliado o nível de injúria utilizando-se da escala de notas por meio de avaliação visual, na qual 0% representou nenhuma injúria e 100% a morte das plantas. Aos 28 DAA, a parte aérea das plantas daninhas foi coletada e seca em estufa com circulação forçada de ar (FANEM, modelo 320-SE, São Paulo, Brasil) por 72 h a 65°C, para determinação da massa da matéria seca da parte aérea (MSPA), em balança com precisão de 0,001 g (SHIMADZU, modelo AY220). A MSPA foi corrigida para valores percentuais, considerando a MSPA das plantas que não receberam o herbicida, como 100%.

Os dados foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico usando o software SigmaPlot® (versão 13.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA).

As variáveis de nível de injúria de controle e matéria seca foram ajustadas ao modelo adaptado proposto por Seefeldt et al. (1995), conforme a equação 5.

$$y = a + \frac{b}{[1+\left(\frac{x}{c}\right)^{d}]} \quad (5)$$

Em que: *y* = porcentagem da matéria seca ou nível de injúria; *x* = dose do herbicida; e *a, b, c* e *d* = parâmetros da curva, de modo que *a* é o limite inferior da curva, *b* é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, *c* é o ponto intermediário entre os limites inferior (***a***) e superior (***b***) e *d* é a declividade da curva.

O cálculo da dose do herbicida que proporciona 80% de controle (C_{80}) ou 80% de redução de matéria seca (GR_{80}) das plantas daninhas foi normalizada pelo ajuste da equação de regressão. Para isso, conforme proposto por Carvalho et al. (2005), optou-se pela inversão do modelo log-logístico, deixando-o em função de y. Assim, por meio da equação 6 será possível determinar a C_{80} e GR_{80}, substituindo y pelo valor 80:

$$x = c * \sqrt[d]{\frac{b}{y-a} - 1} \quad (6)$$

Recomendação de doses para o indaziflam e metribuzin

Com os valores de C_{80}, GR_{80} e os valores de biodisponibilidade após a dessorção (BD%) obtidos nos estudos de sorção e dessorção e eficiência de controle, foi possível determinar a concentração de indaziflam e metribuzin na solução do solo (Ce) necessária para controlar as espécies *A. hybridus* e *E. indica*. A dose utilizada da Ce para gerar a recomendação correspondeu a maior dose entre C_{80} e GR_{80} para cada espécie de planta daninha e herbicida.

A partir do valor de Ce de cada herbicida e a BD% de cada ponto na área estudada foram determinadas as doses a serem aplicadas em cada ponto amostrado da área, visando o fornecimento da Ce para controle de cada espécie pelo indaziflam e metribuzin. Os mapas de recomendação foram interpolados a partir do mapa de BD% gerados para cada herbicida na área de estudo com auxílio do programa QGIS 3.14.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação do método cromatográfico

As condições utilizadas nesse estudo foram eficientes para quantificar o indaziflam e metribuzin, por meio da área do pico, simetria do pico e menor tempo de retenção. Nas condições cromatográficas escolhidas foi possível identificar o pico atribuído ao indaziflam em acetonitrila e o tempo de retenção igual a 8,4 min (Figura 4A). A mesma situação ocorreu para o metribuzin, com tempo retenção próximo a 8,2 min (Figura 4B).

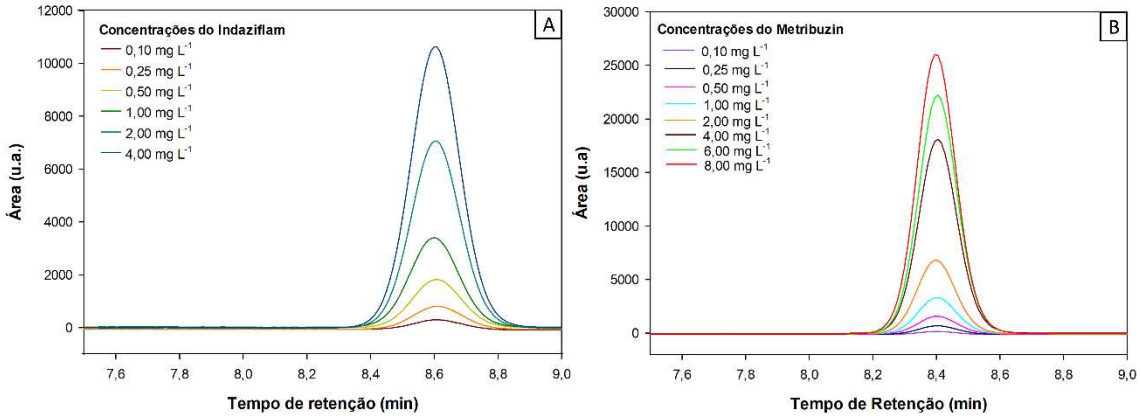


Figura 4. Cromatograma da solução padrão de indaziflam (A) e metribuzin (B), em várias concentrações em acetonitrila nas condições ótimas, pico atribuído aos herbicidas.

A seletividade dos métodos utilizados para quantificação do indaziflam e metribuzin foi verificada pela comparação dos cromatogramas obtidos dos extratos em solos fortificados e não fortificados com o indaziflam (Figura 5A) e metribuzin (Figura 5B). Nestes não foi observada a presença de picos interferentes, mostrando que o método é seletivo para análise de indaziflam no solo estudado. Para o metribuzin também não foram encontrados interferentes nos picos cromatográficos no tempo de retenção do herbicida. Dessa forma, ambos os métodos foram seletivos para os herbicidas estudados.

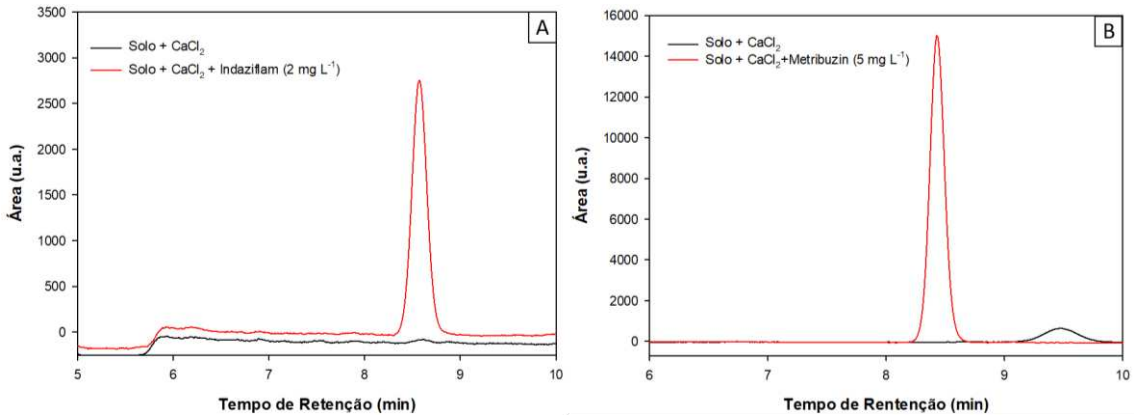


Figura 5. Cromatograma dos extratos de solo fortificados com indaziflam (2 mg L^{-1}) (A) e metribuzin (5 mg L^{-1}) (B).

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela curva analítica preparada em $CaCl_2$ com seis concentrações do padrão do indaziflam na faixa de 0,1 a 4,0 mg L^{-1} (Figura 6A) e oito concentrações do metribuzin 0,1 a 8,0 mg L^{-1} (Figura 6C). Foi obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9996 (Figura 6A) na regressão linear para o indaziflam e 0,9993 (Figura 6C) para o metribuzin. Estes valores estão acima de 0,99 recomendado pela ANVISA (2012) para realização de estudos de resíduos de pesticidas no Brasil. Portanto, os parâmetros das equações das curvas podem ser utilizados para quantificação dos herbicidas. As incertezas do modelo foram avaliadas por regressão e foram plotados os resíduos para o indaziflam (Figura 6B) e metribuzin (Figura 6D), em que um bom ajuste do modelo aos dados foi obtido.

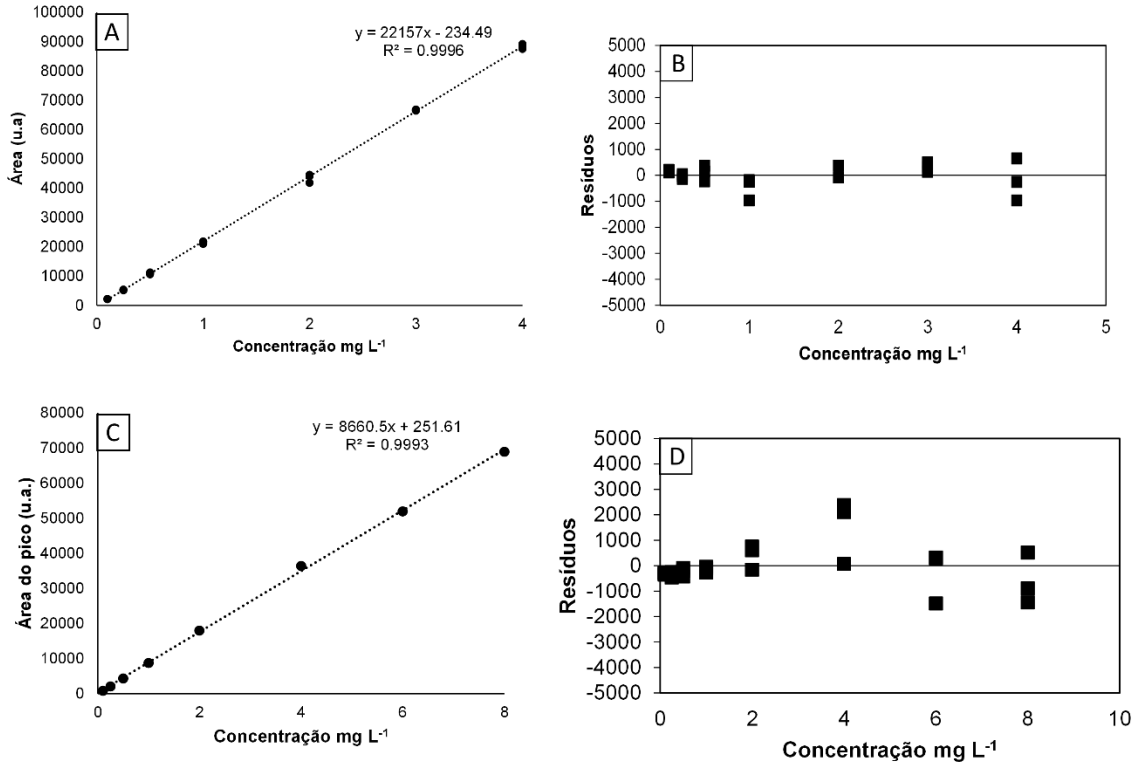


Figura 6. Curva analítica e resíduos do indaziflam (A e B) e metribuzin (C e D) preparada em acetonitrila.

Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados estão presentes na Tabela 5. De acordo com os valores encontrados para LQ, o método é capaz de quantificar a partir 0,01% da concentração de trabalho (2 mg L^{-1}) utilizada para o indaziflam e 0,02% para o metribuzin. Os valores dos LD e LQ encontrados neste estudo para o indaziflam são inferiores aos relatados por Ramíres (2018) que obteve 0,15 e 0,44 mg L^{-1}, respectivamente. Os LD e LQ relatados por Lawrence et al. (1993) para o metribuzin foram inferiores,

correspondendo a 0,19 e 0,45 µg L^{-1}, respectivamente. Entretanto, como tratam-se de metodologias diferentes é normal que ocorram diferenças nos valores de LD e LQ encontrados.

Tabela 5. Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) do indaziflam e metribuzin da curva analítica preparada em acetonitrila.

Herbicida	A	DP	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
Indaziflam	22157	53,40	0,0079	0,0241
Metribuzin	8660,5	42,77	0,0163	0,0494

A = inclinação da curva analítica. DP = desvio padrão.

Interpolação de mapas temáticos

Com o foco em avaliar a correlação entre as características físico-químicas do solo com os parâmetros da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin, foram escolhidos os métodos de interpolação de dados baseados apenas na presença (krigagem ordinária) ou ausência (IDW) de dependência espacial. Os parâmetros do semivariograma (C0 – efeito pepita, C1 – variância estrutural, A1 - alcance) e os parâmetros estatísticos (RMSE e AIC) foram ajustados para se adequar ao melhor modelo de semivariograma (Tabela 6). Para os as características físico-químicas do solo (CTC, matéria orgânica, argila, areia e silte), os modelos de semivariograma esférico e exponencial tiveram melhor ajuste. Tais modelos são os mais utilizados e comumente apresentados na literatura para interpolar atributos do solo (CERRI e MAGALHÃES, 2012; PEDRERA-PARRILLA et al., 2016; SANTOS et al., 2017). Para os parâmetros da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin os modelos gaussiano e exponencial proporcionaram o melhor ajuste do semivariograma. Os valores calculados de alcance (A1) apresentaram grandes variâncias (37,54 – 485,1 m), indicando que houve um alcance ótimo para cada atributo e parâmetro estudado, destacando a variabilidade do solo na área de estudo. Para as demais características do solo (P, K, Ca, Mg, B, Mn, Z, Cu, Fe, Na, Al, pH, H+Al, SB, V% e m%) não foi possível ajustar de forma aceitável os parâmetros do semivariograma, inviabilizando a utilização da krigagem como método interpolador. Nesses casos foi aplicado a interpolação por IDW utilizando o coeficiente de distância igual a 3.

Tabela 6. Parâmetros de semivariograma ajustados e modelo ajustado para as variáveis estudadas.

Variável	Modelo de semivariograma	CO	C1	A1 (m)	RMSE	AIC
Ind D%	Exponencial	0,68	7,871	87,12	0,86	75,37

Ind S%	Exponencial	7,15	36,68	79,39	4,97	159,34
Ind BD%	Esférico	36,62	50,72	252,9	11,16	234,46
Ind $K_{d(d)}$ (L Kg^{-1})	Exponencial	<0,01	70,08	37,54	75,92	315,22
Ind $K_{d(s)}$ (L Kg^{-1})	Exponencial	<0,01	32,04	39,34	5,07	160,21
Ind BS%	Gaussiano	19,44	44,01	343,28	25,73	248,59
Met D%	Gaussiano	2,31	2,768	120,00	3,37	114,56
Met S%	Gaussiano	14,70	18,54	218,72	20,96	187,63
Met $K_{d(d)}$ (L Kg^{-1})	Gaussiano	<0,01	0,39	110,41	0,22	4,97
Met $K_{d(s)}$ (L Kg^{-1})	Gaussiano	<0,01	0,13	66,83	0,14	-11,62
Met BS%	Gaussiano	14,51	14,23	172,64	20,90	187,53
Met BD%	Gaussiano	1,95	17,73	131,55	6,86	143,08
CTC ($cmol_c$ dm^{-3})	Exponencial	<0,01	3,23	50,78	0,67	63,01
MO (%)	Exponencial	<0,01	0,50	52,08	0,35	36,59
Silte (%)	Esférico	2,67	81,70	485,18	7,6	213,24
Areia (%)	Esférico	13,73	207,15	427,89	29,97	289,78
Argila (%)	Esférico	41,44	23,57	281,93	10,07	228,76

CO = efeito pepita, C1 = variância estrutural, A1 = alcance, RMSE = raiz quadrada média do erro, AIC = critério de informação akaike. Ind = indaziflam, Met = metribuzin, BD% = biodisponibilidade da dessorção, S% = porcentagem sorvida, D% = porcentagem dessorvida, BS% = biodisponibilidade da sorção, $K_{d(s)}$ = coeficiente de sorção, $K_{d(s)}$ = coeficiente de dessorção, MO = matéria orgânica, CTC = capacidade de troca catiônica.

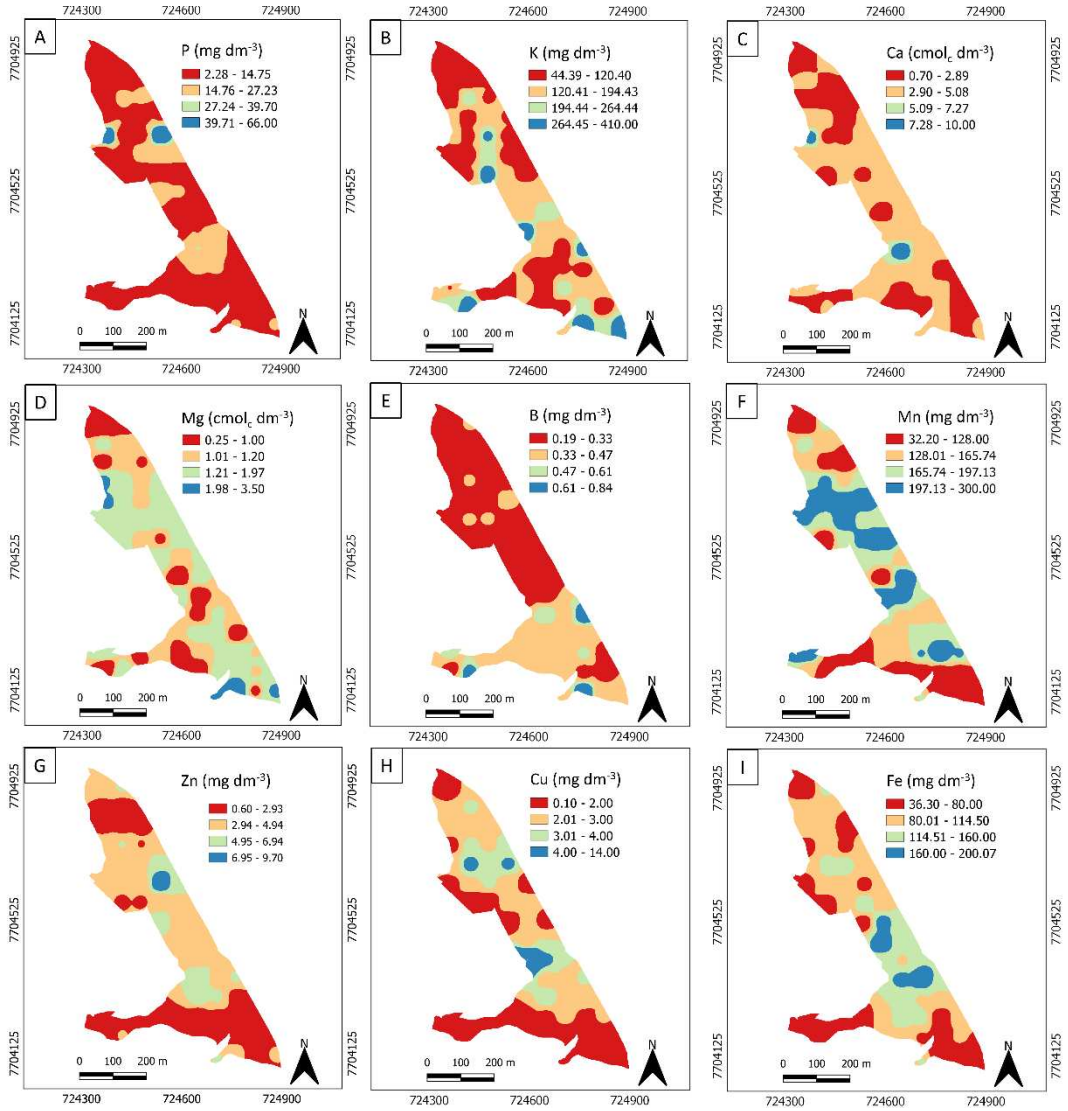
Mapas temáticos das características- físico-químicos do solo

Todos as características físico-químicas do solo apresentaram elevada variabilidade espacial (Figuras 7 e 8). As características variaram na seguinte proporção para P (2.894 %), K (923 %), Ca (1.424 %), Mg (1.400 %), B (442 %), Mn (931 %), Zn (20.000 %), Cu (14.000 %), Fe (551 %), Na (6.000 %), Al (10.000 %), MO (333 %) CTC (264 %), pH em $CaCl_2$ (148 %), H+Al (1.027 %), SB (1.052 %), V% (606 %), m% (380.000 %), argila (203 %), areia (12,00 – 58,00 %). Diversos fatores influenciam os níveis de heterogeneidade das características do solo na área, como declividade, processos pedogenéticos, tipo de solo e o histórico de manejo da área, onde diversos talhões foram cultivados com milho e cana-de-açúcar e receberam tratos culturais, como calagem para correção de acidez e adubação com macro e micronutrientes, enquanto que outras áreas foram deixadas em pousio.

As informações sobre as características físico-químicas podem ser utilizadas para recomendar doses localizadas de herbicidas aplicados em PRE visando a ATV para manejo de precisão das plantas daninhas. Em estudo sobre a utilização de GNSS para elaboração de mapas

de gerenciamento para ATV em PRE. Mohammadzamani et al. (2009) relataram que com a ATV baseada nas características do solo e estudos de sorção e dessorção foi possível recomendar doses do cyanazine com maior acurácia, aumentar a precisão do manejo de plantas daninhas e reduzir o total de herbicida aplicado em 13%.

Tendo em vista a presença de variabilidade espacial entre as características físico-químicas do solo, destaca-se a necessidade de considerar essas variáveis juntamente com a distribuição espacial da sorção e dessorção dos herbicidas para aumentar a acurácia na recomendação de doses para herbicidas aplicados em PRE.



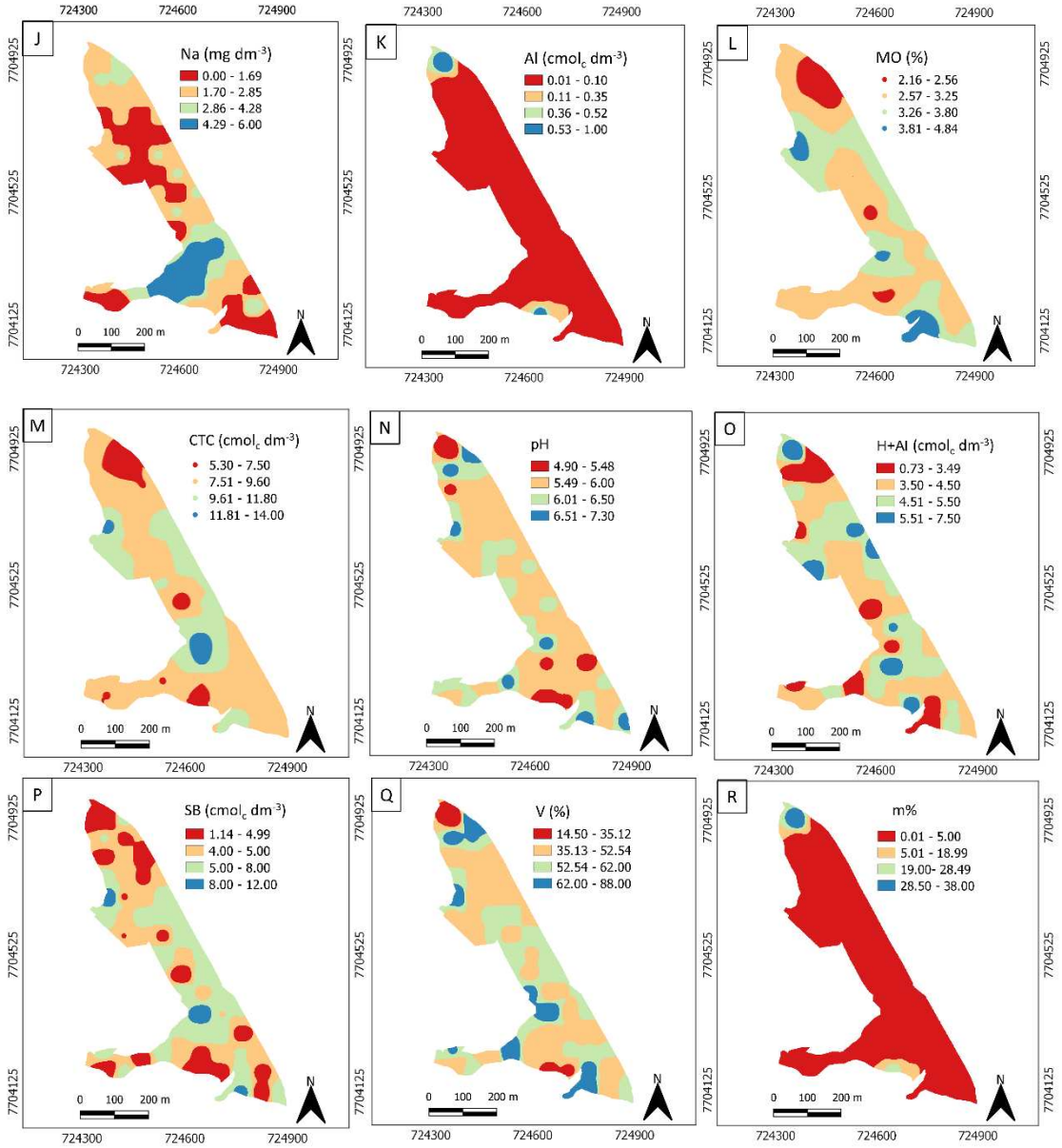


Figura 7. Mapas de distribuição espacial das características químicas nos solos estudados. Viçosa, MG, Brasil.

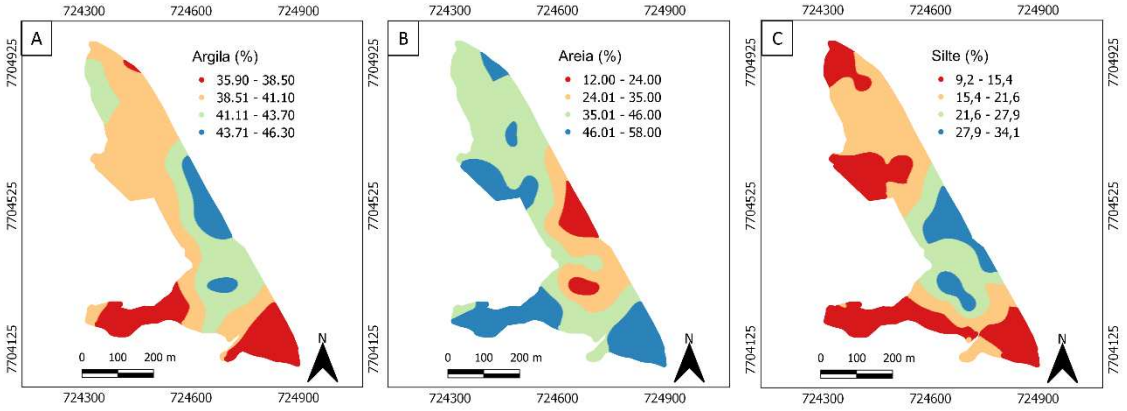


Figura 8. Mapas de distribuição das características físicas nos solos estudados. Viçosa, MG, Brasil.

Mapeamento da variabilidade espacial da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin no solo

Os valores de coeficiente de sorção ($K_{d(s)}$) do indaziflam variaram entre 6,90 a 40,49 L Kg^{-1} (Figura 9A), o que corresponde a uma variação de 586% nos solos estudados. Isso demonstra que a sorção do indaziflam possui variabilidade espacial e pode ser afetada pelas características físico-químicas do solo. Alonso et al. (2011), em estudo sobre a sorção e dessorção do indaziflam em 7 solos no Brasil e dois nos EUA com diferentes características físico-químicas, também encontraram altos valores de sorção para o indaziflam, com $K_{d(s)}$ em intervalos de 4,86 a 27,44 L Kg^{-1}. Os valores de $K_{d(s)}$ do indaziflam também podem variar para faixas menores de 1,38 a 2,55 L Kg^{-1} (MENDES et al., 2021). Portanto, o indaziflam tende a ter um comportamento de $K_{d(s)}$ alto em diferentes condições de solo, mas que pode variar em alguns casos. Os valores de $K_{d(s)}$ encontrados para o metribuzin variaram entre 1,06 a 4,29 L Kg^{-1} (Figura 10A), o que corresponde a uma variação de 404%. Apesar de apresentar alta variabilidade espacial, o $K_{d(s)}$ do metribuzin foi muito menor que o do indaziflam. Isso demonstra que os herbicidas apresentam comportamentos distintos na matriz do solo. De modo geral, o metribuzin apresentou baixa sorção nos solos estudados. Rigi et al. (2015), em estudo sobre o comportamento da sorção e dessorção do metribuzin em 8 tipos de solo no Irã com teores de MO, CTC, pH e textura próximos aos encontrados no presente estudo, observaram baixa sorção do metribuzin na matriz do solo, com valores de $K_{f(s)}$ entre 0,18 a 2,53 L kg^{-1}. O $K_{f(s)}$ é um parâmetro de coeficiente de sorção semelhante ao $K_{d(s)}$, porém o $K_{f(s)}$ considera que a relação entre concentração do herbicida e sorção não é perfeitamente linear . Nesse sentido, o metribuzin apresenta variação na distribuição espacial da sorção, mas ainda assim com um comportamento de baixa sorção em diferentes tipos de solo. O $K_{d(s)}$ é um coeficiente da equação linear que descreve a relação entre a concentração sorvida do herbicida e sua concentração em equilíbrio na solução do solo, mas não se relaciona com a quantidade total aplicada ou porcentagem sorvida. Para fins práticos, é necessário conhecer a porcentagem sorvida do herbicida no solo.

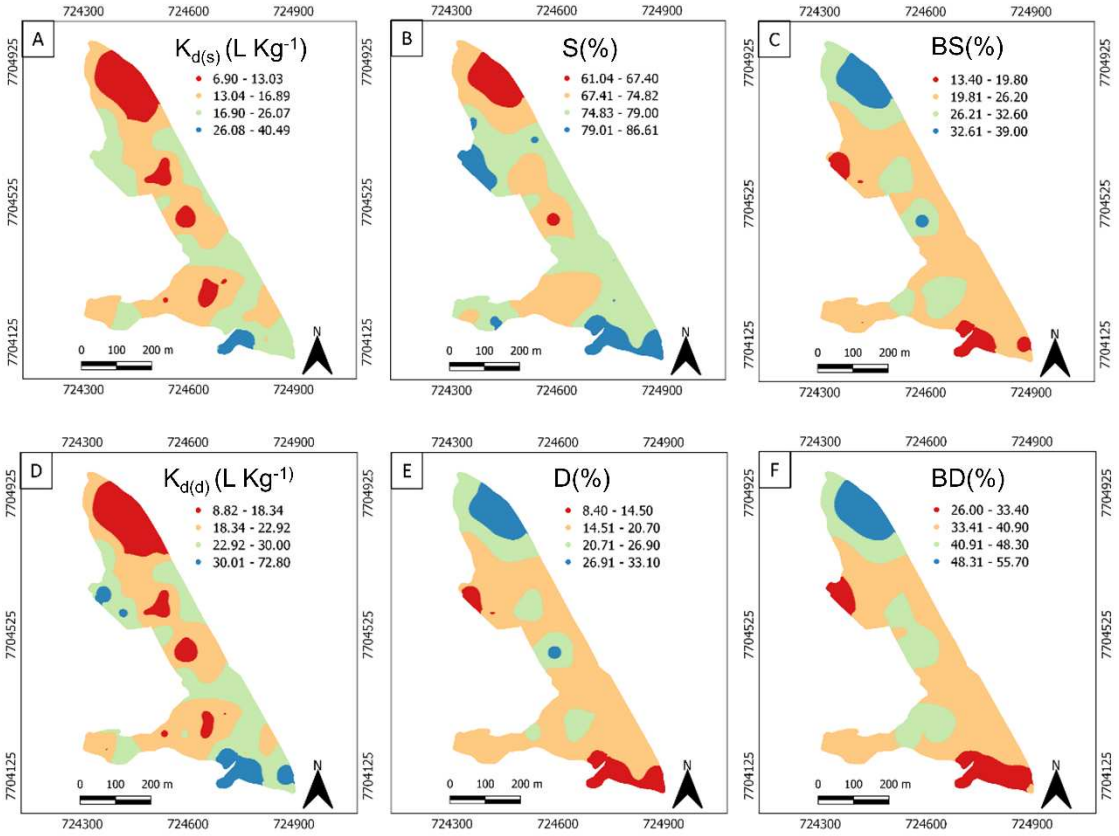


Figura 9. Mapas interpolados dos parâmetros de sorção e dessorção do indaziflam no solo. Viçosa, MG, Brasil. (A) coeficiente de sorção ($K_{d(s)}$, L Kg^{-1}), (B) porcentagem sorvida (S%), (C) biodisponibilidade após a sorção (BS%), (D) coeficiente de dessorção ($K_{d(d)}$, L Kg^{-1}), (E) porcentagem dessorvida (D%) e (F) biodisponibilidade após a dessorção (BD%).

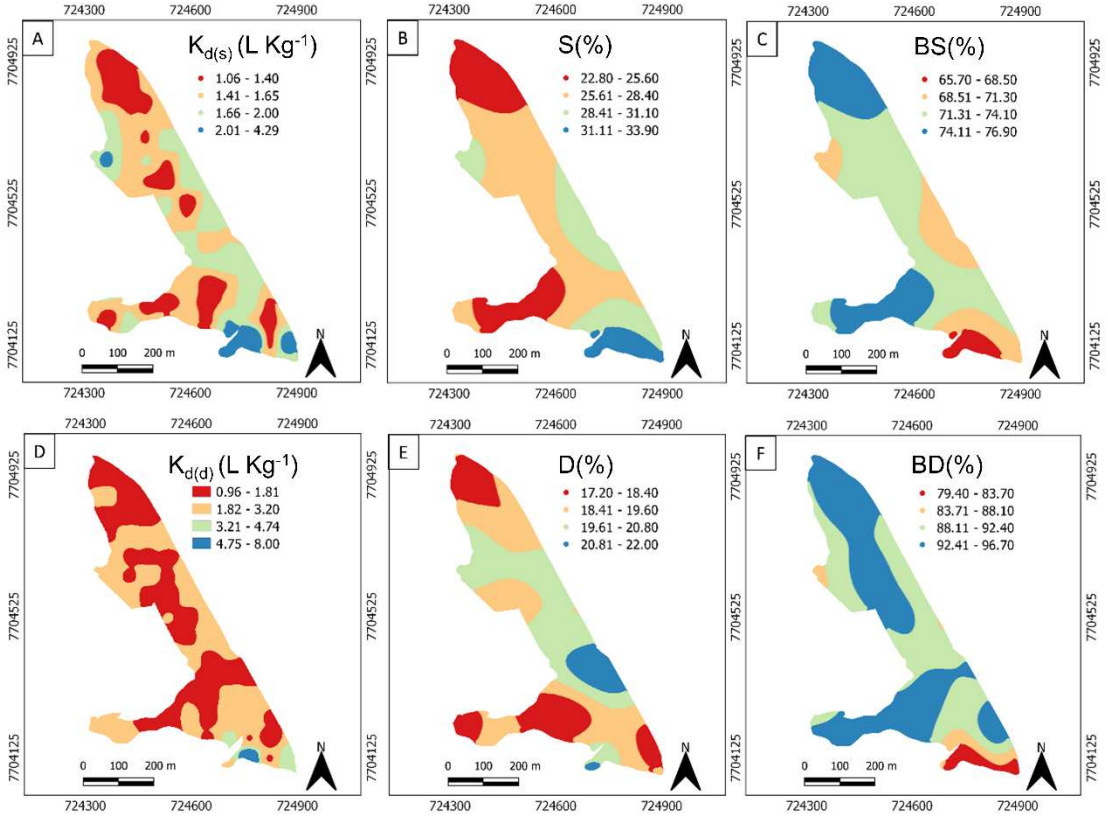


Figura 10. Mapas interpolados dos parâmetros de sorção e dessorção do metribuzin. (A) coeficiente de sorção ($K_{d(s)}$, L Kg^{-1}), (B) porcentagem sorvida (S%), (C) biodisponibilidade após a sorção (BS%), (D) coeficiente de dessorção ($K_{d(d)}$, L Kg^{-1}), (E) porcentagem dessorvida (D%) e (F) biodisponibilidade após a dessorção (BD%).

A porcentagem sorvida (S%) de indaziflam e metribuzin no solo variou de 61,04 a 86,61% (Figura 9B) e 22,80 a 33,90% (Figura 10B), respectivamente. Esses resultados corroboram com os valores de $K_{d(s)}$ encontrados para cada herbicida, em que o indaziflam que apresentou maior $K_{d(s)}$ foi mais sorvido que o metribuzin, que apresentou menor $K_{d(s)}$. Nesse sentido, os herbicidas possuem comportamentos distintos, em que o indaziflam possui alta sorção, enquanto o metribuzin é pouco sorvido. Esses resultados estão próximos aos relatados por Alonso et al. (2016), com valores entre 68 e 91% de sorção para o indaziflam, e Oukali-Haouchine et al. (2012) também relataram que cerca de 25% do metribuzin ficou sorvido no solo. A grande diferença na sorção entre os dois herbicidas pode ser explicada pelas características intrínsecas de cada molécula.

A porcentagem sorvida (S%) é um parâmetro influenciado pelas mesmas características que os valores do $K_{d(s)}$, entretanto a S% evidencia a quantidade da dose inicialmente aplicada que foi retida nos coloides do solo, e não está biodisponível na solução do solo para ser absorvida pelas plantas. Os herbicidas na solução do solo são absorvidos pelas sementes, radículas e parte aérea ainda não emergida à medida em que essas estruturas absorvem água, portanto, a absorção dos herbicidas aplicados em PRE é um processo passivo. Como boa parte dos herbicidas aplicados em PRE fica sorvida aos coloides do solo, condições que favoreçam o movimento do herbicida em direção à solução do solo aumentam a absorção pelas plantas daninhas (HARTZLER, 2021). A maioria dos estudos sobre eficiência de controle de plantas daninhas com herbicidas aplicados em PRE não considera a S% ou BD% na solução do solo, que são fatores essenciais para a eficiência de controle e persistência dos herbicidas aplicados em PRE.

Além da S%, a BS% indica a quantidade de herbicida que está biodisponível para absorção pela planta após o equilíbrio estabelecido no processo de sorção. A biodisponibilidade após a sorção do indaziflam foi menor que a do metribuzin com faixas de 13,40 – 39,00% (Figura 9C) e 65,70 – 76,90% (Figura 10C), respectivamente. A maior BS% do herbicida na solução do solo favorece diretamente a eficiência de controle das plantas daninhas.

Os valores do coeficiente de dessorção ($K_{d(d)}$) do indaziflam variaram de 8,82 a 72,80 L Kg^{-1} e de 8,40 a 33,10% para a porcentagem dessorvida (D%) (Figura 9 D e E). Os valores de $K_{d(d)}$ do metribuzin variaram de 0,96 a 8,00 L Kg^{-1} e de 17,20 a 22,00% para D% (Figura 10 D e E). A diferença entre esses dois parâmetros é que o $K_{d(d)}$ avalia a relação entre quantidade

sorvida e em equilíbrio na solução do solo sem relacionar-se com a concentração de herbicida biodisponível, enquanto a D% quantifica a fração do produto que retorna à solução do solo após o processo de sorção. A dessorção aumenta a concentração do herbicida na solução do solo e, consequentemente, a BD%. Com isso, a eficiência de controle das plantas daninhas pode aumentar devido ao processo de dessorção dos herbicidas.

A biodisponibilidade após a dessorção do indaziflam foi de 26,00 – 55,70% (Figura 9F) e 79,40 – 96,70% para o metribuzin (Figura 10F). A biodisponibilidade após a dessorção representa a quantidade de herbicida biodisponível na solução do solo após os processos de sorção e dessorção. Para a recomendação de ATV esse parâmetro é muito importante, pois permite estimar a quantidade de herbicida que de fato estará biodisponível na solução do solo.

De modo geral, as informações obtidas com o mapeamento da variabilidade espacial da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzim na área estudada são importantes para entender o comportamento da retenção, bem como a BD% dos herbicidas em diferentes condições de características físico-químicas do solo. Essas informações podem ser correlacionadas com as características físico-químicas do solo para identificar qual ou quais atributos influenciam nos processos de sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin.

Correlação entre características físico-químicas do solo e parâmetros da sorção e dessorção dos herbicidas

A matriz de correlação mostra que houve correlação significativa dos parâmetros de sorção e dessorção com diversas características do solo (Figura 11).

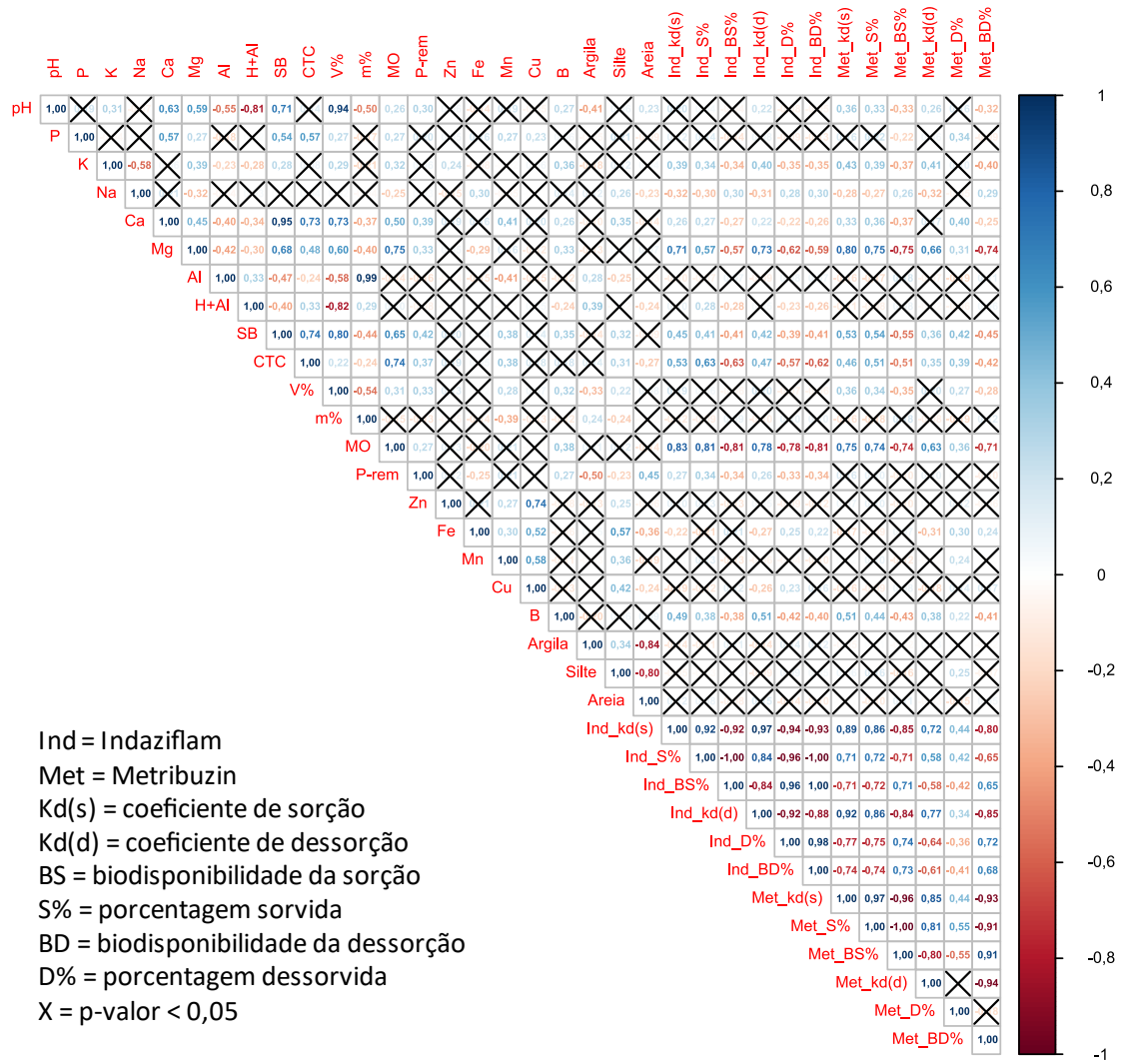


Figura 11. Matriz de correlação linear entre o conteúdo de argila, areia e silte do solo; fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), hidrogênio + alumínio (H+Al), soma de bases (SB), capacidade de troca de catiônica (CTC), saturação por bases (BS), saturação de alumínio (AS), matéria orgânica (MO), fósforo remanescente (P-rem), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), boro (B); e os parâmetros da sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin no solo.

Houve alta correlação da MO com os parâmetros de sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin. As correlações positivas observadas foram para o $K_{d(s)}$ do indaziflam (0,83) e metribuzin (0,75); S% do indaziflam (0,81) e metribuzin (0,74) e $K_{d(d)}$ do indaziflam (0,78) e metribuzin (0,63) (Figura 11). Os parâmetros relacionados à sorção foram positivamente correlacionados com a MO, portanto, o aumento nos teores de MO aumentou a retenção do herbicida na matriz do solo, diminuiu a BD% do produto e possivelmente pode reduzir a eficiência de controle de plantas daninhas.

Os parâmetros relacionados à dessorção e disponibilidade dos herbicidas como BS% do indaziflam (-0,81) e metribuzin (-0,74); D% do indaziflam (-0,78) e metribuzin (0,36); BS% do indaziflam (-0,81) e metribuzin (-0,71) (Figura 11) foram negativamente correlacionados com

a MO. Isso indica que o aumento nos teores de MO reduz, de modo geral, a biodisponibilidade de ambos os herbicidas na solução do solo. Essas correlações podem ser explicadas pela alta capacidade de sorção de moléculas químicas pela MO devido à sua alta superfície específica e à presença de grupos funcionais como carboxilatos, hidroxilas e grupos de amina que podem interagir com os herbicidas e aumentar sua sorção no solo (LI et al., 2017). Após avaliar a sorção e dessorção de herbicidas classificados como ácidos fracos, tais como o indaziflam, em diferentes tipos de solo, Koskinen et al. (2006) também relataram que a sorção é dependente do teor de MO do solo. Em estudo sobre a o efeito de bonechar na eficiência de controle do indaziflam em solos tropicais, Mendes et al. (2021) observaram que o aumento no teor de MO do solo reduz a biodisponibilidade do herbicida e possivelmente a eficiência de controle de plantas daninhas. A sorção do indaziflam na MO pode ser devido ao grupo triazina amida do indaziflam que se liga aos grupos funcionais da MO (ALONSO, 2011). A adição de MO no solo tem capacidade de aumentar a sorção e reduzir sua lixiviação do metribuzin no perfil do solo, tornando o herbicida menos biodisponível (MAJUMDAR e SINGH, 2007). De acordo com Landgraf et al. (1998), as ligações do metribuzin com a MO podem ocorrer por meio dos grupos carboxílicos de ácidos húmicos com o grupamento amina do metribuzin, levando a formação de uma amida.

O teor de Mg também apresentou altas correlações com a sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin. Entretanto, o teor de magnésio não tem propriamente a capacidade de influenciar os parâmetros de sorção e dessorção. Por outro lado, a correlação entre MO e Mg foi alta e, por consequência, acarretou em aumento da correlação entre magnésio e parâmetros de sorção e dessorção de ambos os herbicidas. De acordo com Yan et al. (2015), existem fortes interações entre Mg e MO, em que a ligação do Mg pela MO ocorre na substituição de prótons nos grupos carboxílicos e fenólicos da MO. Nesse sentido, os teores de Mg estão diretamente correlacionados à MO do solo.

Não houve correlação do teor de argila com os parâmetros de sorção e dessorção do indaziflam (Figura 11). Embora o indaziflam seja um ácido fraco (pKa = 3,5) (PPDB, 2021), não houve correlação entre os parâmetros de sorção e dessorção e o pH, exceto para $K_{d(s)}$ da sorção (R = 0,22). A falta de correlação para o indaziflam pode ser devido à faixa de pH entre os solos, que variou de 4,9 a 7,3, níveis de pH nos quais o indaziflam está substancialmente ionizado (> 99% aniônico). Oliveira et al. (1999) sugeriram que a MO de solos de carga variável com alto teor de argila a torna mais acessível para sorção de herbicida em altos níveis de pH devido a mudanças conformacionais, o que por sua vez pode explicar a baixa correlação do pH com os parâmetros de sorção para o indaziflam.

O teor de argila também não obteve correlações significativas com nenhum dos parâmetros relacionados à sorção e dessorção do metribuzin (Figura 11). Em relação ao pH, ocorreram baixas correlações com os parâmetros de sorção e dessorção, exceto para a porcentagem dessorvida, em que não houve correlação. Como o metribuzin é uma base fraca, pode se tornar parcialmente protonado na solução (ou seja, sob condições ácidas) ou nos sítios de troca da superfície das argilas (LIU et al., 2010). Em particular, o pH da superfície dos minerais de argila pode ser menor do que o da solução do solo, assim, a protonação das moléculas de metribuzin na interface água-mineral pode ocorrer em extensões muito maiores do que na solução do solo. Isso aumenta muito a sorção do metribuzin nos minerais, uma vez que as moléculas protonadas podem ser sorvidas nos sítios de troca na superfície das argilas carregadas negativamente por meio de troca catiônica e interações eletrostáticas (CHENG et al. 2021). No campo, as condições que proporcionam aumento da sorção do metribuzin pelas partículas minerais são dificilmente alcançadas, pois em solos com valores de pH baixo, busca-se elevar o valor para a faixa de 5,5 a 6,5, de modo a favorecer o crescimento das culturas. Isso demonstra que as diversas possibilidades de interação proporcionadas pela MO exercem maior influência nos processos de sorção e dessorção dos herbicidas estudados.

A CTC do solo apresentou correlação com os parâmetros de sorção e dessorção para ambos os herbicidas (Figura 11). $K_{d(s)}$ do indaziflam (0,53) e metribuzin (0,46); porcentagem sorvida do indaziflam (0,63) e metribuzin (0,51); biodisponibilidade da sorção (-0,63) e metribuzin (-0,51); $K_{d(d)}$ do indaziflam (0,47) e metribuzin (0,35); porcentagem dessorvida do indaziflam (-0,57) e metribuzin (0,39); biodisponibilidade após a sorção do indaziflam (-0,62) e metribuzin (-0,42). Entretanto, os níveis de correlação encontrados para CTC foram menores que para MO. Isso pode ocorrer, pois a CTC é composta pela soma de cargas presentes na argila e MO. Como a argila não obteve correlação com os parâmetros de sorção, a correlação da CTC torna-se menor que a da MO. Nesse sentido, a utilização da CTC para estimar o comportamento de sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin possui menos acurácia quando comparada com a utilização da MO. Todavia, em situações em que as informações da MO não estejam disponíveis, a CTC pode ser um importante indicador para o comportamento desses herbicidas.

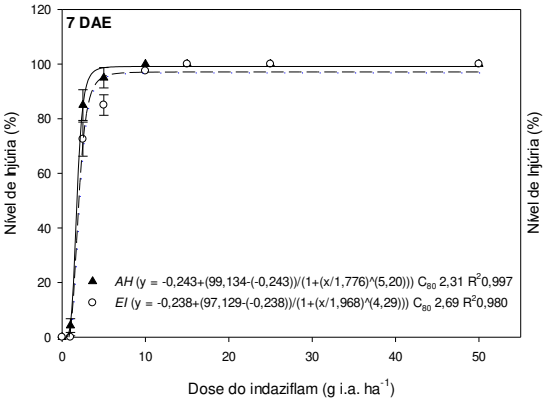
Outras características do solo como K, Na, Ca, SB, Fe e B tiveram correlações significativas, mas em proporções menores que a MO e CTC. Desse modo, apesar de significativa, elas pouco explicam a retenção do indaziflam e metribuzin, não sendo adequadas para predizer o comportamento dos herbicidas.

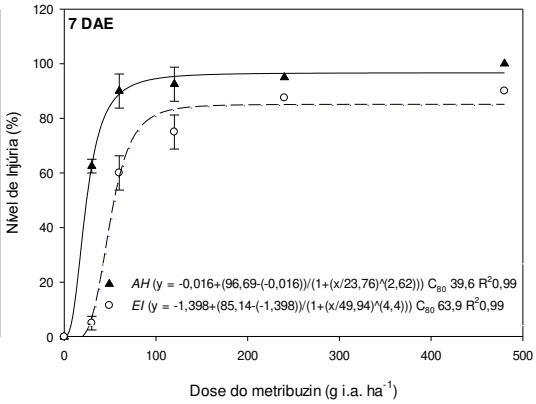
As informações obtidas com a análise de correlação entre características físico-químicas do solo e parâmetros da sorção e dessorção dos herbicidas permitiram identificar a MO como

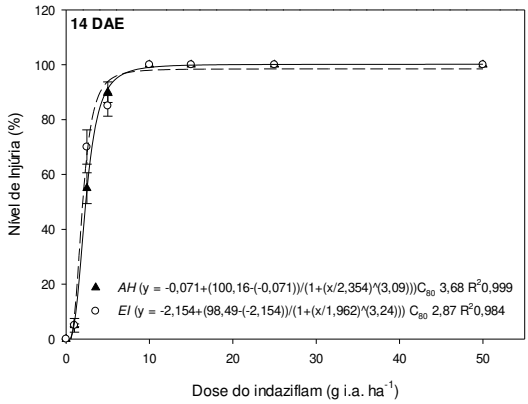
principal fator que influencia na sorção e dessorção do indaziflam e metribuzin. Além disso, outras características como CTC e Mg também apresentaram altas correlações. Essas informações são úteis para predizer o processo de sorção e dessorção dos herbicidas estudados no solo sem a necessidade de complexos e onerosos estudos analíticos de retenção.

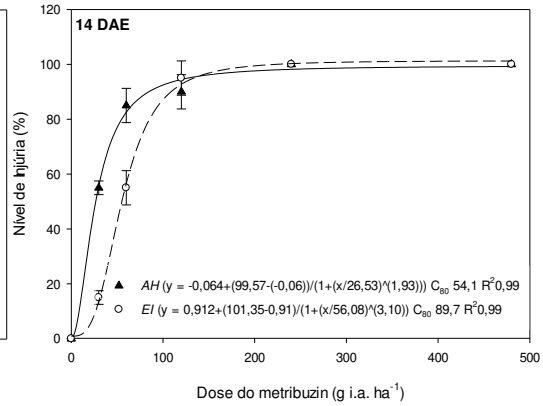
Eficiência agronômica do indaziflam e metribuzin no controle de *Amaranthus hybridus* e *Eleusine indica*

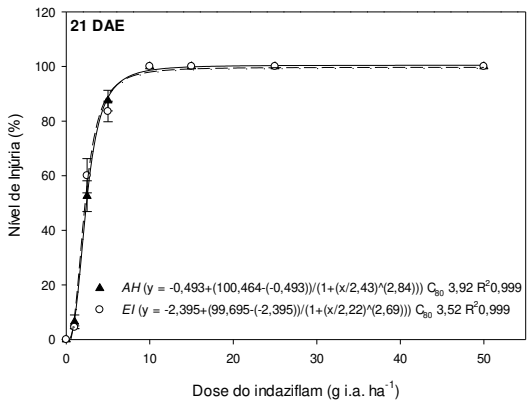
As doses crescentes de indaziflam e metribuzin promoveram aumento nos níveis de injúria de *A. hybridus* e *E. indica* nas quatro épocas de avaliação (Figura 12). Além disso, aos 7, 14, 21 e 28 DAE os níveis de injúria mantiveram-se constantes nas mesmas doses do indaziflam e metribuzin em ambas as espécies. As plantas de *A. hybridus* e *E. indica* apresentaram comportamento semelhante em todas as doses aplicadas e épocas de avaliação para o indaziflam, em que doses de até 2,5 g i.a. ha^{-1} controlaram aproximadamente 50% das plantas daninhas em todas as épocas de avaliação (Figura 12). A espécie *E. indica* necessitou de 60 g i.a. ha^{-1} de metribuzin para alcançar níveis de injúria de 50%. Por outro lado, a espécie *A. hybridus* atingiu 50% de injúria na dose de 30 g i.a. ha^{-1} de metribuzin. Dessa forma, a espécie *A. hybridus* foi mais sensível que *E. indica* ao metribuzin (Figura 12).

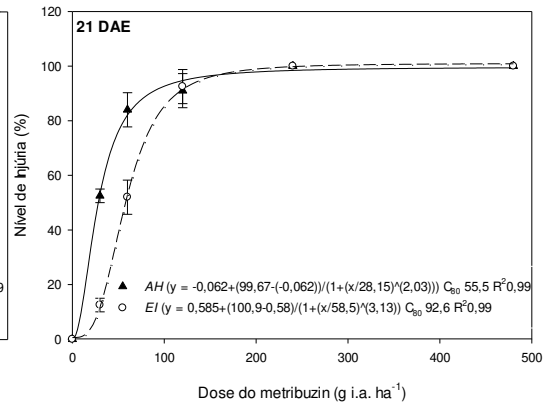

7 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do indaziflam (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,243+(99,134-(-0,243))/(1+(x/1,776)^(5,20))) C80 2,31 R2 0,997
EI (y = -0,238+(97,129-(-0,238))/(1+(x/1,968)^(4,29))) C80 2,69 R2 0,980

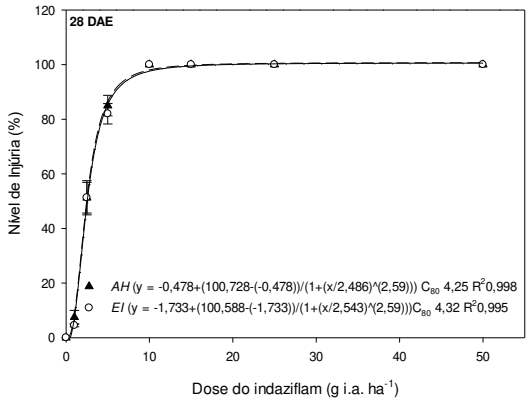

7 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do metribuzin (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,016+(96,69-(-0,016))/(1+(x/23,76)^(2,62))) C80 39,6 R2 0,99
EI (y = -1,398+(85,14-(-1,398))/(1+(x/49,94)^(4,4))) C80 63,9 R2 0,99


14 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do indaziflam (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,071+(100,16-(-0,071))/(1+(x/2,354)^(3,09)))C80 3,68 R2 0,999
EI (y = -2,154+(98,49-(-2,154))/(1+(x/1,962)^(3,24))) C80 2,87 R2 0,984


14 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do metribuzin (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,064+(99,57-(-0,06))/(1+(x/26,53)^(1,93))) C80 54,1 R2 0,99
EI (y = 0,912+(101,35-0,91)/(1+(x/56,08)^(3,10)) C80 89,7 R2 0,99


21 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do indaziflam (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,493+(100,464-(-0,493))/(1+(x/2,43)^(2,84))) C80 3,92 R2 0,999
EI (y = -2,395+(99,695-(-2,395))/(1+(x/2,22)^(2,69))) C80 3,52 R2 0,999


21 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do metribuzin (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,062+(99,67-(-0,062))/(1+(x/28,15)^(2,03))) C80 55,5 R2 0,99
EI (y = 0,585+(100,9-0,58)/(1+(x/58,5)^(3,13)) C80 92,6 R2 0,99


28 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do indaziflam (g i.a. ha-1)
AH (y = -0,478+(100,728-(-0,478))/(1+(x/2,486)^(2,59))) C80 4,25 R2 0,998
EI (y = -1,733+(100,588-(-1,733))/(1+(x/2,543)^(2,59)))C80 4,32 R2 0,995

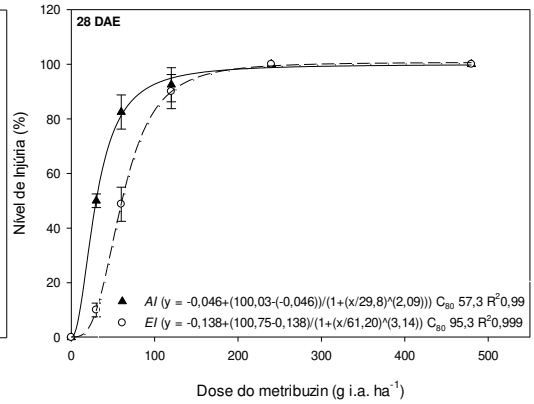

28 DAE
Nível de Injúria (%)
Dose do metribuzin (g i.a. ha-1)
AI (y = -0,046+(100,03-(-0,046))/(1+(x/29,8)^(2,09))) C80 57,3 R2 0,99
EI (y = -0,138+(100,75-0,138)/(1+(x/61,20)^(3,14)) C80 95,3 R2 0,999

Figura 12. Nível de injúria de controle de *Amaranthus hybridus* (*AH*) e *Eleusine indica* (EI) aos 7, 14, 21 e 28 dias após a emergência (DAE) sob diferentes doses de indaziflam (0; 1; 2,5; 10; 15; 25 e 50 g i.a. ha^{-1}) e metribuzin (0; 30; 60; 120; 240; 480 g i.a. ha^{-1}). As barras verticais equivalem ao erro padrão da média (*n*=4).

A espécie *A. hybridus* acumulou mais matéria seca da parte aérea (MSPA) do que a *E. indica* quando não houve aplicação dos herbicidas. A partir da dose de 2,5 g i.a.ha^{-1} de indaziflam houve redução na MSPA para valores próximos a 50% e a dose de 10 g i.a ha^{-1} reduziu a MSPA para 0% nas duas espécies de plantas daninhas (Figura 13). Alguns estudos, como os de Costa et al. (2020), Ramírez (2018), Amin et al. (2014) relataram resultados próximos em que doses de 5 a 50 g i.a ha^{-1} do indaziflam são suficientes para controlar uma grande variedade de plantas daninhas, inclusive o *A. hybridus* e *E. indica*.

As duas espécies tiveram o mesmo comportamento relatado para o nível de injúria com o metribuzin na redução da MSPA. As doses de 30 e 120 g i.a. ha^{-1} reduziram 50 e 100% do acúmulo de MSPA da espécie *A. hybridus*, respectivamente. A espécie *E. indica* necessitou doses de 60 e 240 g i.a. ha^{-1} para reduzir 50 e 100% do acúmulo de MSPA, respectivamente (Figura 13). De acordo com Brosnan et al. (2008), doses de 280 g i.a. ha^{-1} de metribuzin são suficientes para causar 100% de controle em biótipos suscetíveis de *E. indica*, sendo estes resultados próximos aos encontrados no presente estudo. Em estudo sobre a utilização de doses reduzidas de metribuzin para controle de plantas daninhas, Kahramanoğlu e Uygur (2010) relataram que doses de 240 g i.a. ha^{-1} são suficientes para controlar 90% de outra espécie de caruru (*Amaranthus retroflexus*).

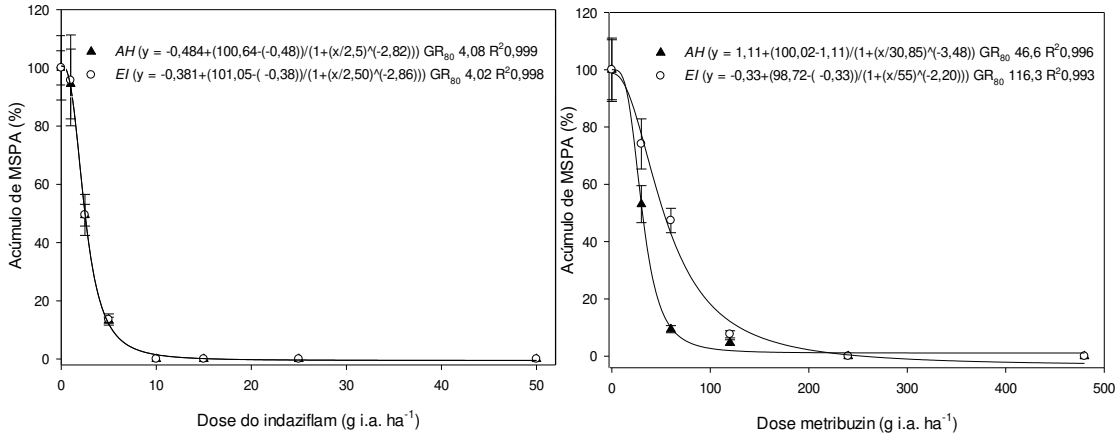


Figura 13. Acúmulo de matéria seca da parte aérea (MSPA) aos 28 dias após a aplicação (DAE) sob diferentes doses de indaziflam (0; 1; 2,5; 10; 15; 25 e 50 g i.a. ha^{-1}) e metribuzin (0; 30; 60; 120; 240; 480 g i.a. ha^{-1}) para *Amaranthus hybridus* (AH) e *Eleusine indica* (*EI*). As barras verticais equivalem ao erro padrão da média (*n*=4).

As doses equivalentes à C_{80} e GR_{80} do indaziflam foram de 4,32 e 4,02 g i.a. ha^{-1}, respectivamente, para a espécie *E. indica,* aos 28 DAE (Figuras 12 e 13, respectivamente). As

doses para C_{80} e GR_{80} no *A. hybridus* também foram de 4,25 e 4,08 g i.a. ha^{-1} de indaziflam, respectivamente. Por outro lado, os valores da C_{80} e GR_{80} do metribuzin foram de 57,31 e 46,68 g i.a. ha^{-1}, respectivamente, para a espécie *A. hybridus*. E os maiores valores da C_{80} e GR_{80} foram encontrados para a espécie *E. indica*, de 95,33 e 116,29 g i.a. ha^{-1} de metribuzin, respectivamente.

De modo geral, o indaziflam demandou doses menores para controlar as duas espécies de plantas daninhas em comparação ao metribuzin. Esse comportamento pode estar relacionado ao mecanismo de ação de cada herbicida, em que os herbicidas que atuam na germinação, como os inibidores da sintese de celulose, tendem a necessitar de doses menores para controlar as plantas daninhas provenientes de sementes quando comparados a inibidores do FSII, já que atuam na planta antes de haver atividade fotossintética e acúmulo de biomassa (BRABHAM et al., 2014; ROACH e KRIEGER-LISZKAY, 2014; LAMBREVA et al., 2014; SEBASTIAN et al., 2017).

Em estudo sobre alternativas para controle de plantas daninhas resistentes ao oxadiazon, McElroy et al. (2017) testaram uma única dose de 30 g i.a. ha^{-1} do indaziflam e observaram que a mesma resultou em 100% de controle da espécie *E. indica*. Em condições de laboratório, doses de até 0,87 g i.a. ha^{-1} são reportadas como eficientes para controle de plantas daninhas eudicotiledôneas e 0,38 g i.a. ha^{-1} para monocotiledôneas (SEBASTIAN et al, 2017). Os resultados disponíveis na literatura científica são próximos aos encontrados neste estudo. A eficiência de controle de *A. hybridus* e *E. indica* em doses reduzidas do indaziflam pode estar relacionado à biologia das sementes das espécies estudadas, em que ambas produzem sementes muito pequenas que ficam geralmente nas camadas mais superficiais do solo. Como o indaziflam é considerado um inibidor da germinação, pequenas doses já são suficientes para controlar plantas daninhas nessas condições (BRABHAM et al., 2014). Entretanto, é um herbicida aplicado em pré-emergência em culturas que demandam período de controle prolongado (em torno de 100 dias ou mais), e sujeito à degradação microbiana no solo e perdas por lixiviação (redistribuição no perfil do solo), portanto a dose demandada passa a ser maior para contornar esses fatores.

O controle satisfatório de plantas daninhas pode ser alcaçado mesmo quando os herbicidas são usados em doses abaixo das recomendações na bula (STECKEL et al., 1990; VITTA et al., 2000; WALKER et al., 2002; AUSKALNIS e KADZYS 2006; BARROS et al., 2007). A maior sucesptibilidade ao metribuzin observada na espécie *A. hybridus* quando comparada com *E. indica,* deve-se a maior eficiência que o metribuzin possui em espécies

eudicotiledôneas em comparação às monocotiledôneas (CARVALHO et al., 2010; ROSSI et al., 2013; HECK et al., 2020).

A partir da C_{80} e GR_{80} calculadas para *A. hybridus* e *E. indica* com os herbicidas indaziflam e metribuzin, juntamente com os dados de biodisponibilidade do solo utilizado para o estudo de sorção e dessorção, foi possível quantificar a concentração na solução do solo (Ce) de cada herbicida necessária para controlar as espécies *A. hybridus* e *E. indica*. A BD% dos herbicidas no ponto amostrado de solo estudado foi de 45,12 e 95,59% para o indaziflam e metribuzin, respectivamente. Quando os valores de BD% foram relacionados com a C_{80} e GR_{80} de *A. hybridus* e *E. indica* notou-se que a Ce de indaziflam necessária para atingir os níveis de controle da C_{80} e GR_{80} foram de 1,91 e 1,84 g i.a. ha^{-1} para *A. hybridus,* respectivamente. A Ce do indaziflam para *E. indica* foi de 1,94 e 1,81 g i.a. ha^{-1} para C_{80} e GR_{80}, respectivamente. A Ce de metribuzin para controle de *A. hybridus* foi de 55,16 e 44,62 g i.a. ha^{-1} para a C_{80} e GR_{80}, respectivamente. A espécie *E. indica* necessitou de 91,12 e 111,16 g i.a. ha^{-1} de metribuzin na Ce para atingir a C_{80} e GR_{80}, respectivamente. A interpolação dos mapas de recomendação de doses foi realizada utilizando o maior valor entre C_{80} e GR_{80} para cada planta daninha e herbicida.

Com as informações da Ce e a BD% foi possível gerar os mapas de doses do indaziflam e metribuzin para toda a área de estudo. As doses do indaziflam variaram de 4,17 a 6,97 g i.a. ha^{-1} para *A. hybridus* (Figura 14), correspondendo a uma variação de 67,14% entre a menor e maior dose aplicada. A espécie *E. indica* necessitou de doses de indaziflam que variaram de 4,24 a 7,08 g i.a. ha^{-1}, o que representa uma variação de 66,98% entre a menor e maior dose aplicada.

Doses de 57,10 a 66,60 g i.a. ha^{-1} de metribuzin foram suficientes para o controle de *A. hybridus* (Figura 14), correspondendo a uma variação de 16,63% entre a menor e maior dose aplicada. A espécie *E. indica* necessitou de doses de metribuzin que variaram de 94,30 a 110,10 g i.a. ha^{-1}, o que representa uma variação de 16,75% entre a menor e maior dose aplicada.

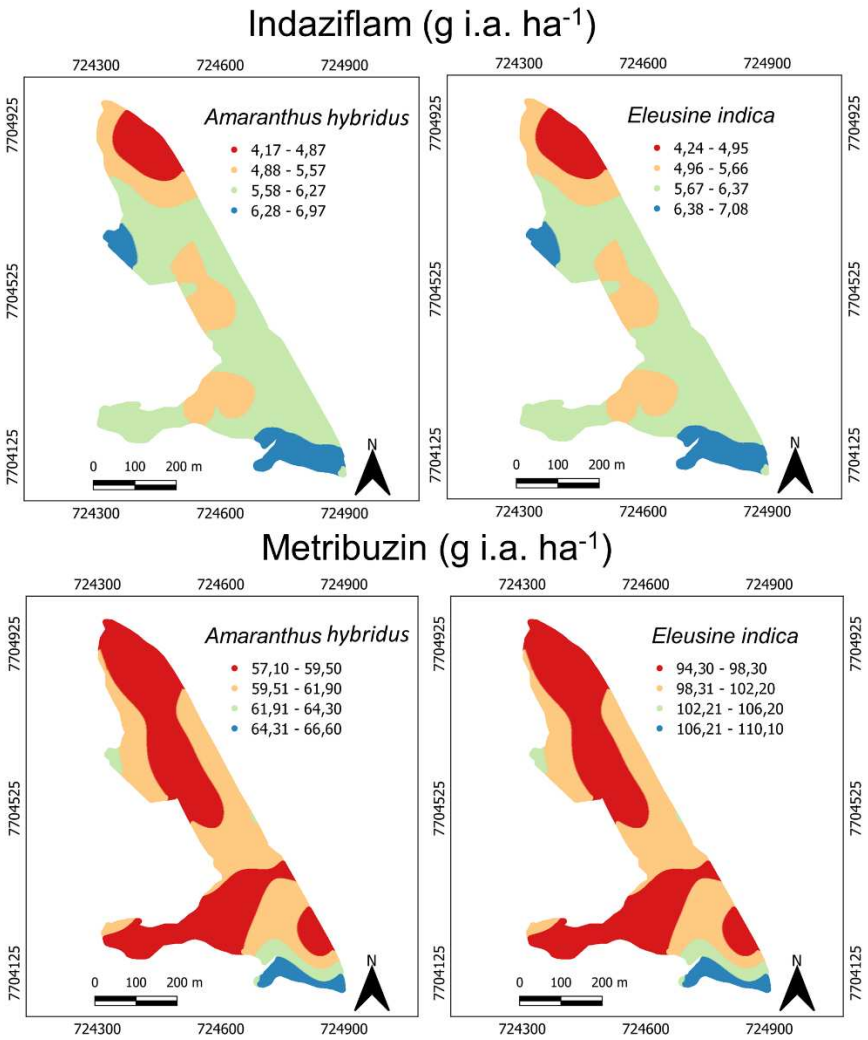


Figura 14. Recomendação de doses (g i.a. ha^{-1}) para controle de *Amaranthus hybridus* e *Eleusine indica* baseado na concentração em equilíbrio na solução (Ce) e biodisponibilidade após a dessorção (BD%) do indaziflam.

As recomendações de diferentes doses de indaziflam para controle de *A. hybridus* e *E. indica* (Figura 14) proporcionaram reduções de 17,56 e 15,70%, respectivamente, do total de herbicida que seria aplicado em relação a maior dose recomendada no estudo. A redução nas doses do metribuzin foram equivalentes a 9,80 e 9,90% para *A. hybridus* e *E. indica*, respectivamente. A maior variação nas doses do indaziflam quando comparado ao metribuzin deve-se à maior capacidade sortiva, aqui reportada, que o indaziflam apresentou quando comparado ao metribuzin. Dessa forma, a distribuição espacial das características físico-químicas do solo teve maior influência na BD% do indaziflam e, consequentemente, nas doses recomendadas para controle das plantas daninhas.

A literatura científica tem poucos estudos para nível de comparação com os resultados obtidos, entretanto, alguns estudos disponíveis possuem semelhanças em alguns aspectos aqui abordados. Koller e Lanini (2005) realizaram o mapeamento da distribuição espacial de plantas daninhas no ano agrícola anterior para elaborar mapas de infestação de plantas daninhas que

serviram de base para ATV de herbicidas em PRE e observaram que a eficiência de controle foi comparável a aplicação da dose uniforme do herbicida com redução na quantidade total de herbicida utilizada em 39%. Entretanto, apesar de considerar a infestação de plantas daninhas, esse estudo não abordou os aspectos relacionados à biodisponibilidade dos herbicidas aplicados em PRE ou realizou testes de eficiência de controle individual nas espécies identificadas, estando estes limitados a recomendações baseadas na bula dos herbicidas. Em estudo sobre a distribuição espacial da sorção e dessorção de hexazinone e tebuthiuron, Mendes et al. (2021) elaboraram mapas de biodisponibilidade dos herbicidas na solução do solo. Entretanto, não houveram testes de eficiência de controle em plantas daninhas. Apesar disso, estes autores ressaltaram que a recomendação de aplicação de herbicidas em PRE, como tebuthiuron e hexazinone, observando as propriedades físico-químicas do solo é uma alternativa para aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas e diminuir o risco de contaminação ambiental. Em estudo que considerou a capacidade de sorção do solo para recomendação de doses de cyanazine para controle de plantas daninhas, Mohammadzamani et al. (2009) observaram que houve a mesma eficiência de controle com redução de 13% da dose total aplicada. Entretanto, os autores não diferenciaram a comunidade de plantas daninhas por espécies. Dessa forma, os aspectos aqui abordados referentes à BD% dos herbicidas e estudos de eficiência de controle da comunidade de plantas daninhas possibilitam um aporte mais amplo das variáveis envolvidas nas recomendações de doses acuradas no manejo de precisão de plantas daninhas. Com o intuito de aumentar a acurácia na recomendação de doses é necessário aumentar o número de espécies de plantas daninhas estudadas para que a recomendação seja mais representativa na comunidade de plantas daninhas.

CONCLUSÕES

O indaziflam foi mais sorvido e menos biodisponível no solo em comparação com o metribuzin nos solos estudados. O coeficiente da sorção ($K_{d(s)}$) do indaziflam variou de 6,90 a 40,49 L Kg^{-1}, enquanto que para o metribuzin a variação foi de 1,06 a 4,29 L Kg^{-1}. A variabilidade espacial das características físico-químicas do solo influenciou a sorção, dessorção e biodisponibilidade do indaziflam e metribuzin. A matéria orgânica foi a característica físico-química do solo que obteve maior correlação com o processo de retenção de ambos os herbicidas. Além da matéria orgânica, a capacidade de troca catiônica, soma de bases, magnésio, cálcio e potássio também tiveram correlação com a retenção dos produtos.

O indaziflam necessitou de doses menores (4,17 a 7,08 g i.a. ha^{-1}) para controlar as espécies *Amaranthus hybridus* e *Eleusine indica* quando comparado ao metribuzin (57,10 a 110,10 g i.a. ha^{-1}). Os valores da concentração em equilíbrio na solução do solo para controle das plantas daninhas e a biodisponibilidade do indaziflam e metribuzin em cada ponto da área de estudo foram eficientes para possibilitar a recomendação de doses com alta acurácia no manejo de precisão de plantas daninhas na pré-emergência.

O presente estudo é um dos primeiros que utilizou a biodisponibilidade após a sorção (BD%) e eficiência de controle para recomendar doses de herbicidas aplicados na pré-emergência. Os resultados encontrados neste estudo fornecem novas informações e possibilidades que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de tecnologias direcionadas à recomendação de doses na aplicação de herbicidas em taxa variada no controle das plantas daninhas em pré-emergência na agricultura moderna.

REFERÊNCIAS

ABBAS, T. et al. Evaluation and management of Acetyl-CoA Carboxylase inhibitor resistant littleseed canarygrass (*Phalaris minor*) in Pakistan. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 11, p. 1613-1622, 2017.

AHMAD, L; MAHDI, S.S. Variable rate technology and variable rate application. In.: AHMAD, L; MAHDI, S. S. **Satellite Farming**. Cham: Springer, p. 67-80, 2018.

ALISTER, C. et al. Humic substances and their relation to pesticide sorption in eight volcanic soils. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020171636, 2020.

ALONSO, D. G. et al. Changes in sorption of indaziflam and three transformation products in soil with aging. **Geoderma**, v. 239, n. 240, p. 250-256, 2015.

ALONSO, D. G. et al. Sorption and desorption of indaziflam degradates in several agricultural soils. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 2, p. 169-176, 2016.

ALONSO, D. G. et al. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.

AMIM, R. T. et al. Banco de sementes do solo após aplicação de herbicidas pré-emergentes durante quatro safras de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 10, p. 1710-1719, 2016.

AMIM, R. T. et al. Controle de plantas daninhas pelo indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas. **Planta Daninha**, v. 32, n. 4, p. 791-800, 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução. RDC Nº 4**. Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Diário Oficial da União, Seção 1: Brasília, DF, Brasil, 2012. p. 40-46.

AUSKALNIS, A.; KADZYS, A. Effect of timing and dosage in herbicide application on weed biomass in spring wheat. **Agronomy Research**, v. 4, p. 133 – 136, 2006.

BARARPOUR, T. et al. Glyphosate-resistant italian ryegrass (*Lolium perenne* L. spp. *multiflorum*) control and seed suppression in Mississippi. **Agronomy**, v. 10, n. 2, p. 162-172, 2020.

BARROS, J. F. C.; BASCH, G.; CARVALHO, M. Effect of reduced doses of a post-emergence herbicide to control grass and broad-leaved weeds in no-till wheat under Mediterranean conditions. **Crop Protection**, v. 26, n. 10, p. 1538–1545, 2007.

BRABHAM, C. et al. Indaziflam herbicidal action: a potent cellulose biosynthesis inhibitor. **Plant Physiology**, v. 166, p. 1177-1185, 2014.

BROSNAN, J. T. et al. A putative prodiamine-resistant annual bluegrass (*Poa annua*) population is controlled by indaziflam. **Weed Science,** v. 62, n. 1, p. 138-144, 2014.

BROSNAN, J. T. et al. Annual bluegrass (Poa annua) resistance to indaziflam applied early-postemergence. **Pest Management Science**. v. 76, p. 2049 – 2057, 2020.

BROSNAN, J. T.; NISHIMOTO, R. K.; DeFRANK, J. Metribuzin-resistant goosegrass (*Eleusine indica*) in bermudagrass turf. **Weed Technology**, v. 22, n. 04, p. 675–678, 2008.

BRUNHARO, C. A. C. G.; HANSON, B. D. Multiple herbicide–resistant italian ryegrass [*Lolium perenne* L. spp. *multiflorum* (Lam.) Husnot] in California perennial crops: characterization, mechanism of resistance, and chemical management. **Weed Science**, v. 66, n. 6, p. 696-701, 2014.

BYKER, H. P. et al. Preplant followed by postemergence herbicide programs and biologically effective rate of metribuzin for control of glyphosate-resistant common ragweed (*Ambrosia artemisiifolia*) in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 98, n. 4, p. 809-814, 2018.

CARA, I. G. et al. Assessment of some straw-derived materials for reducing the leaching potential of metribuzin residues in the soil. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 586-594, 2015.

CARVALHO, S. J. P. et al. Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de fluxos de emergência de plantas daninhas pelo herbicida imazapic. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 535-542, 2005.

CARVALHO, S. T. et al. Controle de dez espécies daninhas em cana-de-açúcar com o herbicida mesotrione em mistura com ametryn e metribuzin. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 585-590, 2010.

CERRI, D. G. P.; MAGALHÃES, P. S. G. Correlation of physical and chemical attributes of soil with sugarcane yield. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 4, p. 613 – 620, 2012.

CHENG, H. et al. Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. **Fundamental Research**, v.1, n. 3, p. 285-295, 2021.

CHERUBIN, M. R. et al. Sampling grids used to characterise the spatial variability of pH, Ca, Mg and V% in Oxisols. **Revista Ciência Agronômica,** v. 45, n. 4, p. 659-672, 2014.

CHIOU, C. T. et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environmental Science Technology**, v. 50, n. 5, p. 502 – 508, 1986.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar.** Piracicaba: ESALQ, 2008. 85 p.

CLARCK, S. C. et al. Evaluating winter annual grass control and native species establishment following applications of indaziflam on rangeland. **Invasive Plant Science and Management**, v. 13, n. 3, p. 199-209, 2020.

COPELAND, J. D.; MONTGOMERY, G. B.; STECKEL, L. E. Evaluation of the time-of-day effect of herbicides applied POST on protoporphyrinogen IX oxidase–resistant and –susceptible Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*). **Weed Technology**, v. 33, n. 5, p. 651-657, 2019.

COSTA, Y. K. S. et al. Herbicide selectivity on macauba seedlings and weed control efficiency. **Industrial Crops and Products**. v. 154, p. 112725, 2020.

DANIEL, P. E. et al. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, v. 12, p. 2567-2572, 2002.

DITSCHUN, S. et al. Control of glyphosate-resistant Canada fleabane [*Conyza canadensis* (L.) Cronq.] with isoxaflutole and metribuzin tank mix. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 96, n. 1, p. 72-80, 2016.

ESRI. **ArcGIS Geostatistical Analyst.** Disponível em: <https://www.esri.com/en-us/arcgis/products/geostatistical-analyst/overview>. Acesso em 05 de março de 2021b.

ESRI. **ArcGIS: Discover your power with ArcGIS.** Disponível em: <https://www.esri.com/en-us/arcgis/about-arcgis/overview>. Acesso em: 09 de março de 2021a.

FAST, B. J. et al. Picloram and aminopyralid sorption to soil and clay minerals. **Weed Science**, v. 58, n. 4, p. 484–489, 2010.

GERSTL, Z. An update on the $K_{(oc)}$ concept in regard to regional scale management. **Crop Protection**, v. 19, n. 810, p. 643-648, 2000.

GODOY, M. C. et al. Efeito da cobertura morta de milheto (*Pennisetum americanum*) sobre a eficácia do herbicida metribuzin no controle de *Ipomoea grandifolia* e *Sida rhombifolia*. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 79-86, 2007.

GREGO, C. R.; OLIVEIRA, R. P.; VIEIRA, S. R. Geoestatística aplicada a agricultura de precisão. *In*: BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. (Orgs.). **Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar**. Brasília, DF: EMBRAPA, p. 74-83, 2014.

GRISSO, R. et al. **Precision farming tools: Variable-rate application**. Virginia: Cooperative Extension, p. 1-16, 2011.

HARTZLER, B. **Absorption of foliar-applied herbicides.** Integrated Crop Management. Iowa State University – Extension and Outreach. Disponível em: https://crops.extension.iastate.edu/encyclopedia/absorption-soil-applied-herbicides. Acesso em: 14 de Abril de 2021.

HASKIS, P. et al. Effect of biochar on the mobility and photodegradation of metribuzin and metabolites in soil–biochar thin-layer chromatography plates. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, n. 4, p. 310-327, 2019.

HEAP, I. **The international herbicide-resistant weed database**. 2021. Disponível em: www.weedscience.org. Acesso em: 20 de fevereiro de 2021

HECK, T. et al. The role of residual herbicides in controlling nutsedge. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 65147 – 65163, 2020.

HENRIKSEN, T.; SVENSMARK, B.; JUHLER, R. K. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 2, p. 619-627, 2004.

HERMEZIU, M. et al. Weeds control in potato crop using different metribuzin doses. **Agriculture**, v. 105, n. 1-2, p. 11-16, 2018.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008.** 2016 Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf. Acesso em: 02/08/2020.

JOHNSON, A. B. Adsorption and degradation of metolachlor and metribuzin in a no-till system under three winter crop covers. **Soil and Sediment Contamination**, v. 10, n. 5, p. 525-537, 2001.

KAHRAMANOĞLU, I.; UYGUR, F. N. The effects of reduced doses and application timing of metribuzin on redroot pigweed (*Amaranthus retroflexus* L.) and wild mustard (*Sinapis arvensis* L.). **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 34, p. 467 – 474, 2010.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatics π-systems. **Environmental Science Technology**, v. 43, n. 10, p. 3421-3429, 2009.

KNEZEVIC, S. C. et al. Critical time for weed removal in glyphosate-resistant soybean as influenced by pre-emergence herbicides. **Weed Technology**, v. 33, n. 3, p. 393-399, 2019.

KOLLER, M.; LANINI, W. T. Site-specific herbicide applications based on weed maps provide effective control. **California Agriculture**, v. 59, n. 3, p. 182-187, 2005.

KOSKINEN, W. C. et al. Sorption–desorption of flucarbazone and propoxycarbazone and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. **Pest Management Science**, v. 62, n. 7, p. 598-602, 2006.

LAMBREVA, M. D. et al. Structure/function/dynamics of photosystem II plastoquinone binding sites. **Current Protein and Peptide Science**, v. 15, n. 4, p. 285-295, 2014.

LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, n. 1-2, p. 155 – 164, 1998.

LAWRENCE, J. R. et al. Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U.S.A.) well water. **Water Research**, v. 27, n. 8, p. 1263–1268, 1993.

LI, F. et al. Reactive mineral removal relative to soil organic matter heterogeneity and implications for organic contaminant sorption. **Environmental Pollution**, n. 227, p. 49 – 56, 2017.

LIMA, A. C.; MENDES, K. F. Variable rate application of herbicides for weed management in pre- and postemergence. In: KONTOGIANNATOS, D.; KOURTI, A.; MENDES, K. F. **Pests, Weeds and Diseases in Agricultural Crop and Animal Husbandry Production**. London, England: IntechOpen, p. 1-25, 2021.

LIU, W. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 462 – 468, 2010.

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

LOFFREDO, R. E. et al. Comparative assessment of metribuzin sorption efficiency of biochar, hydrochar and vermicompost. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 54, n. 8, p. 728-735, 2019.

LOPÉS-PIÑERO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 76-84, 2013.

LU, H. et al. Metribuzin resistance in a wild radish (*Raphanus raphanistrum*) population via both psbA gene mutation and enhanced metabolism. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 67, n. 5, p. 1353−1359, 2020.

MA, H. et al. Metribuzin resistance via enhanced metabolism in a multiple herbicide resistant *Lolium rigidum* population. **Pest Management Science**, v. 76, n. 11, p. 3785-3791, 2020.

MANJUMDAR, K.; SINGH, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 630-637, 2007.

MAPA - Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **AGROFIT**. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 02 de janeiro de 2021.

MARTINS, R. N. et al. Accuracy assessments of stochastic and deterministic interpolation methods in estimating soil attributes spatial variability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis,** v. 50, n. 20, p. 2570-2578, 2019.

McCULLOUGH, P. E.; YU, J.; BARREDA, D. G. Efficacy of preemergence herbicides for controlling a dinitroaniline-resistant goosegrass (*Eleusine indica*) in Georgia. **Weed Technology**, v. 27, n. 4, p. 639-644, 2013.

McELROY, J. S. et al. Identification of goosegrass (*Eleusine indica*) biotypes resistant to preemergence-applied oxadiazon. **Weed Technology**. v. 31, n. 5, p. 675 – 681, 2017.

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

MENDES, K. F. et al. Cow bonechar decreases indaziflam pre-emergence herbicidal activity in tropical soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 56, n. 6, p. 532-539, 2021.

MENDES, K. F. et al. Methodologies to study the behavior of herbicides on plants and the soil using radioisotopes. **Planta Daninha**, v. 35, p. e017154232, 2017.

MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption studies of herbicides in the soil by batch equilibrium and stirred flow methods. In: MENDES, K. F. **Radioisotopes in Weed Research.** Boca Raton: CRC Press, p. 17-61, 2021.

MENDES, K. F. et al. Spatial distribution of sorption and desorption process of ^{14}C-radiolabelled hexazinone and tebuthiuron in tropical soil. **Chemosphere**, v. 2, n. 1, p. e128494, 2021.

MENDES, K. F. et al. Indaziflam sorption–desorption and its three metabolites from biochars- and their raw feedstock-amended agricultural soils using radiometric technique. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, p. e34190026, 2021.

MERMOUD, A. et al. Small-scale spatial variability of atrazine and dinoseb adsorption parameters in an alluvial soil. **Journal of Environmental Quality**. v. 37, n. 5, p. 1929-1936, 2008.

MEYERS, S. L.; JENNINGS, K. N.; MONKS, D. W. Sweetpotato tolerance and palmer amaranth control with metribuzin and oryzalin. **Weed Technology**, v. 31, n. 6, p. 903-907, 2017.

MEYERS, S. L.; SHANKLE, M. W. Effects of metribuzin applied lay-by on weed control and sweetpotato crop response. **Weed Technology**, v. 31, n. 5, p. 689-693, 2017.

MOHAMMADZAMANI, D. M. et al. Variable rate herbicide application using the global positioning system for generating a digital management map. **International Journal of Agriculture and Biology**, v. 11, n. 2, p. 178-182, 2009.

MOLIN, J. P.; AMARAL, L. R.; COLAÇO, A, F. **Agricultura de precisão**. São Paulo: Oficina de Textos, 2015. 223 p.

MORAL, F. J.; SERRANO, J. M. Using low-cost geophysical survey to map soil properties and delineate management zones on grazed permanent pastures. **Precision Agriculture,** v. 20, p. 1000-1014, 2019.

NANDULA, V. K; VENCILL, W. K. Herbicide absorption and translocation in plants using radioisotopes. **Weed Science**, v. 63, n. 1, p. 140-151, 2015.

O'BRIEN, S. R.; DAVIS, A. S.; RIECHERS, D. E. Quantifying resistance to isoxaflutole and mesotrione and investigating their interactions with metribuzin post in waterhemp (*Amaranthus tuberculatus*). **Weed Science**, v. 66, n. 5, p. 586-594, 2018.

OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development. **Adsorption – desorption using a batch equilibrium method.** Paris: OECD, 2000. 44 p. (OECD, 106).

OLIVEIRA JR., R. S. Introdução ao controle químico. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p.125-140, 2011.

OLIVEIRA, R. S. et al. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, v. 47, n. 2, p. 243 – 248, 1999.

OUKALI-HAOUCHINE, O. et al. Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 4107-4115, 2012.

PALA, F. The effect of different weed management on weeds and grape yield in vineyards. **Fresenius Enviromental Bulletin**, v. 29, n. 2, p. 766-772, 2020.

PAWLONKA, Z. et al. Biodiversity of segetal weed community in continuous potato cultivated with metribuzin-based weed control. **Journal of Plant Protection Research**, v. 55, n. 1, p. 52-57, 2015.

PEBESMA, E. J. Multivariable geostatistics in S: the gstat package. **Computers & Geosciences,** v.30, p.683-691, 2004.

PEDRERA-PARRILLA, A. et al. Apparent electrical conductivity measurements in an olive orchard under wet and dry soil conditions: significance for clay and soil water content mapping. **Precision Agriculture**, v. 17, n. 5, p. 531 – 545, 2016.

PEREIRA, G. W. et al. **QGIS Python Plugins Repository: Smart-map.** 2021. Disponível em: https://plugins.qgis.org/plugins/Smart_Map/. Acesso em: 06 de março de 2021.

PÉRES-LÓPES, M. et al. Characterization of glyphosate-resistant tropical sprangletop (*Leptochloa virgata*) and its alternative chemical control in Persian lime orchards in Mexico. **Weed Science**, v. 62, n. 3, p. 441-450, 2014.

PIZZO, I. V. et al. Seletividade e eficácia de controle de plantas daninhas pela associação entre óleo fúsel e herbicidas em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 347-357, 2010.

PLAKAS, K. V. et al. A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes-The role of organic fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1-2, p. 291 – 300, 2006.

POT, V. et al. Metribuzin transport in undisturbed soil cores under controlled water potential conditions: experiments and modelling to evaluate the risk of leaching in a sandy loam soil profile. **Pest Management Science**, v. 67, n. 4, p. 397-407, 2011.

PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Indaziflam/Metribuzin.** Disponível em: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1663.htm#none. Acesso em: 10 de janeiro de 2021.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. **Simpósio Sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo: Aspectos Práticos e Ambientais**. 2002, p. 58-69.

QGIS. Development Team. **QGIS Geographic Information System.** Open Source Geospatial Foundation Project. 2021. Disponível em: <http://qgis.osgeo.org >. Acesso em: 09 de março de 2021.

R Foundation for Statistical Computing. **R: A Language and Environment for Statistical Computing,** version 3.6.0; R Core Team: Vienna, Austria, 2021. Disponível em: <https://rstudio.com/>. Acesso em: 09 de março de 2021.

RADOCAJ, D.; JURISIC, M.; ANTONIC, O. Determination of soil C:N suitability zones for organic farming using an unsupervised classification in eastern Croatia. **Ecological Indicators,** v. 123, p. 107382-107394, 2021.

RAMÍREZ, A. C. L. **Dinâmica do indaziflam em solos condicionados com biocarvão.** 2018. 130 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

RANDHAWA, R. S. et al. Interference and control of ALS-resistant mouse-ear cress (*Arabidopsis thaliana*) in winter wheat. **Weed Technology**, v. 32, n. 6, p. 671-677, 2018.

RATCLIFF, C.; GOBBET, D.; BRAMLEY, R. **PAT - Precision Agriculture Tools.** CSIRO Software Collection, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.25919/5c731a813b91a>. Acesso em: 06 de março de 2021.

RIBEIRO JR., P.J.; DIGGLE, P.J. geoR: A package for geostatistical analysis. **R-NEWS,** v. 1, n. 2, p. 14-18, 2001.

RICE, P. J.; KOSKINEN, W. C.; CARRIZOSA, M, J. Effect of soil properties on the degradation of isoxaflutole and the sorption-desorption of isoxaflutole and its diketonitrile degradate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 25, p. 7621-7627, 2004.

RIGI, M. R.; FARAHBAKHSH, M.; REZAEI, K. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 777-787, 2015.

ROACH, T.; KRIEGER-LISZKAY, A. Regulation of photosynthetic electron transport and photoinhibition. **Current Protein and Peptide Science**, v. 15, n. 4, p. 351-362, 2014.

ROSSI, C.V.S et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccarum officinarum*). **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 223 – 230, 2013.

SAHA, D. Short-term preemergence herbicide adsorption by mulch materials and impacts on Weed Control. **HortTechnology**, v. 29, n. 6, p. 889-897, 2019.

SANTOS, E. O. J. et al. Sampling design of soil physical properties in a conilon coffee field. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, p. e0160426, 2017.

SCHNEIDER, J. G. et al. Indaziflam effect on bermudagrass (*Cynodon dactylon* L. Pers.) shoot growth and root initiation as influenced by soil texture and organic matter. **Crop Science**, v. 55, n. 1, p. 429-436, 2015.

SCHWENGER-ERGER, C., BARZ, W. Decreased rate of degradation of the D1 protein in metribuzin-resistant photoautotrophic *Chenopodium rubrum* cell cultures. **Journal of Plant Physiology**. v. 156, n. 4, p. 458-461, 2000.

SCHWENGER-ERGER, C., BARZ, W.; WEBER, N. Fatty acid alteration of plastidic and extra-plastidic membrane lipids in metribuzin-resistant photoautotrophic *Chenopodium rubrum* cells as compared to wild-type cells. **Zeitschrift Für Naturforschung**. v. 56, n. 11, p. 1047-1056, 2001.

SEBASTIAN, D. J. et al. Indaziflam: a new cellulose-biosynthesis-inhibiting herbicide provides long-term control of invasive winter annual grasses. **Pest Management Science**, v. 73, n. 10, p. 2149–2162, 2017.

SEBASTIAN, D. J. et al. Total vegetation control: a comprehensive summary of herbicides, application timings, and resistance management options. **Weed Technology**, v. 34, n. 2, p. 155-163, 2019.

SEEFELDT, S. S.; JENSEN, J. E.; FUERST, P. Log-logistic analysis of herbicide dose response relationships. **Weed Technology,** v. 9, n. 2, p. 218-227, 1995.

SHA'ATO, R. et al. Kinetics and equilibrium of metribuzin sorption on model soil components. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 80, n. 2, p. 301-307, 2000.

SHERWANI, S. I.; ARIF, I. A.; KHAN, H. A. Modes of action of different classes of herbicides. In: PRICE, A.; KELTON, J.; SARUNAITE, L. **Herbicides, physiology of action, and safety**. London: IntechOpen, p. 165-186, 2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Editora da Universidade Federal de Viçosa, v. 1, p. 58-117, 2007.

SINGH, N. et al. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. **Pest Management Science**, v. 64, n. 10, p. 1057-1062, 2008.

SINGH, N.; RAUNAQ; SINGH, S. B. Effect of fly ash on sorption behavior of metribuzin in agricultural soils. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 47, n. 2, p. 89-98, 2012.

SOLTANI, N. et al. Biologically effective rate of metribuzin for glyphosate resistant Canada fleabane control in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 97, n. 5, p. 771-774, 2017.

SOUZA, E. G. et al. Interpolation type and data computation of crop yield maps is important for precision crop production. **Journal of Plant Nutrition,** v. 39, n. 4, p. 531-538, 2016.

STECKEL, L.; DEFELICE, M.; SIMS, B. Integrating reduced rates of postemergence herbicides and cultivation for broadleaf weed control in soybeans (*Glycine max*). **Weed Science**, v. 38, n. 6, p. 541-545, 1990.

SUSHA, V. S. et al. Impacts of tillage and herbicide mixture on weed interference, agronomic productivity and profitability of a maize – Wheat system in the north-western indo-gangetic plains. **Field Crops Research**, v. 219, p. 180-191, 2018.

TRIGO, C.; KOSKINEN, W. C.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption of indaziflam and is three metabolites in sandy soils. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 49, n. 11, p. 836-843, 2014

TUTI, M. D. et al. Effect of sequential application of metribuzin on selectivity and weed control in soybean. **International Journal of Pest Management**, v. 61, n. 1, p. 17-25, 2015.

VINTHER, F. P. et al. Field-scale variation in microbial activity and soil properties in relation to mineralization and sorption of pesticides in a sandy soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 5, p. 1710-1718, 2008.

VITTA, J. I.; FACCINI, D. E.; NISENSOHN, L. A. Control of *Amaranthus quitensis* in soybean crops in Argentina: an alternative to reduce herbicide use. **Crop Protection**, v. 19, n. 7, p. 511–513, 2000.

WALKER, S. R. et al. Improved management of *Avena ludoviciana* and *Phalaris paradoxa* with more densely sown wheat and less herbicide. **Weed Research**, v. 42, n. 4, p. 257–270, 2002.

WEBSTER, R.; MARTINS, M. A. Sample adequately to estimate variograms of soil properties. **Journal of Soil Science,** v. 43, p. 177-192, 1992.

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos e aplicações.** São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 215 p.

YAN, M. et al. In-situ investigation of interactions between magnesium ion and natural organic matter. **Environmental Science & Technology**. v. 44, n. 14, p. 8323 – 8329, 2015.

ZHAO, N. et al. Greenhouse and field evaluation of isoxaflutole for weed control in maize in China. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. e12690, 2017.